

PROGRAMME DE MESURE & AQ/CQ DE L'OBSERVATOIRE MERA

1. Positionnement stratégique des stations de l'observatoire MERA

Les stations de mesure de l'observatoire MERA sont **réparties géographiquement** sur le **territoire français métropolitain** (Figure 1) de manière à **renseigner la pollution de fond** et la **variabilité spatiale** des polluants atmosphériques concernés. Les 12 stations de mesure actuelles sont **représentatives au niveau national et pour une région donnée**, en ce sens que les masses d'air atteignant la station correspondent aux différents flux météorologiques touchant cette région. Les stations ont été implantées en **milieu rural** sur des sites de **typologies variées** (plaine, forêt, vallon, plateau et montagne) selon des **critères d'implémentation stricts** définis dans le **manuel EMEP** (« *European Monitoring and Evaluation Programme* ») [1] (cf. Section 4) et le guide sur **l'implémentation des stations de mesure LCSQA** (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air) [2]. Afin de s'assurer de la bonne représentativité des stations MERA, un **réexamen** des **caractéristiques environnementales micro-locales** des stations est effectué à minima tous les 5 ans par l'IMT Lille Douai et l'AASQA concernée suivant le **guide LCSQA** [2]. En complément, une **veille** de tout changement pouvant affecter les paramètres mesurés (telles que la végétation, l'urbanisation ...) est réalisée par les AASQA gestionnaires des sites ainsi que l'IMT Lille Douai lors de leurs visites sur site. En outre, la **stratégie de mesure EMEP** [3] prévoit trois qualifications de site en fonction de leur programme de mesure : le **niveau 1** pour les sites de base à mesures obligatoires, le **niveau 2** renseignant davantage de paramètres pour des **problématiques ciblées** (les polluants organiques persistants, les métaux lourds, les gaz à effet de serre, l'eutrophisation, la pollution photo-oxydante, ...) et le **niveau 3** pour les sites à **vocation recherche** ou implantés spécifiquement lors de **campagnes intensives**. Le programme de mesure variable suivant les stations MERA est présenté en Figure 1. Ce programme s'appuie sur la stratégie de mesure EMEP avec une priorisation qui est propre aux problématiques majeures au niveau national.

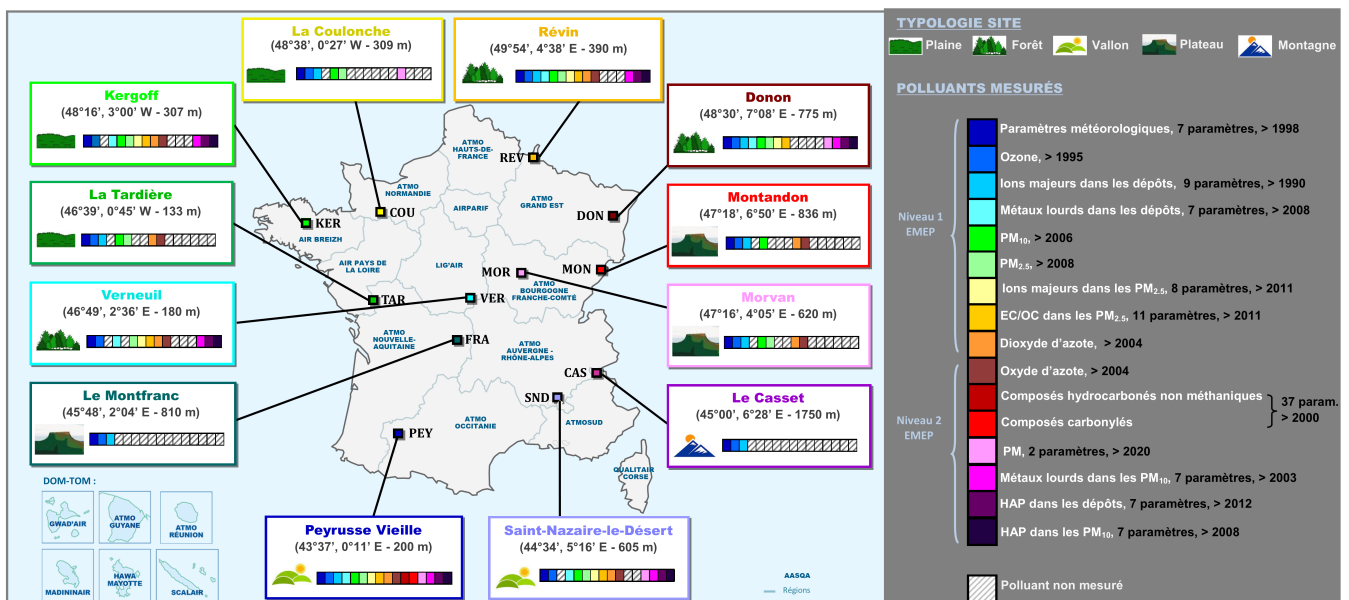


Figure 1 : Typologie des stations, AASQA gestionnaires et polluants mesurés en 2020

2. Paramètres mesurés : Pourquoi, Quelles stations et Comment ?

Il est à noter que les polluants mesurés dans le cadre de l'observatoire MERA sont présentés dans cette section suivant l'ordre défini dans la légende de la Figure 1.

2.1 Les paramètres météorologiques

Pourquoi : Les conditions météorologiques peuvent avoir des effets sur la **variabilité des teneurs des polluants** atmosphériques : certains paramètres favorisent la dispersion (le vent) ou le lessivage des polluants (les précipitations), d'autres vont favoriser leur réactivité, leur formation (la température et l'ensoleillement) ou leur accumulation.

Comment : 9 stations MERA sont équipées de **capteurs météorologiques** fonctionnant en **continu** et installés sur un mât de mesure. La vitesse et la direction du vent sont mesurées à 10 mètres du sol alors que la température, l'humidité relative, et la pression sont mesurées à au moins 2 mètres du sol. A certaines de ces stations, le rayonnement ultraviolet (UV) est également mesuré. En complément, sur toutes les stations MERA, les **hauteurs de précipitations** sont mesurées soit par un **pluviomètre à augets basculant** ou par un **pluviomètre à lecture directe**. L'examen des basculements d'auget (après 0,2 mm de pluie) permet de déterminer les heures de précipitations mais aussi l'intensité à laquelle elles se sont produites. Le système d'acquisition et un traitement de données permettent d'obtenir le calcul de la pluviométrie **journalière**.

Maintenance & contrôle qualité : Les **pluviomètres de référence** sont contrôlés de façon **hebdomadaire** par les AASQA gestionnaires des sites. L'opérateur doit vérifier que l'**entonnoir** n'est pas obstrué et que les **augets** ne contiennent pas de débris végétaux. A chaque visite annuelle de l'IMT Lille Douai, les pluviomètres sont également **nettoyés** mais aussi **contrôlés** à l'aide d'un **flacon étalon**.

2.2 L'ozone troposphérique (O₃)

Pourquoi : L'ozone troposphérique est un **polluant gazeux secondaire** qui a des effets néfastes sur le climat, la santé humaine et les écosystèmes et qui résulte généralement de la **transformation photochimique** de polluants dans l'atmosphère (en particulier des précurseurs **NO_x** et **COV**) sous l'effet des rayonnements solaires UV.

Comment : **Toutes les stations** de l'observatoire MERA sont équipées d'un **analyseur automatique, conforme** à la méthode de mesure de référence définie dans la norme **NF EN 14625 (2013)** selon le **guide du LCSQA** sur l'homologation des appareils de mesure [4], et d'un système d'acquisition. Les mesures sont réalisées en **continu** par **photométrie UV**, c'est-à-dire que l'air ambiant prélevé est d'une part exposé à une lampe UV et d'autre part filtré de l'ozone qu'il contient. La mesure d'absorption dans l'ultraviolet par l'ozone est ensuite reliée à une concentration en ozone selon la loi de Beer-Lambert. La mesure de l'O₃ est réalisée suivant la norme **NF EN 14625 (2013)** et les recommandations indiquées dans le **rapport GAW** (« Global Atmosphere Watch ») n° 209 [5].

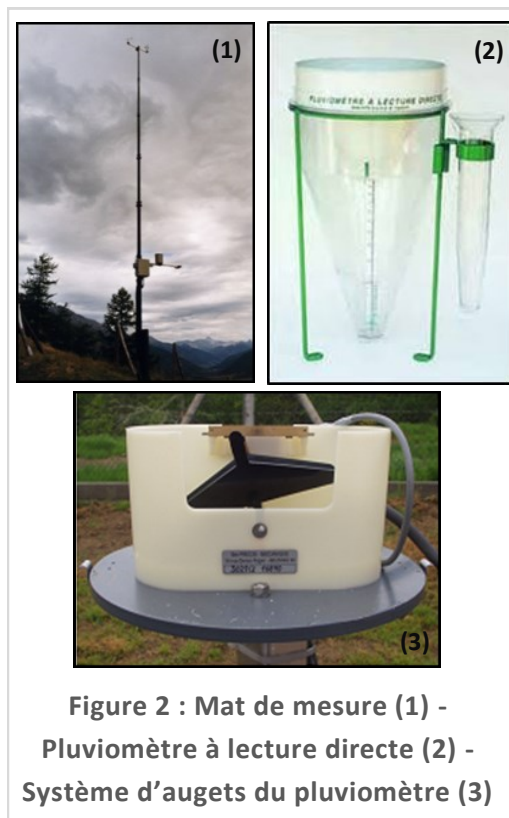


Figure 2 : Mat de mesure (1) - Pluviomètre à lecture directe (2) - Système d'augets du pluviomètre (3)

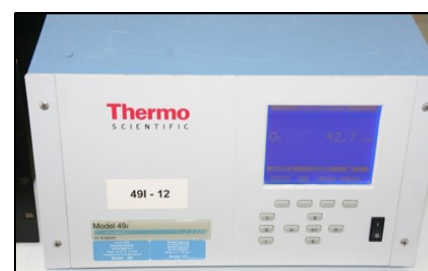


Figure 3 : Exemple d'analyseur conforme à la méthode de mesure de référence (analyseur 49i de Thermo Scientific)

Maintenance & contrôle qualité : La **maintenance** et l'**étalonnage** en air dit de **zéro** et en un **point d'échelle** sont assurés par les AASQA gestionnaires.

2.3 Les espèces inorganiques majeures dans les dépôts

Pourquoi : L'**acidification** et l'**eutrophisation** des écosystèmes terrestres et aquatiques par les retombées atmosphériques sont considérées comme les problèmes environnementaux parmi les plus importants en lien avec la pollution atmosphérique. Différents **polluants acidifiants** (tels que le dioxyde de soufre SO_2 , les oxydes d'azote NO_x et l'ammoniac NH_3) peuvent être transférés de l'air à la surface terrestre via des processus de **dépôt** sèche mais aussi de **dépôt humide** (pluie, neige, ...). En effet, des gaz solubles et des particules hygroscopiques peuvent être **absorbés** par les gouttelettes d'eau au **sein même du nuage** (ce mécanisme est appelé « **rainout** ») et ils vont jouer un rôle important dans les processus de formation et de grossissement de ces gouttelettes. En outre, lors d'un **lessivage** de la colonne atmosphérique par les précipitations, les retombées atmosphériques peuvent être également enrichies en polluants via des processus de **collisions** et d'**impactions** entre les gouttelettes d'eau et les constituants en suspension dans l'air (ce mécanisme est appelé « **washout** »). Au-delà de l'évaluation de l'impact de la pollution atmosphérique sur les écosystèmes, la mesure des dépôts permet également de rendre compte de l'évolution des processus depuis les sources jusqu'aux retombées atmosphériques.

Comment : 9 stations MERA sont équipées d'un **collecteur** de précipitations NSA 181/KHS (Eigenbrodt) permettant de recueillir des **eaux de précipitations** (en **mode journalier**) dans des flacons à usage unique de 1 litre. Ces collecteurs sont munis d'un **détecteur** de précipitations permettant leur **ouverture séquentielle** seulement lors d'épisodes pluvieux (système de collection de type « **wet-only** »). Pour limiter l'impact d'une pollution locale sur ces espèces, et associer les échantillons à des événements ponctuels, seuls les dépôts humides sont collectés en mode journalier. Le pH et la conductivité sont analysés en laboratoire ainsi que les concentrations en espèces inorganiques majeures (les anions : Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} et les cations : NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} et Na^+) par **chromatographie ionique**. Le principe de mesure des espèces inorganiques dans les dépôts humides est décrit dans les normes **NF EN ISO 10304-1 (2009)** et **NF EN ISO/DIS 14911-1 (1999)** ainsi que dans le **manuel EMEP [1]**. Les normes **NF EN ISO 10523 (2012)** et **NF EN 27888 (1994)** concernent les méthodes d'analyse utilisées pour le pH et la conductivité, respectivement.

Maintenance & contrôle qualité : A chaque visite sur site de l'IMT Lille Douai, l'**entonnoir de collecte** et les **tuyaux d'écoulement** sont nettoyés ou remplacés par du matériel neuf et le **couvercle de l'appareil** est ajusté pour obtenir la meilleure **étanchéité** possible en mode fermé. Les **systèmes de chauffage**, le **système de réfrigération** et les **parties mécaniques** des collecteurs sont également vérifiés et réglés. Enfin, la **surface du détecteur de pluie** est nettoyée pour conserver une bonne sensibilité. Des **blancs terrains**, des **blancs d'analyse** et des **aliquotes** d'échantillons sont régulièrement réalisés.



Figure 4 : Vue globale (1) et intérieure (2) du collecteur de précipitations Eigenbrodt NSA181/KHS - Détecteur de pluie RS85 (3)

2.4 Les métaux lourds

Pourquoi : Les **métaux lourds** sont présents dans l'environnement principalement sous **forme particulaire** et sont de **sources multiples**. Ils présentent un caractère **toxique** pour la santé et l'environnement, leurs propriétés physico-chimiques en font des polluants rémanents dans l'environnement et dans la chaîne alimentaire.

Comment : Les métaux lourds sont mesurés dans les **PM₁₀** et dans les **dépôts totaux (secs + humides)** sur **6 stations MERA**. Les PM₁₀ sont collectées pendant une durée de **14 jours** sur **filtres** au moyen de préleveurs séquentiels à bas débit (modèles **PARTISOL PLUS 2025**, 2000 ou 2300 - marque Rupprecht & Patashnik). Les dépôts totaux sont échantillonnés sur une période de **4 semaines** avec un **collecteur** de type **jauge d'Owen**, composé d'une bouteille en polypropylène et d'un entonnoir sans couvercle pour l'échantillonnage à la fois des dépôts humides et secs. Ces prélèvements sont envoyés chaque mois au laboratoire pour leur analyse chimique. Les PM₁₀ sont **mises en solution** grâce à une **attaque en milieu acide** dans un minéralisateur micro-ondes travaillant sous pression. L'analyse de **4 métaux lourds** dans les PM₁₀ et dans les précipitations est réalisée par **spectrométrie de masse induite par couplage plasma (ICP-MS)** ou par **spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (GFAAS)**. Les parts solubles et insolubles sont distinguées dans les dépôts. La méthode de référence pour le prélèvement des PM₁₀ est décrite dans la norme **NF EN 12341 (2014)** et l'analyse des métaux lourds dans les PM₁₀ dans la norme **NF EN 14902 (2005)**. La méthode de référence pour la collecte des dépôts totaux est décrite dans la norme **NF X43-014 (2017)** et l'analyse des métaux lourds dans les dépôts dans la norme **NF EN 15841 (2010)**. La mesure des métaux lourds dans les PM₁₀ et dans les dépôts est réalisée suivant les recommandations décrites dans le **référentiel technique LCSQA** pour la mesure des métaux lourds [6].

Maintenance & contrôle qualité : La **maintenance** du préleveur ainsi que le contrôle du **débit** de prélèvement et des **capteurs de température et de pression** sont assurés par les AASQA gestionnaires des sites. Les **flacons échantillons** et les **entonnoirs** sont nettoyés mensuellement au laboratoire avec une solution d'acide nitrique 2% en volume avant chaque séquence de prélèvement.

2.5 Les particules en suspension (PM₁₀, PM_{2,5}, PM₁)

Pourquoi : Les **aérosols** concernent toutes les **particules**, sous les formes liquide et solide, présentes en **suspension dans l'atmosphère**. Ces particules ont des tailles allant du **nanomètre** à quelques **dizaines de micromètres** et des **origines variées** (primaires/secondaires, anthropiques/biogéniques). Elles sont surveillées pour leurs effets néfastes sur la santé humaine. Les particules ayant un diamètre aérodynamique inférieur à 10 µm (appelées **PM₁₀**) peuvent être respirées/inhalées et pénétrer dans les poumons. Quant aux **particules fines** (les **PM_{2,5}**), elles pénètrent plus profondément dans les voies respiratoires jusqu'aux **alvéoles pulmonaires** où elles peuvent s'y déposer. Egalement appelées les **particules submicroniques**, les **PM₁** sont considérées comme parmi les plus dangereuses pour la santé, en raison de leur petite taille et de leur capacité à passer la **barrière alvéolo-capillaire** pouvant ainsi pénétrer **directement dans les poumons** par la circulation sanguine et se **propager aux organes**. Les effets sur la santé des particules dépendent également de leur teneur, de leur

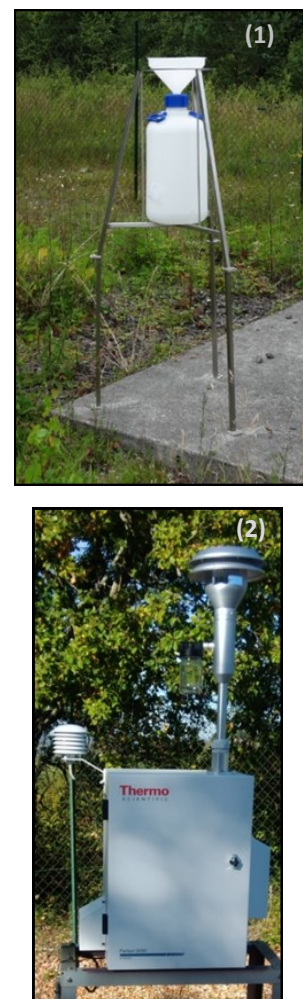


Figure 9 : Collecteur de dépôts totaux pour la mesure des métaux lourds (1) - Préleveur Partisol PLUS 2025 (2)

morphologie ainsi que de leur composition chimique. En effet, les particules peuvent être constituées de nombreuses espèces chimiques (métaux lourds, dioxines, hydrocarbures aromatiques polycycliques ...), dont certaines sont toxiques voire cancérogènes. Par ailleurs, les particules ont également une influence sur le **changement climatique** en raison de leur capacité à **diffuser** ou **absorber le rayonnement solaire** et de leurs **interactions avec les nuages** en modifiant leurs propriétés optiques et radiatives, leur quantité et leur temps de vie mais aussi en agissant sur la **formation des précipitations**.

Comment : Au total, **10 stations MERA** disposent d'appareils assurant la **mesure automatique** de la concentration massique en PM_{10} et/ou en $PM_{2,5}$ (en **mode quart-horaire** et agrégée par la suite en **données horaires**). Les stations sont équipées de préleveurs **équivalents** à la méthode de mesure de référence définie dans la norme **NF EN 12341 (2014)** selon le **guide du LCSQA [4]** sur l'homologation des appareils de mesure. Ces analyseurs sont soit des **TEOM-FDMS** (Thermo Scientific), soit des **jauges Bêta** (de type **MP 101M-RST** d'Environnement SA ou **BAM 1020** de Met One Instruments), ou soit des **FIDAS 200** (PALAS). Les TEOM-FDMS permettent tout d'abord de prélever un échantillon d'air contenant des PM_{10} ou des $PM_{2,5}$ qui est séché à l'aide d'une membrane Nafion puis mis en contact avec une **microbalance intégrée** où les particules vont venir s'impacter, ce qui va modifier sa fréquence d'oscillation proportionnellement à la **masse de particules non volatiles** prélevées et permettre leur mesure. Afin de mesurer la perte de masse due à la **fraction volatile** des particules, l'analyseur prélève ensuite de l'air ambiant via un **filtre total**. Pendant ce temps, les espèces volatiles présentes sur les particules collectées lors de la séquence précédente vont se volatiliser, la microbalance détecte alors une **perte de masse** correspondant à la **masse des particules volatiles**. Quant aux jauges Bêta, elles mesurent l'**absorption de rayonnement β** de faible énergie d'un échantillon de particules qui a été déposé sur une zone du ruban filtre, lorsque celui-ci est exposé à une source radioactive d'un isotope du carbone, le carbone 14. L'absorption de rayonnement β est directement reliée à la masse de particules collectées sur le filtre. En outre, **4 stations MERA** sont équipées d'un FIDAS 200 qui est un **spectromètre optique** reliant l'intensité de la lumière diffusée par les particules mises en contact avec une source lumineuse pour déterminer leur taille selon la **théorie de Mie** (cf. rapport LCSQA [7]). En effet, en se déplaçant à travers un volume de mesure éclairé de manière homogène par une lumière polychromatique, chaque particule d'un ensemble va générer une **impulsion lumineuse diffusée** qui est détectée sous un certain angle. Le **nombre** et la **hauteur** des impulsions lumineuses diffusées renseignent respectivement sur le **nombre de particules** ayant circulé et leur **diamètre**. Ainsi, cet analyseur automatique est capable de déterminer **simultanément** la **concentration massique** des particules pour toutes les fractions de taille comprises entre 0,18 et 18 μm (par exemple, les PM_{10} , les $PM_{2,5}$, les PM_{10} ...) ainsi que leur **concentration totale en nombre**. La mesure des particules en suspension avec ces analyseurs est réalisée suivant les



Figure 5 : TEOM-FDMS 1405f (1) - Jauge Bêta BAM 1020 (2) - Jauge Bêta MP 101M (3) - FIDAS 200 (4)

recommandations des **référentiels techniques LCSQA** pour la mesure gravimétrique des particules par TEOM-FDMS [8], jauges bêta [9] et FIDAS [10].

Maintenance & contrôle qualité : La **maintenance** des analyseurs est assurée par les AASQA gestionnaires des sites. Elles effectuent des opérations de contrôle telles qu'un **test de fuite** et **du zéro de l'instrument** ainsi qu'un contrôle des **débits** et des **capteurs de température et de pression** avec des outils de référence raccordés.

2.6 La spéciation chimique des PM_{2,5}

Pourquoi : La composition chimique des particules varie dans l'espace, dans le temps et en fonction de leur fraction granulométrique. L'observation de la composition chimique des PM_{2,5} permet une meilleure évaluation des **contributions** des différents types de **sources** de ces particules.

Comment : Sur **6 stations MERA**, un prélèvement des PM_{2,5} de **24 heures** est réalisé sur **filtres en fibre de quartz** (PALLFLEX Tissuquartz) **tous les 6 jours** avec un **préleveur séquentiel HVS DA80** (DIGITEL) qui est conforme à la méthode de prélèvement de référence définie dans la norme **NF EN 12341 (2014)** selon le **guide du LCSQA [4]** sur l'homologation des appareils de mesure. Les filtres sont envoyés en laboratoire pour être découpés en sous-échantillons et permettre la mesure combinée :

- ▶ des **ions inorganiques** (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} et Na^+) par **chromatographie ionique**.
- ▶ des **particules carbonées** comprenant le **carbone élémentaire** (EC) et le **carbone organique** (OC) par **méthode thermo-optique** au moyen d'un analyseur **Sunset Lab**.

La méthode de référence pour l'analyse des espèces majeures dans les PM_{2,5} est décrite dans les normes **NF EN 16913 (2017)** et **NF EN 16909 (2017)** pour les ions inorganiques et les particules carbonées, respectivement.

Maintenance & contrôle qualité : La **maintenance** du préleveur ainsi que le contrôle du **débit** de prélèvement et des **capteurs de température et de pression** sont assurés par les AASQA gestionnaires des sites.

2.7 Les oxydes d'azote (NO_x)

Pourquoi : Les oxydes d'azote présents dans la troposphère sont des **polluants gazeux** principalement émis sous la forme de **monoxyde d'azote** (NO), lors de la **combustion de combustibles fossiles** (charbon, fuel, pétrole, ...) ou de la biomasse. Le NO étant un composé très réactif, il est principalement issu d'une pollution locale et, en présence d'ozone, il se transforme très rapidement en **dioxyde d'azote** (NO₂), une espèce à plus longue durée de vie pouvant participer à la pollution de fond. Les NO_x sont parmi les précurseurs à la formation de polluants secondaires comme l'ozone et les aérosols secondaires.

Comment : **8 stations MERA** sont équipées d'un **analyseur automatique** mesurant les NO_x par **chimiluminescence infra rouge**. Les niveaux rencontrés sur les sites MERA sont faibles c'est pourquoi des analyseurs spécifiques pour la mesure de niveaux traces sont nécessaires comme le recommande ACTRIS (« Aerosol, Clouds, and Trace gases Research Infrastructure »). Le principe de mesure par chimiluminescence repose sur le fait que la réaction de NO avec l'O₃ produit des molécules de NO₂ qui émettent un **rayonnement lumineux** dont l'intensité est **proportionnelle à la concentration en NO** ayant réagi. Dans un premier temps, seule la quantité de NO présente dans un échantillon d'air prélevé est mesurée. Puis, la quantité de NO_x présente dans cet échantillon est **réduite** en NO, par passage dans un four convertisseur. Une seconde mesure de NO est

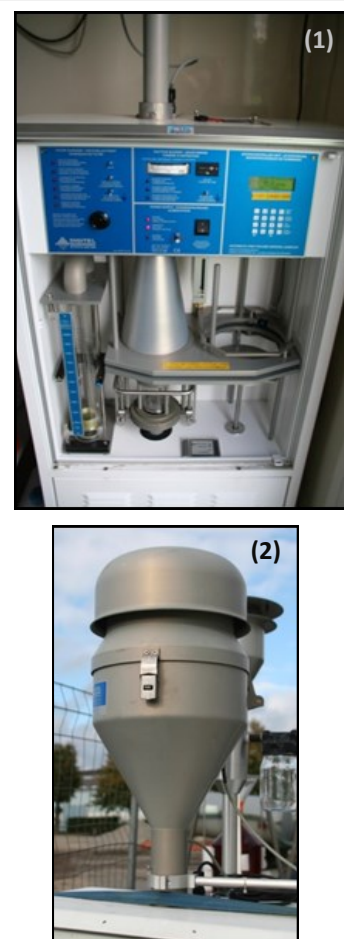


Figure 6 : Préleveur HVS DA80 (1) et sa tête de prélèvement (2)

réalisée, correspondant cette fois-ci à la mesure de NO_x après conversion. Deux types de **convertisseur** sont utilisés, les convertisseurs au **molybdène** qui convertissent indifféremment les NO_x et les convertisseurs **photolytiques** qui convertissent sélectivement le NO_2 permettant une mesure sélective du NO_2 . Etant donné que la méthode de mesure de référence définie dans la norme **NF EN 14211 (2012)** n'est pas adaptée pour atteindre le degré d'exigence nécessaire pour mesurer les NO_x à l'état de traces, la mesure de NO_x dans le cadre de l'observatoire MERA vise à être réalisée suivant les recommandations indiquées dans le **guide ACTRIS-2** (livrable 3.17 – partie 1) [11].

Maintenance & contrôle qualité : La **maintenance**, le **contrôle du zéro** et l'**étalonnage** sont assurés par les AASQA gestionnaires. Une **calibration** et une **titration en phase gazeuse** spécifique à bas niveau pour évaluer l'efficacité du convertisseur, sont réalisées au moins une fois par an.

2.8 Les composés organiques volatils (COV) ■ ■ ■

Pourquoi : Les COV sont des **polluants gazeux** qui se composent d'un grand nombre de familles chimiques aux **origines variées** (anthropiques/biogéniques, primaires/secondaires) et de nombreux paramètres régissent les **variabilités temporelles** et **spatiales** de leurs concentrations dans l'atmosphère. De plus, les COV réagissent avec des oxydants atmosphériques comme les radicaux hydroxyles ou l'ozone, aboutissant à la formation de **COV secondaires oxygénés** (tels que des **composés carbonylés**). Les COV interviennent également en tant que **précurseurs** à la formation d'**ozone**, en réagissant notamment avec les oxydes d'azote, ainsi qu'à la formation d'**aérosols organiques secondaires**.

Comment : Conformément aux recommandations EMEP, les prélèvements des COV sont réalisés sur **1 station MERA deux fois par semaine**, le mardi et le jeudi, à 12 h TU sur une durée de **4 heures**. Les prélèvements des hydrocarbures saturés et insaturés sont réalisés à l'aide de **canisters**, d'une capacité de 1,8 litres en acier inoxydable préalablement vidés, via un appareil automatique d'échantillonnage d'air (**PRECOV 2.X**). Les composés carbonylés sont prélevés par piégeage sur des **cartouches** de gel de silice imprégnées (Millipore/Waters) de **DNPH** (DiNitroPhenyl Hydrazine) via un Système de Prélèvement Automatique Compact (**SyPAC** - TERA Environnement) équipé d'un piège à ozone (tube de cuivre imprégné de iodure de potassium). L'analyse des composés hydrocarbonés consiste à effectuer un prélèvement de volume du canister par pompage, un transfert de ce volume sur un **piège** dit de **pré-concentration**, une injection de l'échantillon concentré dans un **chromatographe en phase gazeuse**, afin d'assurer la **séparation** des différents constituants du mélange, une détection des composés à l'aide de **deux détecteurs à ionisation de flamme**, une **qualification** (identification des composés selon leur temps de rétention) et une **quantification** (comparaison avec l'analyse d'un échantillon synthétique contenant l'ensemble des composés visés). L'analyse des composés carbonylés consiste en l'**élution** des composés absorbés sur la cartouche de gel de silice imprégnée de DNPH à l'aide d'un solvant adapté, leur séparation par **chromatographie liquide haute performance** (HPLC), leur détection à l'aide d'un **détecteur UV**, une qualification et une quantification. En tout, **35 COV** sont ainsi analysés, dont **11 composés carbonylés**. La mesure des COV est réalisée selon les recommandations décrites dans le



Figure 7 : Exemple d'analyseur de NO_x (analyseur APNA-370 de Horiba)



Figure 8 : Système de prélèvement des hydrocarbures PRECOV 2.1 (1) - Système de prélèvement des carbonylés SyPAC (2)

manuel EMEP [1], le guide ACTRIS (livrable 3.17 – partie 2) [11] et le rapport GAW n°204 [12].

Maintenance & contrôle qualité : Des tests d'étanchéité sont inclus dans la procédure de prélèvement des COV par canisters et sur cartouches pour éviter toute fuite. Le piège à ozone est préparé au laboratoire puis remplacé mensuellement par les AASQA opératrices sur site. En outre, lors des visites de maintenance annuelles de l'IMT Lille Douai, l'étanchéité des préleveurs est vérifiée, les filtres de protection des circuits de prélèvement sont remplacés et l'étalonnage des débitmètres est contrôlé. En outre, des prélèvements parallèles sont réalisés pour évaluer les systèmes de collecte et pour une analyse comparative des résultats du laboratoire.

2.9 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Pourquoi : Les HAP sont des composés gazeux ou particulaires formés de 3 à 10 noyaux benzéniques accolés les uns aux autres (à l'exception du naphthalène qui n'en comportent que 2) et d'origine anthropique. Ils appartiennent à la famille des polluants organiques persistants (POP), du fait qu'ils ont une faible biodégradabilité, une bioaccumulation et des effets toxiques, cancérogènes ou mutagènes à de très faibles doses.

Comment : Les HAP sont mesurés dans les PM₁₀ et dans les dépôts totaux (secs + humides) sur 6 stations MERA. Les PM₁₀ sont collectées pendant une durée de 24h sur filtres en fibre de quartz tous les 6 jours au moyen d'un préleveur séquentiel HVS DA80 (DIGITEL). Les dépôts totaux sont échantillonnés pendant 4 semaines au moyen d'un collecteur de type jauge d'Owen. Ce collecteur est constitué d'un réservoir cylindrique en verre ambré surmonté d'un entonnoir en verre sans couvercle pour l'échantillonnage à la fois des dépôts humides et secs. Ces prélèvements sont ensuite envoyés au laboratoire pour leur préparation et leur analyse chimique. La méthode de préparation des filtres consiste à une extraction des particules suivie d'un séchage et d'une purification. Quant aux HAP dans les précipitations, ils sont extraits de l'échantillon par solvant, puis concentrés. L'analyse de 7 HAP est effectuée soit par chromatographie liquide haute performance (HPLC) munie d'un détecteur à fluorescence ou à barrettes de diodes, soit par chromatographie gazeuse avec détection par spectrométrie de masse (GC-MS). La méthode de référence pour le prélèvement des PM₁₀ est décrite dans la norme NF EN 12341 (2014) et l'analyse des HAP dans les PM₁₀ dans la norme NF EN 15549 (2008) et dans la spécification technique XP CEN/TS 16645 (2014). La méthode de référence pour la mesure des HAP dans les dépôts est décrite dans les normes NF EN 15980 (2011) et NF X43-014 (2017) et dans la spécificité technique XP CEN/TS 16645 (2014). La mesure des HAP dans les PM₁₀ et dans les dépôts est réalisée suivant les recommandations décrites dans le référentiel technique LCSQA pour la mesure des HAP [13].

Maintenance & contrôle qualité : La maintenance du préleveur (contrôle de l'étanchéité et nettoyage de la tête de prélèvement et des supports de filtres) ainsi que le contrôle du débit de prélèvement et des capteurs de température et de pression sont assurés par les AASQA gestionnaires des sites (cf. référentiel technique LCSQA pour la mesure des HAP [13] - §2.3.1.1 et 2.3.1.2). Les flacons échantillons et les entonnoirs sont nettoyés périodiquement au laboratoire.



Figure 10 : Collecteur de dépôts totaux pour la mesure de HAP (1) - Préleveur HVS DA80 (2) et sa tête de prélèvement (3)

3. Assurance qualité

Des **objectifs de qualité des données** (« *Data Quality Objectives* », DQO) définissent le type, la qualité et la quantité de données primaires requises et de paramètres dérivés afin de générer des informations pouvant être utilisées pour appuyer des décisions. En particulier, ils spécifient les niveaux d'**incertitudes cibles** des données ainsi que la **complétude** (couverture temporelle), la **comparabilité** (traçabilité métrologique des mesures), la **compatibilité** (de deux mesures suivant leurs incertitudes) et la **représentativité** requises. Ces DQO sont définis pour chaque polluant mesuré suivant les directives et les recommandations fixées par ACTRIS, EMEP et GAW (Tableau 1).

Paramètres	Références
Ozone	- Directive 2008/50/CE (Annexe I) - Rapport GAW n° 209 [5] (§ 3.2)
Espèces inorganiques majeures dans les dépôts	- Manuel EMEP [1] (§5.2.1) - Rapport GAW n° 160 révisé, annexe A., version : 30/06/2018, url : http://www.qasac-america.org/definitions
PM _{2,5} et PM ₁₀	Directive 2008/50/CE (Annexe I)
Spéciation PM _{2,5}	- Pour les anions et cations, rapport technique CEN/TR 16269 (2001) (Annexe 4) - Pour EC/OC NF EN 16909:2017-05 (§6.1)
NO _x	- Directive 2008/50/CE (Annexe I) - Livable ACTRIS-2 3.17 [10] (Partie 1 – §3) - Rapport GAW n° 195, version 02/2011 (§ 3.1), url : https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=3972
COV	- Directive 2008/50/CE (Annexe I) - Livable ACTRIS-2 3.17 [10] (Partie 2 – §2) - Rapport GAW n°171 (§4.3), version : 02/2006, url : https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=9346
Métaux lourds	- Pour l'arsenic, cadmium et nickel : directives 2004/107/CE (Annexe IV) et 2015/1480 (Annexe I) - Pour le Plomb : directive 2008/50/CE (Annexe I) - Manuel EMEP [1] (§5.2.2) - Référentiel technique LCSQA pour la mesure des métaux lourds [12] (§2.3.7.1)
HAP	- Directives 2004/107/CE (Annexe IV) et 2015/1480 (Annexe I) - Directives 2004/107/CE (Annexe IV) et 2015/1480 - Référentiel technique LCSQA pour la mesure des HAP [13] (§2.3.3.4, 2.4.3, 4.5.6)

Tableau 1 : Liste des DQO définis pour les polluants mesurés dans le cadre de MERA

Pour garantir l'exactitude des mesures et le respect des DQO fixés, il est nécessaire qu'un **processus d'assurance qualité** soit établi concernant l'obtention et la communication des données. Ce processus doit définir expressément les **responsabilités** et les **compétences des intervenants**, les **processus de mesure** pour chaque catégorie de polluants, les **processus de contrôle qualité** et les **méthodes de validation des données** sur la base des recommandations décrites dans le manuel EMEP [1]. L'IMT Lille Douai a été désigné responsable français de l'assurance qualité du programme de mesure EMEP, en accord avec le ministère en charge de l'Environnement. Ses missions concernent l'ensemble de la chaîne de mesure et sont décrites ci-après.

3.1 Suivi de la représentativité des stations

Pour s'assurer de la bonne **représentativité** des stations MERA, il est nécessaire de **réactualiser** régulièrement les **caractéristiques micro-locales** du site en se basant sur des **observations** de son environnement, d'**inventaires d'émissions** ainsi que des **données de comptage**. En complément, la représentativité des stations peut être évaluée sur la base d'une analyse comparative des mesures entre les sites, ce qui peut mettre ainsi en évidence des comportements singuliers pouvant être induits par une contamination d'origine locale.

3.2 Harmonisation des modes opératoires

Pour assurer la **comparabilité** des mesures et **détecter les tendances globales**, l'**harmonisation des modes opératoires** est essentielle afin d'assurer la **compatibilité** entre les stations et de créer un jeu de données de **haute qualité** représentatif de la pollution de fond en zone rurale.

Afin d'harmoniser les modes opératoires sur site ainsi que la **logistique des échantillons** sur l'ensemble de l'observatoire MERA, l'IMT Lille Douai met à disposition des différents intervenants (AASQA, laboratoires prestataires) des **procédures ad-hoc**. Ces procédures viennent décrire :

- ▶ Comment intervenir sur chaque matériel,
- ▶ Les étapes nécessaires au bon déroulement des prélèvements des échantillons et de la collecte des précipitations,
- ▶ Les contrôles à effectuer par l'opérateur avant et après le prélèvement,
- ▶ Des tests simples pour résoudre d'éventuels problèmes,
- ▶ Les fiches de renseignement (cf. Section 3.3),
- ▶ L'assurance qualité des mesures automatiques,
- ▶ La préparation, le transport, la réception et le traitement des échantillons,
- ▶ Le mode de transfert des fichiers de résultats de mesure.

Ces procédures peuvent être à destination des opérateurs sur site et des laboratoires prestataires des analyses. Elles ont été écrites au regard de **documents de référence** (normes, guides d'échantillonnage et de mesure d'EMEP ou d'ACTRIS, etc.). Elles constituent un protocole spécifique à la mise en œuvre des mesures et échantillonnages, associé aux documents du **référentiel technique national du LCSQA**.

3.3 Suivi technique de la chaîne de mesure

Les polluants mesurés au sein de l'observatoire MERA se présentant **à l'état de traces**, il apparaît indispensable que toute la **chaîne de mesure** fasse l'objet d'un suivi régulier dans le but d'assurer que la base de données générée soit **représentative** des teneurs en polluants atmosphériques en **zone rurale**. Le suivi régulier et rigoureux de chaque étape du processus décrit dans les procédures s'effectue au moyen de **fiches de renseignement** qui sont envoyées chaque semaine ou mensuellement par les opérateurs des stations et/ou par les laboratoires prestataires des analyses physico-chimiques. Ces fiches renseignent sur l'**état de fonctionnement** des stations de mesures (relevés des paramètres de fonctionnement des capteurs et des préleveurs, relevés des volumes de prélèvement des préleveurs, observations de l'opérateur, renseignements sur tout éventuel dysfonctionnement de matériel) et sur les **conditions d'analyse** des échantillons prélevés (respect des délais de transport et d'analyse des échantillons). Ces fiches sont **révisées** chaque année pour tenir compte des évolutions fonctionnelles ou techniques du réseau (nouveaux matériels, nouveaux critères d'assurance qualité ...). Elles permettent d'accroître la **traçabilité** des différentes opérations d'échantillonnage et des analyses physico-chimiques. Elles aident également à valider les résultats.

3.4 Assurance d'un taux de fonctionnement conforme aux objectifs d'EMEP et aux exigences des directives européennes

Les **paramètres de fonctionnement** des analyseurs et des préleveurs automatiques sont régulièrement vérifiés afin de détecter d'éventuelles anomalies ou dérives sur les matériels, et d'autre part, d'effectuer une première validation.

En outre, l'**entretien** au quotidien des stations par les AASQA, l'ensemble du programme d'assurance qualité et les **visites** réalisées par l'IMT Lille Douai, qu'elles soient dans un but de **maintenance**, de **dépannage** ou de **contrôle qualité**, ont pour but d'assurer un **taux de fonctionnement d'au moins 90 %** conformément aux objectifs d'EMEP et une **couverture temporelle supérieure à 14 %** fixée pour les métaux lourds dans les PM₁₀, les HAP dans les PM₁₀ et la spéciation des PM_{2,5}, selon les obligations de surveillance des directives européennes.

3.5 Traçabilité métrologique & contrôle qualité interne

En termes d'étalonnage des instruments : L'étalonnage des analyseurs sur site est assuré par les AASQA gestionnaires. La pertinence et les performances de l'observatoire MERA reposent sur la qualité des informations obtenues qui peut être garantie de façon pérenne en raccordant notamment les mesures réalisées par les AASQA à un même **étalon de référence** assurant ainsi une **traçabilité métrologique**. En conséquence, les analyseurs automatiques sont **étalonnés** de façon **homogène** avec des **étalons de référence** adaptés et raccordés suivant une **chaîne d'étalonnage** aux **étalons nationaux**.

La chaîne d'étalonnage nationale concernant les analyseurs des polluants atmosphériques gazeux (comportant O₃ et NO_x) s'articule autour de 3 niveaux dont le principe est synthétisé en Figure 11 :

- ▶ Le niveau 1 : Le laboratoire National d'Essai (LNE) dispose d'étalons nationaux qui sont présentés dans un rapport LCSQA [14] ainsi que les actions menées pour assurer leur maintien,
- ▶ Le niveau 2 : des laboratoires d'étalonnage régionaux,
- ▶ Le niveau 3 : les stations de mesure gérées par les AASQA.

Les analyseurs d'O₃ sont étalonnés au moyen d'un **générateur d'ozone portable**, qui est raccordé tous les trois mois à la chaîne d'étalonnage nationale. Quant aux analyseurs de NO_x, ils sont étalonnés au moyen d'un **mélange gazeux comprimé de NO dans l'azote** raccordé à la chaîne d'étalonnage à une concentration voisine et inférieure à 200 ppb ce qui doit être revu à la baisse compte tenu des niveaux mesurés sur les sites MERA (<30 ppb). Concernant la mesure de la concentration massique des PM_{2,5} et PM₁₀ par les analyseurs automatiques, l'étalonnage de la micro balance et des jauges Beta s'effectuent au moyen des **cales étalons** selon le rapport d'étude LCSQA [15].

Pour les COV, les hydrocarbures prélevés par canister sont quantifiés au moyen d'un **standard de référence** avec des concentrations en COV certifiées par le **NPL** (National Physical Laboratory), comme préconisés par les guides **ACTRIS** [10,16]. La mesure des composés carbonyles prélevés par cartouches DNPH est raccordée au moyen d'une **solution étalon** certifiée par **SUPELCO**. Pour les HAP dans les PM₁₀ et dans les dépôts, le laboratoire

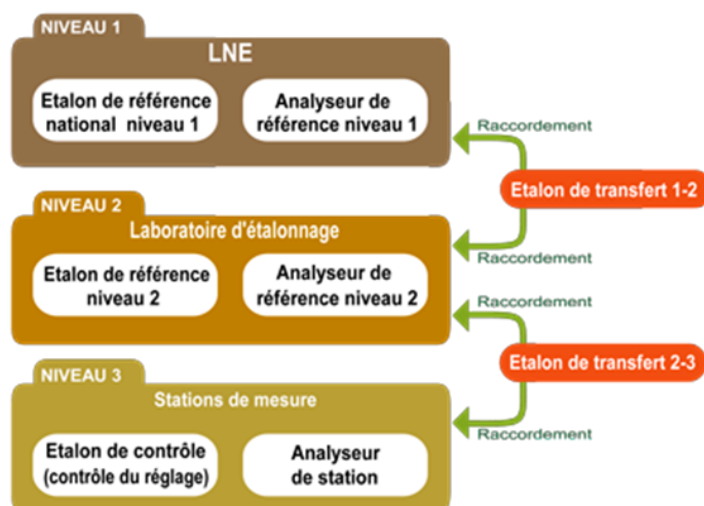


Figure 11 : Principe de la chaîne d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux

d'analyse contrôle les **rendements d'extraction** en les comparant aux valeurs de **matériaux de référence certifiés** (MRC tels que les ERM-CZ100) ou de **solutions de référence** (solutions d'étalons internes deutérés). La courbe d'étalonnage des analyseurs est réalisée avec des solutions commerciales (telles que les solutions PAH-Mix 2 d'ASTASOL-CH ou PAH-Calibration Mix de Sigma-ALDRICH) et vérifiée avant chaque série d'injections d'échantillons. Pour les métaux lourds dans les PM_{10} , le laboratoire d'analyse utilise le **MRC** ERM-CZ120 pour contrôler l'efficacité de la mise en solution et la justesse de l'analyse comme préconisé par le référentiel technique LCSQA pour la mesure des métaux lourds [12]. Pour les métaux lourds dans les dépôts, des étalonnages sont réalisés au moyen de **solutions certifiées** complétées par des **étalons mono élémentaires** et le laboratoire utilise également un **étalon interne**. La courbe d'étalonnage des analyseurs doit être contrôlée avec une solution étalon au minimum tous les 10 échantillons selon le référentiel technique LCSQA [12]. Pour les espèces inorganiques dans les $PM_{2,5}$ et dans les dépôts, des étalonnages sont effectués périodiquement avec des solutions de contrôle de concentrations connues (solutions commercialisées ou préparées en laboratoire à partir de **sels de qualité analytique** reconnue). Pour les particules carbonées dans les $PM_{2,5}$, la calibration de l'analyseur est réalisée d'une part par l'analyse de quantités connues de **phtalate de potassium** et de **glucose** comme le recommande la norme NF EN 16909 (2017) (§10 et annexe D) mais également à partir d'**étalons gazeux externes** (CH_4). Pour finir, à chaque visite annuelle de l'IMT Lille Douai des stations, les mesures physiques de température, de pression et d'humidité relative sont comparées aux **capteurs de référence** (raccordés COFRAC ou DKD) alors que les capteurs de vitesse et de direction sont vérifiés par **simulation**. Les pluviomètres sont également **contrôlés** à l'aide d'un **flacon étalon**.

En termes de blancs : Le **contrôle du zéro** des analyseurs est effectué à l'aide d'une bouteille d'air synthétique comprimé de qualité supérieure ou égale à 99,9995%.

Concernant les prélèvements d'air ambiant ou de dépôt, des **blancs de terrain** à minima sont réalisés pour témoigner des **conditions d'échantillonnage** et de **stockage** des prélèvements et de **détecter d'éventuelles contaminations** ou d'**identifier des problèmes** dans le mode opératoire. Ces blancs de terrain sont réalisés par les AASQA gestionnaires :

- ▶ Chaque semaine concernant les prélèvements de COV,
- ▶ Chaque mois concernant les prélèvements sur filtres pour la mesure de la spéciation chimique des $PM_{2,5}$ ainsi que des métaux lourds et des HAP dans les PM_{10} ,
- ▶ 4 fois par an pour les HAP et les métaux lourds dans les dépôts.

Ils peuvent être compléter par d'autres blancs tels que :

- ▶ Des **blancs de laboratoire** en faisant subir à un support de collecte vierge (par exemple, un filtre) toute la procédure analytique que l'on fait subir aux échantillons prélevés sur les sites pour s'assurer de la qualité des analyses réalisées,
- ▶ Des **blancs de solvant** pour s'assurer de la qualité des solvants utilisés lors de la préparation, l'extraction et l'analyse des échantillons,
- ▶ Des **blancs de bouteille** pour contrôler l'efficacité des protocoles de nettoyage du matériel réutilisable,
- ▶ Des **blancs de lot de filtres** pour veiller à l'utilisation de supports d'échantillonnages non contaminés.

Pour les espèces inorganiques majeures dans les dépôts, des blancs de terrain sont réalisés en versant de l'eau déminéralisée fournie par le laboratoire d'analyse directement sur l'entonnoir du collecteur pour être recueillie via le système à voies d'écoulement dans un flacon vierge. Pour les particules carbonées mesurées dans les $PM_{2,5}$, des blancs de laboratoire sont réalisés suivant la norme NF EN 16909 (2017). Pour les espèces inorganiques dans les $PM_{2,5}$, le laboratoire effectue un contrôle régulier des blancs de réactif comme le préconise la norme NF EN 16913 (2017). Pour les HAP mesurés dans les PM_{10} , des blancs de laboratoire sont réalisés à chaque nouveau lot commercial des filtres et tous les 6 mois suivant la norme NF EN 15549 (2008) et la spécification technique XP CEN/TS 16645, et des blancs des réactifs utilisés pour l'extraction et l'analyse des HAP au moins tous les 50 échantillons et lorsque de nouveaux réactifs ou de nouveaux lots de réactifs sont utilisés (cf. §2.3.3.4, 2.4.2 et 2.5.1 du référentiel technique du LCSQA pour la mesure des HAP [13]). Des blancs des bouteilles utilisées pour collecter les HAP dans les dépôts sont réalisés avec de l'eau ultra pure et analysés en laboratoire. Pour les métaux lourds dans les PM_{10} , un blanc d'un filtre vierge de laboratoire est analysé à chaque série de prélèvement ainsi qu'un blanc de bouteille suivant la norme NF EN 14902 (2005). Pour les métaux lourds dans les dépôts, le

laboratoire d'analyse réalise des blancs de laboratoire et de blancs des réactifs suivant la norme NF EN 15841 (2010).

Par ailleurs, des **contrôles qualité** sont également réalisés lors des visites annuelles de l'IMT Lille Douai tels que des **prélèvements dupliqués** pour le contrôle des analyses des laboratoires. Pour les espèces inorganiques majeures dans les dépôts, des **contrôles qualité** des **blancs** sont réalisés par l'analyse de flacons vierges remplis d'**eau déminéralisée** non fournie par le laboratoire prestataire en fin d'échantillonnage.

3.6 Contrôle qualité externe

Afin de s'assurer de la qualité et de l'homogénéité des résultats produits au **niveau national ou européen**, l'ensemble des **intervenants du dispositif** (l'IMT Lille Douai, les AASQA gestionnaires, les laboratoires prestataires, les laboratoires d'analyses de niveaux 1 et 2) ainsi que le **LCSQA** participent à des **exercices de comparaison inter-laboratoires** (CIL) qui sont régulièrement organisés entre les participants des programmes EMEP, ACTRIS et GAW ainsi qu'au sein du LCSQA (cf. Tableau 2). Ils concernent soit la partie analytique ou l'ensemble d'une méthode de mesure. La participation des laboratoires d'analyses à ces CIL leur permet d'**évaluer** leurs résultats au regard des critères de qualité (DQO), de **valider la justesse** des mesures en fonction de la méthodologie mise en œuvre, d'**identifier les sources d'erreurs** et les **points d'amélioration** de leurs méthodes d'analyse et d'**estimer les incertitudes** de mesure. Ce type d'exercice facilite également la **comparabilité** des données.

Paramètres	Références
Gaz inorganiques (dont NO _x et O ₃)	- Le LCSQA participe au moins une fois tous les 3 ans aux CIL de la mesure des gaz inorganiques qui sont à destination des laboratoires nationaux de référence à l'échelle de l'Union européenne et organisés par le Centre commun de recherche de la Commission Européenne depuis 2005 - Rapport : https://www.lcsqa.org/fr/comparaisons-interlaboratoires - Des CIL des laboratoires de niveaux 2 de la chaîne nationale d'étalonnage des analyseurs de polluants atmosphériques gazeux inorganiques sont réalisés par le LCSQA (dernier en date : 10/2018). Les participants mesurent avec leur propres moyens analytiques différentes concentrations en gaz (dont air zéro, NO, NO₂, NO_x en matrice air ou diazote, et O₃) – Rapport : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/comparaison-inter-laboratoires-2018-niveaux-2-de-la-chaîne-nationale-detalonnage-des - Un tests circulaires sont organisés par le LCSQA régulièrement depuis 2002 (dernier en date : 2019). Le but est de faire circuler dans les stations de mesure de niveau 3 des mélanges gazeux à analyser de fraction molaire inconnue par les participants (concentrations NO/NO_x de l'ordre de 200 nmol/mol et NO₂ de l'ordre de 200 nmol/mol) et un générateur d'ozone portable délivrant un mélange gazeux à une fraction molaire voisine de 100 nmol/mol. Cet exercice leur permet de valider les différents raccordements effectués dans le cadre de la chaîne nationale d'étalonnage – Rapport : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/contrôle-qualité-de-la-chaîne-nationale-de-tracabilité-metrologique - Un test circulaire a été organisé par ACTRIS au cours de l'année 2012. Les participants recevaient un standard de référence avec de concentrations en NO certifiées par le NPL qu'ils devaient quantifier selon leurs propres moyens de calibration suivant la procédure indiquée – Livrable ACTRIS D4.4 : http://actris.nilu.no/Content/?pageid=68159644c2c04d648ce41536297f5b93 - ACTRIS organise des CIL tous les 4 ans depuis 2012 des mesures NO_x. Tous les analyseurs sont connectés à un manifold central qui peut les alimenter en air zéro, standard de référence, mélange d'air synthétique (0-40 ppb) ou en air ambiant (<0,5-10ppb) – Livrable D4.6 : http://fp7.actris.eu/Portals/97/deliverables/PU/WP4_D4.6_M24_final_v2.pdf

Paramètres (suite)	Références
Espèces inorganiques majeures dans les dépôts	- Des CIL sont organisés par EMEP depuis 1977 quasiment chaque année. Les laboratoires participants reçoivent des échantillons synthétiques à analyser (réalisés à partir de standards de référence ou de solutions préparées en laboratoire à partir de sels de qualité analytique reconnue) – Rapports : https://projects.nilu.no/ccc/intercomparison/index.html - Des CIL sont organisés 2 fois par an par GAW (initié en 1978). Les laboratoires participants reçoivent à analyser des échantillons synthétiques et les résultats sont reportés et analysés par le QA/SAC-Americas - Rapport : http://www.gasac-americas.org/
PM _{2,5} et PM ₁₀	- Le LCSQA participe au moins une fois tous les 3 ans aux CIL de la mesure des concentrations massiques des PM qui sont à destination des laboratoires nationaux de référence à l'échelle de l'Union européenne et organisés par le Centre commun de recherche de la Commission Européenne depuis 2015. Les analyseurs mesurant le PM_{2,5} et/ou les PM₁₀ des participants ont été déployés sur le même site en extérieur pour une durée de 8 semaines et les données journalières ont été comparées aux données obtenues par le laboratoire européen de référence (ERLAP : the European Reference Laboratory for Air Pollution) - Rapport : https://www.lcsqa.org/fr/comparaisons-interlaboratoires. - Des essais d'intercomparaison monopolluant portant sur la mesure de particules en continu sont organisés par le LCSQA ponctuellement (dernier en date : 2016) - Rapport : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/ineris/comparaison-inter-laboratoires-analyseurs-mesure-automatique-particules-absorpti
EC/OC dans les PM _{2,5}	Des CIL sont organisés par ACTRIS chaque année. Les laboratoires participants reçoivent à analyser un aliquote de prélèvements de PM_{2,5} collectées sur deux sites européens (rural ou urbain de fond) ainsi qu'une solution aqueuse d'acide phtalique. Rapports : https://www.actris-ecac.eu/workshop-reports.html
COV	- Un test circulaire a été organisé par ACTRIS en 2012. Les participants recevaient à analyser des canisters de mélanges gazeux de COV (matrice N₂ ou air) – Rapport : https://www.atmos-meas-tech.net/8/2715/2015/ - ACTRIS organise des CIL tous les 4 ans depuis 2013 des mesures des COV oxygénés. Tous les analyseurs et préleveurs sont connectés à un manifold central qui peut les alimenter en air zéro, en mélange d'air synthétique ou en air ambiant.
Métaux lourds dans les PM ₁₀	9 CIL ont été organisés par le LCSQA depuis 2003 tous les 1-2 ans. Lors du dernier CIL en date (2017), les laboratoires participants ont analysé des échantillons réels (filtres impactés de particules prélevées sur un site urbain), des filtres vierges, leurs MRC habituels, des solutions de référence de concentrations connues en métaux certifiées par le LCSQA-LNE ainsi que des filtres de référence produits à partir de dépôt de cendres - Rapport : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2017/imt-lille-douai/comparaison-inter-laboratoires-mesure-metaux-as-cd-ni-pb-pm10
Métaux lourds dans les dépôts	- Des CIL sont organisés par EMEP depuis 1977 quasiment chaque année. Les laboratoires participants reçoivent des solutions de précipitations synthétiques à analyser contenant des concentrations variables en métaux lourds typiques de sites ruraux ou de sites plus contaminés – Rapport : https://projects.nilu.no/ccc/intercomparison/index.html - Une étude a été réalisée par le LCSQA-INERIS en 2012 ce qui a permis de comparer les résultats de 6 laboratoires effectuant des mesures en métaux dans les dépôts. Rapport : https://www.lcsqa.org/system/files/rf_metaux_2013_final.pdf
HAP dans les PM ₁₀	10 CIL ont été organisés par le LCSQA depuis 2004 tous les 1-2 ans. Lors du dernier CIL en date (2018), les laboratoires participants ont analysé des échantillons réels (prélèvement de particules d'origine naturelle), des solutions étalons, des MRC et des filtres vierges – Rapport : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/interlaboratory-comparison-analysis-pah-ambient-air-2018 - En 2016 et 2017, les CIL organisés par le LCSQA ont permis un suivi en continu des performances des laboratoires d'analyse au moyen de l'analyse régulière (1 fois par mois) et en aveugle d'échantillons prélevés en parallèle – Rapport : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/suivi-continu-des-laboratoires-danalyse-des-hap-dans-les-pm10

Tableau 2 : CIL réalisés par les différents intervenants des mesures effectuées dans le cadre de MERA

3.7 Incertitudes

La mesure des polluants surveillés par l'observatoire MERA implique différentes étapes, toutes soumises à différents **facteurs d'influence** et doit être associée à une **incertitude** qui témoigne de son **niveau de qualité**. Cette donnée est requise pour être comparée aux **DQO**. L'évaluation de l'incertitude assure une analyse **objective** des résultats et peut s'obtenir de deux façons. La première approche est basée sur l'établissement d'un **budget d'incertitudes** selon la **norme NF ISO/IEC Guide 98-3 (2014, GUM)** permettant d'établir une **liste** de toutes les sources d'incertitudes liées à la méthode de mesure (prélèvement, étalonnage, extraction, évaporation, purification, analyse chromatographique ...). Les sources d'incertitudes sont ensuite **quantifiées** puis **combinées** en appliquant la loi de propagation des incertitudes pour déterminer l'**incertitude globale**. En général, les incertitudes finales sont données à 2 sigma. Cette approche s'applique selon les recommandations des normes, du LCSQA et d'ACTRIS (cf. Tableau 3). Une autre approche consiste à déterminer les **intervalles de confiance** de la méthode analytique en participant à des **CIL** prenant en compte toute la chaîne analytique, à condition que les niveaux de concentrations soient dans la même gamme que ceux mesurés sur le site et que les matrices d'essais soient représentatives.

Paramètres	Références
Ozone	Guide pratique FD X43-070-2 (2015)
Espèces inorganiques majeures dans les dépôts	- Norme ISO/IEC Guide 98-3 (2014, GUM) - L'article Aas et al. 2009 publié dans « <i>Journal of Environmental Monitoring</i> », url : https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2009/em/b822330k#ldivAbstract
PM _{2,5} et PM ₁₀	- Guide pratique FD X43-070-6 (2011) - Rapport d'étude LCSQA, Estimation des incertitudes sur les concentrations massiques de particules mesurées en automatique (2/5), version : version : 11/09, url : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2009/ineris-lne-mines-douai/redaction-guides-pratiques-calcul-incertitude-5-parties
Spéciation PM _{2,5}	- Pour les particules carbonées, norme NF EN 16909 (§13 et annexe E) - Pour les ions inorganiques, norme NF EN 16913 (2017) (§12 et annexe B)
NO _x	- Guide pratique FD X43-070-2 (2015) - Rapport d'étude LCSQA, Recommandations techniques pour la mise en œuvre de la partie 2 du guide d'estimation des incertitudes portant sur les mesurages automatiques de SO₂, NO, NO₂, NO_x, O₃ et CO réalisés sur site (5/5), version : 11/09, url : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2009/ineris-lne-mines-douai/redaction-guides-pratiques-calcul-incertitude-5-parties
COV	- Guide pratique FD X43-070-5 (2008) - Guide ACTRIS (Livable ACTRIS-2 3.17 [10] - §7.4.3)
Métaux lourds	- NF EN 15841 (2010) (§9.5 et 10.6 - Annexes B et C) - Guide pratique FD X43-070-8 (2011) - Rapport d'étude LCSQA, Estimation des incertitudes sur les mesurages de Plomb, Cadmium, Arsenic et Nickel réalisés sur site dans la fraction PM₁₀ (4/5), version : version : 11/09, url : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2009/ineris-lne-mines-douai/redaction-guides-pratiques-calcul-incertitude-5-parties - Référentiel technique LCSQA sur la mesure des métaux lourds [12] (§3.11)
HAP	- Guide pratique FD X43-070-7 (2011) - Rapport d'étude LCSQA, Estimation des incertitudes sur les mesurages de de B[a]P réalisés sur site dans la fraction PM₁₀ (3/5), version : version : 11/09, url : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2009/ineris-lne-mines-douai/redaction-guides-pratiques-calcul-incertitude-5-parties

Tableau 3 : Guides d'estimation des incertitudes de mesure

3.8 Vérification, codification et diffusion des données

Toutes les données transmises par les différents fournisseurs (laboratoires, AASQA) sont contrôlées. Des **tests de cohérence** et une **codification systématique** des données sont réalisés par l'IMT Lille Douai. Compte tenu des impératifs de vérification et de transfert, le responsable de l'assurance qualité doit notamment veiller au respect des délais de livraison de l'ensemble des informations relatives aux données par les différents intervenants du dispositif.

Les mesures des préleveurs automatiques sont directement transmises par les AASQA au **format horaire** à l'IMT Lille Douai. Lors de la **validation annuelle**, des valeurs aberrantes peuvent être repérées et invalidées en accord avec l'AASQA concernée.

Les données sont validées suivant des protocoles de validation définis dans le cadre d'EMEP, d'ACTRIS et du LCSQA (Tableau 4).

Paramètres	Protocoles de validation
Ozone	- Guide de validation des données de mesures automatiques du LCSQA, version : 01/2016, url : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2015/ineris-lne-mines-douai/guide-methodologique-validation-donnees-mesures-automatiques - Rapport GAW n° 209 [5] (§ 10)
Espèces inorganiques majeures dans les dépôts	- Le processus de validation des données intègre l'identification de toute contamination, la balance ionique, l'écart conductimétrique, la représentativité du volume de pluie analysée et la qualification de tout échantillon - Manuel EMEP [1] (§6)
PM _{2,5} et PM ₁₀	Guide de validation des données de mesures automatiques du LCSQA, version : 01/2016, url : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2015/ineris-lne-mines-douai/guide-methodologique-validation-donnees-mesures-automatiques
Spéciation PM _{2,5}	- Le processus de validation des données intègre la balance ionique, l'expression des sels de mer, des poussières désertiques et du sulfate d'origine anthropique, la vérification de la neutralisation de l'ammonium ainsi que la fermeture chimique entre les PM_{2,5} mesurées par gravimétrie et la masse de PM_{2,5} reconstituée (somme des concentrations des composantes majeures). - GT LCSQA « sites ruraux » de la Commission de Suivi « HAP, Métaux, Benzène » (21/06/2012) : Procédure de validation des données d'analyse chimique des particules atmosphériques (Anions/cations et EC/OC). - Guide de validation des données de mesures manuelles du LCSQA (en cours de finalisation)
NO _x	- Guide de validation des données de mesures automatiques du LCSQA, version : 01/2016, url : https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2015/ineris-lne-mines-douai/guide-methodologique-validation-donnees-mesures-automatiques - Livrable ACTRIS-2 D3.17 [10] (Partie 1 - §8)
COV	Livrable ACTRIS-2 D3.17 [10] (Partie 2 - §8)
Métaux lourds et HAP	Guide de validation des données de mesures manuelles du LCSQA (en cours de finalisation)

Tableau 4 : Protocoles de validation des données MERA

Enfin, toutes les données sont **structurées** dans un format homogène et **codifiées** [17] pour être intégrées à la base de données **EBAS** de l'**EMEP** et pour certaines d'entre-elles à la base de données **ACTRIS**. Les données contribuant à la surveillance exigée par les directives européennes sont transmises aux AASQA pour une remontée à **GEOD'AIR** qui se charge ensuite d'intégrer ces données à la base de données **AQ e-Reporting**.

4. Références

- [1] EMEP Manual for Sampling and Analysis, version: 11/2001, url : <https://www.nilu.no/projects/ccc/manual/index.html>
- [2] Guide méthodologique sur les stations françaises de surveillance de la qualité de l'air, version : 02/2017, (§4.3.1 et 6.2.4), url : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/imt-ld-ineris/guide-methodologique-stations-francaises-surveillance-qualite-air>
- [3] EMEP monitoring strategy, url : <https://www.unece.org/env/lrtap/emep/strategies.html>
- [4] Liste des appareils conformes pour la mesure réglementaire de la qualité de l'air, version : 20/03/2018, url : <https://www.lcsqa.org/fr/conformite-technique-appareils-mesure>
- [5] GAW Report No. 209 : Guidelines for Continuous Measurements of Ozone in the Troposphere, version : 02/2013, url : https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=7814
- [6] Guide technique et méthodologique pour l'analyse de l'Arsenic, Cadmium, Nickel et Plomb dans l'air ambiant (2011), version : 11/2011, url : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2011/mines-douai/guide-technique-methodologique-analyse-arsenic-cadmium-nickel-plomb-air-amb>
- [7] Retour d'expérience sur l'utilisation d'un indicateur optique de type FIDAS 200 – Campagne 2012 à Douai-Dorignies, version : 2012, url : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2012/ineris/retour-experience-utilisation-indicateur-optique-type-fidas-200-campagne-2012-do>
- [8] Guide méthodologique pour la surveillance des PM₁₀ et PM_{2,5} par TEOM-FDMS dans l'air ambiant, version : 11/2016, url : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/ineris/guide-methodologique-surveillance-pm10-pm25-teom-fdms-air-ambiant>
- [9] Guide : surveillance des particules en suspension PM₁₀ et PM_{2,5} dans l'air ambiant par absorption de rayonnement bêta, version : 2015, url : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2015/mines-douai/guide-surveillance-particules-suspension-pm10-pm25-air-ambiant-absorption-r>
- [10] Guide méthodologique pour la surveillance des PM₁₀ et PM_{2,5} dans l'air ambiant par méthode optique FIDAS, version : 09/2017, url : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/guide-methodologique-pour-la-surveillance-des-pm10-et-pm25-dans-lair-ambiant-par-methode>
- [11] Deliverable 3.17 of ACTRIS-2 : Updated Measurement Guideline for NO_x and VOCs, version : 31/10/2018, url : https://www.actris.eu/Portals/46/Documentation/actris2/Deliverables/public/WP3_D3.17_M42.pdf?ver=2018-11-12-143115-077
- [12] GAW Report No. 204: Standard Operating Procedures (SOPs) for Air Sampling in Stainless Steel Canisters for Non-Methane Hydrocarbons Analysis, version : 2012, url : https://library.wmo.int/doc_num.php?explnum_id=7170
- [13] Guide : surveillance des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts (2015), version : 10/2015, url : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2015/ineris/guide-surveillance-hydrocarbures-aromatiques-polycycliques-hap-air-ambiant-depot>
- [14] Maintien et amélioration des étalons de référence, version : 12/2017, url : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2017/lne/maintien-amelioration-etatons-reference>
- [15] Maintien et amélioration des chaînes nationales d'étalonnage – analyseurs automatiques de PM, version : 2016, url : <https://www.lcsqa.org/fr/rapport/2016/ineris/maintien-amelioration-chaines-nationales-etatonnage-analyseurs-automatiques-pm>
- [16] ACTRIS Deliverable D4.9 : Final SOPS for VOCs measurements, version 09/2014, url : http://www.actris.net/Portals/97/Publications/quality%20standards/WP4_D4.9_M42_30092014.pdf
- [17] Liste des codes qualités à associés aux mesures pour la base de données EBAS : <https://ebas-submit.nilu.no/Submit-Data/List-of-Data-flags>