

Séminaire CARA

« Présentation technique »

20 novembre 2009

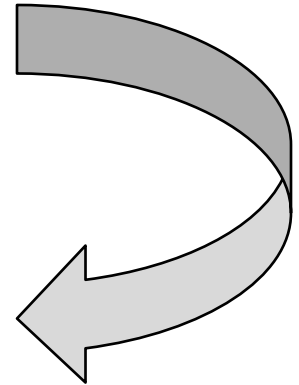
Introduction

Dispositif CARA mis en place depuis janvier 2008:

- **organisation technique satisfaisante**
- **bonne coordination avec AASQA**

Points techniques soulevés:

- **blanc (valeurs, fréquence...)**
- **pertes possibles**



Mise en place du dispositif: rappel du protocole initial

➤ Filtres

Filtres en fibre de quartz de diamètre 150 mm conditionnés à 500°C pendant 2 heures

➤ Préleveur

Préleveurs haut-débit Digitel DA-80 (station climatisée 20 °C)

➤ Durée du prélèvement

24h (de 00h00 UTC à minuit UTC) ⇔ mesure journalière de PM_{10} dans le cadre de la réglementation européenne

➤ Fréquence des prélèvements

- Au moins 2 à 3 échantillonnages par semaine
- Si HAP 1 jour sur 6 ⇔ échantillonnage continu le reste du temps

Stockage intra DA80 possible (dans l'attente de travaux) ⇔ pas de contrainte supplémentaire

Mise en place du dispositif: rappel du protocole initial

➤ Manipulation des échantillons

- pince propre
- gants neufs
- atmosphère éloignée des sources de contamination

➤ Après prélèvement, chaque filtre est

- sorti du porte-filtre
- posé, face non-exposée, sur une feuille d'aluminium
- plié en deux afin que la face exposée ne touche pas le papier aluminium
- emballé dans le papier aluminium
- placé individuellement dans un sachet

Mise en place du dispositif: rappel du protocole initial

➤ Blancs de terrain: important d'en faire et de bien les faire

- Un blanc de terrain par mois et par site est suffisant
- Les blancs de terrain sont obtenus en réalisant un prélèvement normal mais sur une durée nulle

Résultats de blancs ramenés à 720m³

(µg/m ³)	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	OC	EC	TC
Blanc de terrain 2009	0.03	0.03	0.12	1.45	0.15	0.04	0.04	0.08	0.17	0.00	0.17
	0.03	0.01	0.16	1.74	0.00	0.04	0.03	0.09	0.30	0.00	0.30
	0.01	0.01	0.11	1.43	0.00	0.06	0.04	0.09	0.20	0.00	0.20
	0.00	0.01	0.04	1.57	0.00	0.04	0.04	0.08	0.02	0.00	0.02
	0.02	0.03	0.05	0.19	0.01	0.02	0.00	0.01	0.36	0.00	0.37
	0.05	0.01	0.03	0.29	0.00	0.02	0.01	0.02	0.07	0.00	0.07
	0.02	0.01	0.05	2.04	0.02	0.02	0.03	0.10	0.23	0.00	0.23
moyenne blanc de laboratoire	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.02	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00

➤ Conservation

- Transport en glacière systématique préconisé (<20°C)
- Conservation des échantillons par les AASQA à une température négative

Mise en place du dispositif: rappel du protocole initial

➤ Choix des filtres pour analyses

- En accord avec la modélisation
- En fonction des périodes d'intérêts

➤ Analyses

- Des espèces inorganiques, sous forme d'ions : NO₃⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, NH₄⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺ (ø 47mm)

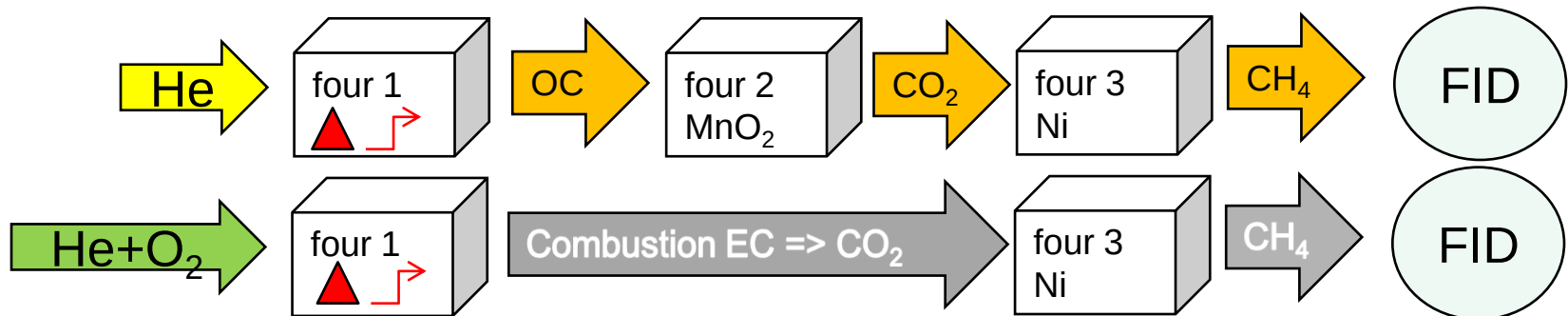
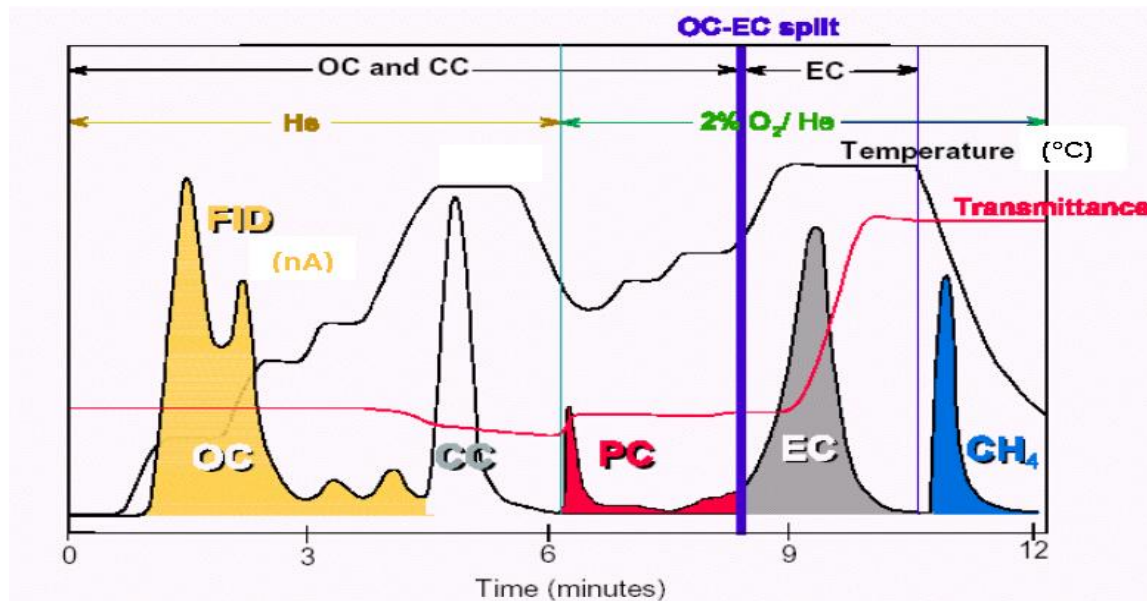
Les analyses ont été effectuées par chromatographie ionique selon les normes NF EN ISO 10304 et NF EN ISO 14911 (eau)

- Le carbone organique, noté OC et le carbone élémentaire, noté EC(1.5 cm²)

Point technique: analyses EC/OC

Méthode utilisée dans le cadre de CARA :

➤ Méthode TOT (Thermo optique par transmittance), avec programme de température EUSAAR2

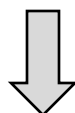


Point technique: analyses EC/OC

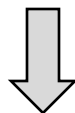
Répétabilité et Calibration

10 μl sucrose => filtre 1.5 cm^2

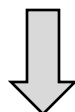
→ 27.0 $\mu\text{gC.cm}^{-2}$



4 par jour



moyenne

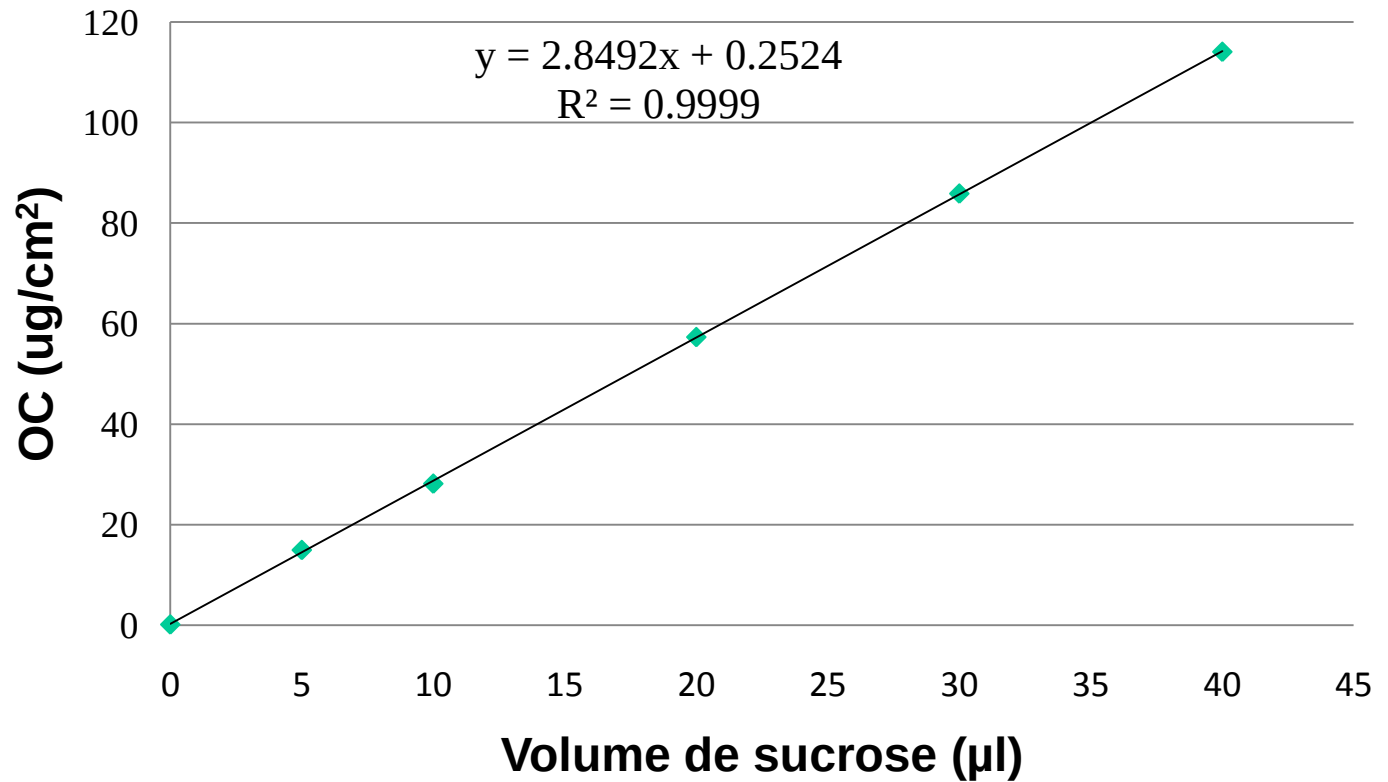


correction

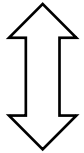
Moyenne des aires des 4 échantillons standards journaliers (unité arbitraire) pour 10 journées successives d'analyse	
422555	0,64
470881	1,07
425679	3,23
426816	1,23
423154	1,25
424762	2,93
463811	3,29
474139	2,25
512012	1,21
548504	1,37
379492	1,53
387427	1,06

Point technique: analyses EC/OC

Linéarité



40 µl

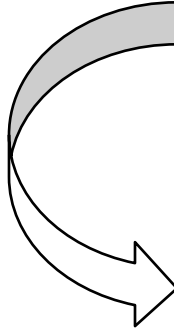


Echantillon DA80
700 m³
24 µgC/m³

Point technique: analyses EC/OC

➤ Participation à un exercice d'intercomparaison européen JRC

- plusieurs techniques existantes (NDIR, FID)
- plusieurs méthodes existantes (EUSAAR2 et NIOSH)



	EC	OC	TC
Répétabilité	< 12%	< 5%	< 5%
Reproductibilité	10-25 %	4–12 %	< 5%

Validation du protocole de prélèvement CARA

Tests effectués:

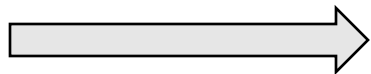
- Homogénéité du dépôt sur un filtre
- Conditionnement des filtres:
 - homogénéité d'un lot de filtre
 - homogénéité d'un filtre
- Conservation et transport:
 - température de stockage
 - durée de stockage avant analyse

Point technique: analyses EC/OC

Homogénéité du dépôt sur un filtre CARA

Résultats des essais sur l'homogénéité du carbone sur plusieurs échantillons (n = 17)

	OC	EC	TC
Moyenne ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	16,15	7,17	23,32
Dispersion (%)	1,23	3,11	1,33



Homogénéité après prélèvement OK

Par lot de 50 filtres calcinés à 500°C pendant 2h.

➤ Homogénéité d'un lot de 50 filtres conditionnés

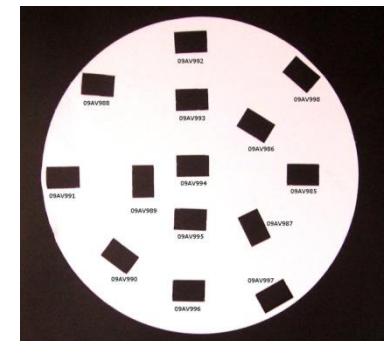
Résultats des essais sur la valeurs des blancs de 10 filtres en sortie de four ramené à un volume théorique de prélèvement de 720 m³

(μg/m ³)	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	OC	EC	TC
moyenne	0.00	0.00	0.00	0.16	0.00	0.02	0.01	0.04	0.00	0.00	0.00
écart type	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.06	0.00	0.00	0.00

➤ Homogénéité d'un filtre conditionné

14 poinçons ont été effectués sur le 5^{ème} filtre d'un paquet de 50 filtres.
Valeurs pour un volume théorique de prélèvement de 720 m³

(μg/m ³)	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺
moyenne	0.05	0.03	0.03	0.17	0.02	0.14	0.03	0.07
écartype	0.04	0.01	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.00



Conservation et transport des échantillons

Tests de conservation effectués

➤ 3 prélèvements de 24h par DA80 conservés à différentes températures



- Le filtre du 19 juillet à **6 C**
- Le filtre du 20 juillet à **20 C**
- Le filtre du 21 juillet à **-18 C**



- **3 analyses de chaque à J0, J3 et J7**

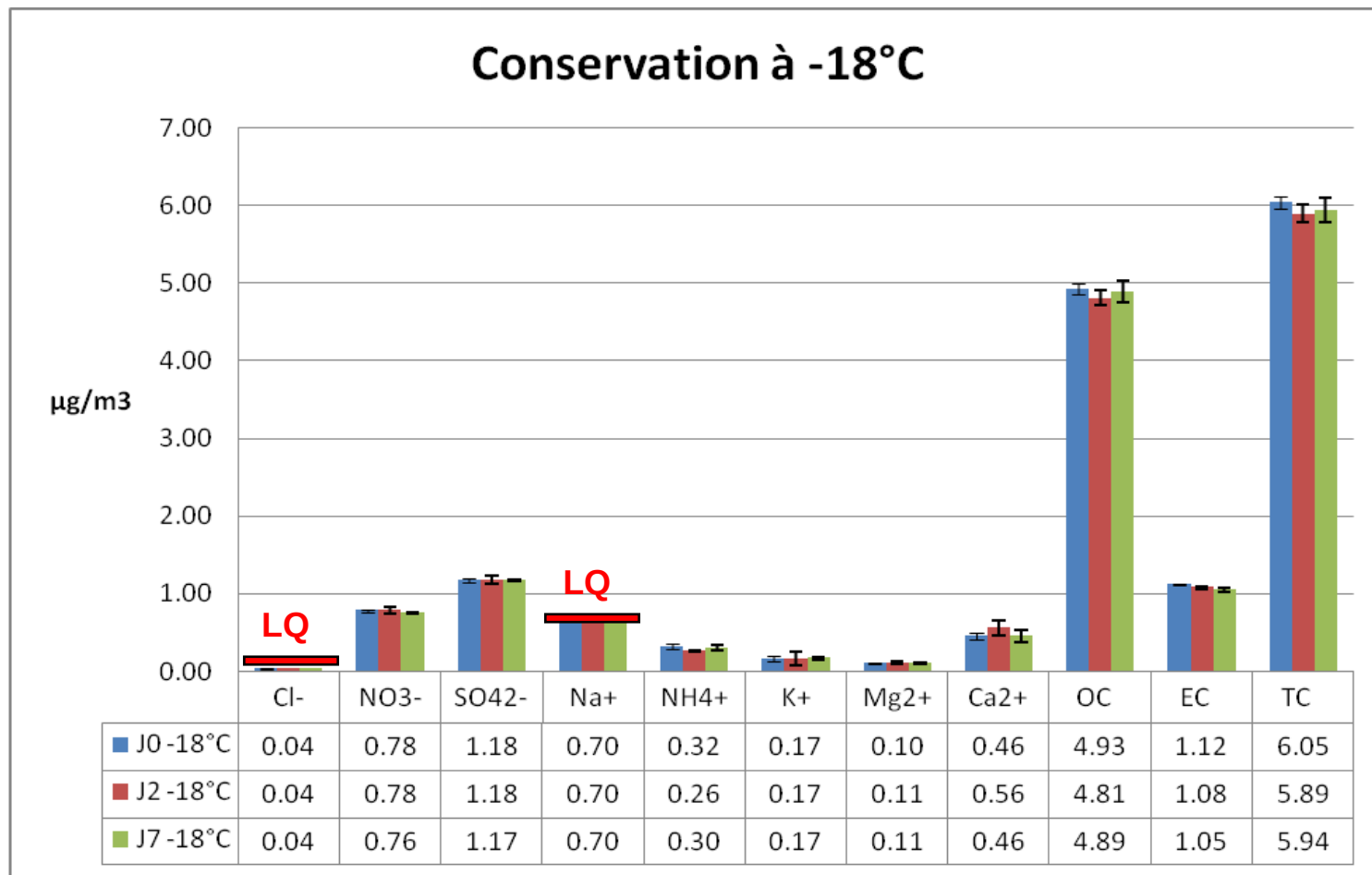


➤ forte dispersion
des résultats
(surtout en
cations)

➤ suppression des
valeurs en rouge
pour le traitement
des données
(sauf NH4+ 19A-0)

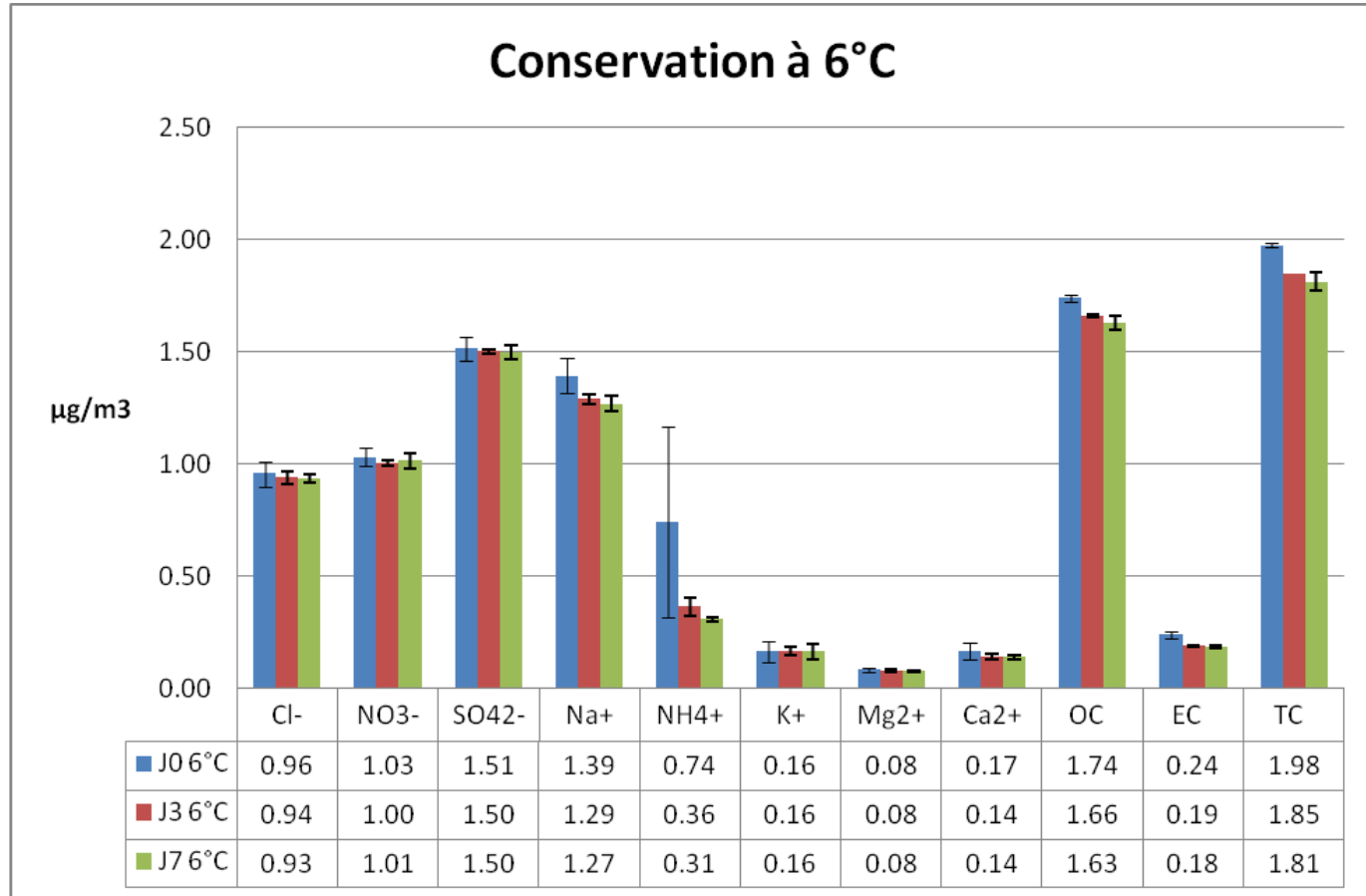
	filtres	Cl- (µg/m3)	NO3- (µg/m3)	SO42- (µg/m3)	Na+ (µg/m3)	NH4+ (µg/m3)	K+ (µg/m3)	Mg2+ (µg/m3)	Ca2+ (µg/m3)
6 C	19A-0	0.92	0.99	1.48	1.38	0.36	0.11	0.09	0.14
		1.02	1.06	1.57	1.47	1.20	0.19	0.17	0.48
		0.93	1.04	1.49	1.32	0.65	0.19	0.07	0.19
	dispersion	5.9%	3.8%	3.4%	5.6%	57.7%	29.8%	47.1%	68.1%
	19A-3	0.93	0.99	1.49	1.29	0.35	0.14	0.07	0.12
		0.97	1.01	1.51	1.31	0.33	0.17	0.08	0.15
		0.92	1.01	1.50	1.27	0.41	0.18	0.08	0.14
	dispersion	3.0%	1.4%	0.7%	1.7%	10.8%	11.2%	5.6%	9.9%
	19A-7	0.92	0.98	1.47	1.23	0.30	0.13	0.07	0.13
		0.95	1.04	1.53	1.27	0.32	0.20	0.07	0.13
		0.93	1.03	1.49	1.30	0.31	0.16	0.08	0.14
	dispersion	2.1%	3.3%	2.0%	2.6%	3.3%	20.0%	5.5%	6.9%
20 C	20A-0	0.42	0.98	1.24	0.90	2.22	0.25	0.12	0.31
		0.39	0.95	1.24	0.93	0.15	0.12	0.13	0.47
		0.41	0.98	1.24	0.95	0.21	0.14	0.12	0.42
	dispersion	4.5%	2.1%	0.1%	2.7%	137.2%	40.4%	5.8%	20.5%
	20A-3	0.39	0.97	1.22	0.73	0.15	0.14	0.12	0.36
		0.39	0.95	1.25	0.72	0.14	0.12	0.12	0.49
		0.39	0.98	1.26	0.71	0.14	0.05	0.12	0.47
	dispersion	0.4%	2.0%	1.4%	1.0%	6.1%	43.6%	1.3%	15.7%
	20A-7	0.38	0.92	1.22	0.71	0.15	0.13	0.11	0.34
		0.37	0.96	1.22	0.71	0.15	0.16	0.12	0.40
		0.39	0.94	1.22	0.71	0.10	0.16	0.11	0.41
	dispersion	3.0%	2.0%	0.4%	0.0%	20.1%	9.8%	5.3%	9.3%
-18 C	21A-0	0.04	0.79	1.20	0.70	0.28	0.16	0.11	0.43
		0.03	0.77	1.15	0.70	0.36	0.19	0.10	0.44
		0.05	0.79	1.18	0.70	0.32	0.14	0.10	0.51
	dispersion	17.2%	1.9%	2.1%	0.0%	12.5%	16.6%	7.2%	9.5%
	21A-2	0.04	0.75	1.15	0.70	0.26	0.09	0.10	0.49
		0.04	0.76	1.14	0.70	0.26	0.15	0.10	0.50
		0.13	0.83	1.24	0.70	2.29	0.26	0.13	0.67
	dispersion	72.4%	5.9%	4.5%	0.0%	125.3%	51.0%	15.2%	17.8%
	21A-7	0.04	0.77	1.17	0.70	0.34	0.19	0.11	0.36
		0.04	0.75	1.16	0.70	0.28	0.16	0.11	0.52
		0.05	0.76	1.19	0.70	0.29	0.16	0.10	0.48
	dispersion	8.6%	1.1%	1.4%	0.0%	11.7%	10.6%	6.8%	18.6%

Conservation et transport des échantillons



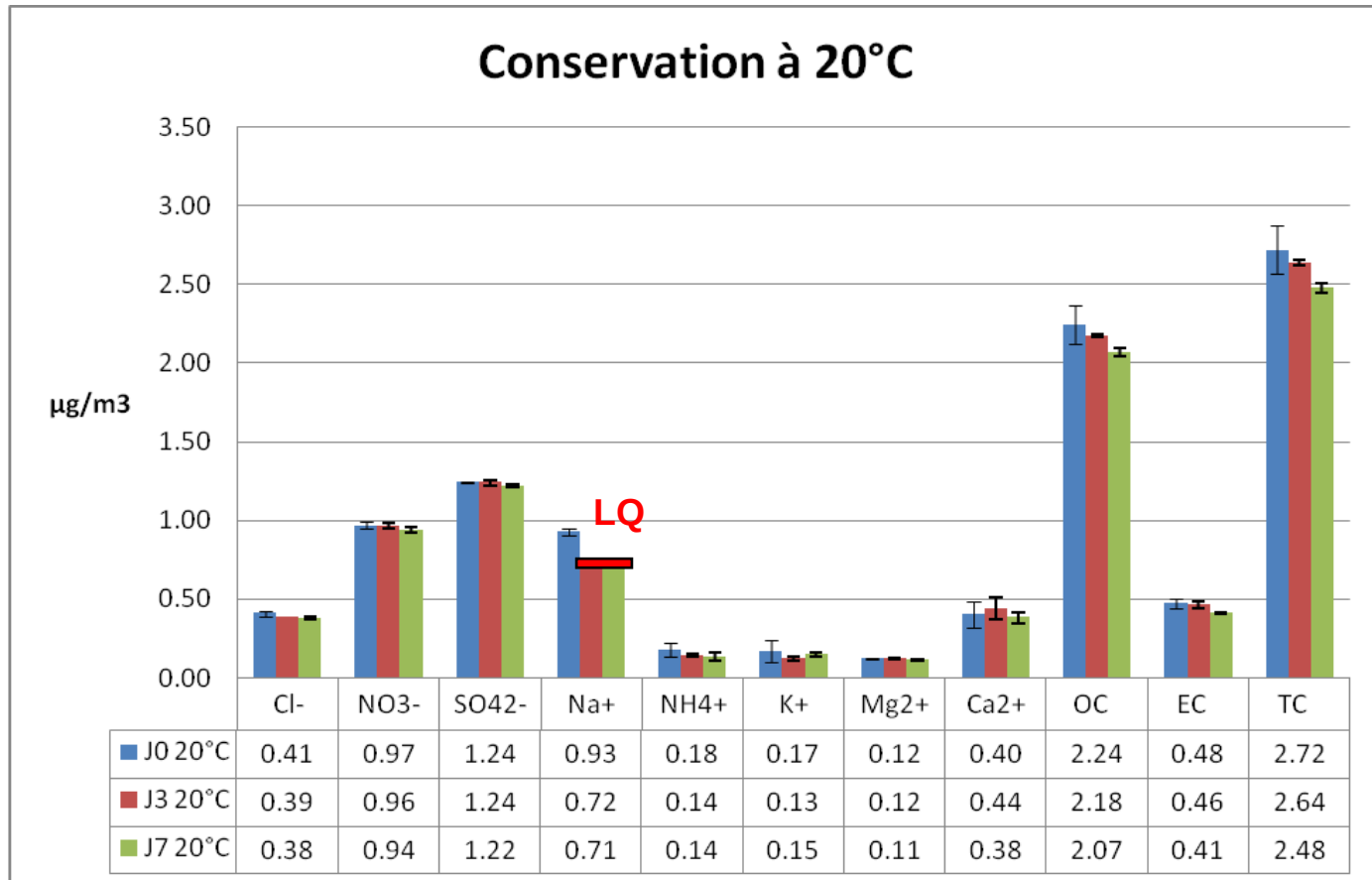
=> Bonne conservation à -18°C

Conservation et transport des échantillons



- Ammonium: forte dispersion des résultats à J0
- Perte 4% de MO au bout de 3 jours, et de 6% au bout de 7 jours
- J0 => J7 : 6% perte de la masse totale

Conservation et transport des échantillons



➤ La perte en matière carbonée est du même ordre de grandeur que pour la conservation à 6°C

➤ J0 => J7 : 9% perte de la masse totale

Conclusion des essais

Bilan des essais

- Le stockage reste optimale à -18°C pour la conservation de la partie volatile des PM
- Evaluation des pertes à 6 et 20°C sur la masse totale d'aérosol

Perte masse totale	6°C	20°C
J3	4%	5%
J7	6%	9%



Jusqu'à 9% de pertes possibles

Conclusion des essais

Bilan des essais

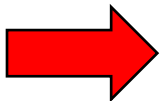
- Même étude sur filtre plus chargé, plus représentative de CARA
- Amélioration répétabilité analyses anion/cation

=> conclure sur le stockage plusieurs jours d'un filtre dans un DA80 après prélèvement



Attention: température intra DA80

Rappel: même si stockage intra DA ok => risque pollution toujours existant et vérifié!



minimiser le temps de stockage et maîtriser la température des échantillons

Perspectives

- Amélioration de la répétabilité des analyses d'ammonium et de certains cations (homogénéité, contamination, phase d'extraction?)
- Influence de la température de conservation sur filtre plus chargé
- Evaluation température intra DA80 (en fonction de la config avec/sans extraction de l'air)
- Identification des sources de pollution au cour de la vie d'un filtre (Lors des différents transports, du stockage sur le passeur du DA80 etc...)



Le prélèvement

Proposition d'une nouvelle fiche échantillon

FICHE ECHANTILLON - DISPOSITIF CARA		
Nom de l'AASQA :		Opérateur :
Site :		
Type d'échantillon :	Echantillon journalier	Blanc
<i>(rayer la mention inutile)</i>		
Date (jj/mm/aaaa) :		
- De mise en place sur le passeur : - Du prélèvement : - De la récupération :		
Volume prélevé :		Température dans la station :
Référence AASQA :		
<i>(référence de l'échantillon selon nomenclature AASQA)</i>		
Conditions du transport (glacière?):		
Observations :		