

Note technique

Travaux financés par le ministère chargé de l'environnement

EVALUATION D'UN MATERIAU DE REFERENCE CERTIFIE (MRC) PM₁₀ POUR L'ANALYSE DES HAP DANS L'AIR AMBIANT

Alexandre ALBINET (INERIS), Julie Cabillic (LNE), Caroline Rio (GIE LIC)

SYNTHESE

Les résultats obtenus lors de la Comparaison Inter-Laboratoires (CIL) HAP 2015 sur le matériau de référence certifié PM₁₀ (NIST SRM 2787) ont montré une sous-estimation, par l'ensemble des participants, de 40 %, en moyenne, des concentrations en benzo[a]pyrène par rapport aux valeurs certifiées. Ces résultats étaient préoccupants car ils mettaient en évidence soit un réel problème de mise en œuvre ou les limites techniques des normes et guides relatives à l'analyse des HAP sur les matrices air ambiant (EN NF 1549 et XP TS/CEN 16645, Guide méthodologique HAP LCSQA 2015), soit, une remise en cause des valeurs de concentrations indiquées dans le certificat d'analyse du MRC. Ainsi, un travail spécifique à ce MRC a été réalisé par le LCSQA et le GIE LIC afin d'évaluer la pertinence de son utilisation et/ou de comprendre les difficultés rencontrées pour son analyse lors de la CIL HAP 2015. Les résultats de ces travaux ont finalement montré que les valeurs certifiées et de référence indiquées sur le certificat d'analyse sont tout à fait correctes et reproductibles. Ils ont également mis en évidence que si les normes européennes en vigueur pour l'analyse des HAP dans l'air ambiant sont mises en œuvre correctement, la quantification des HAP réalisée est exacte (juste et fidèle/reproductible). De plus, il convient de bien veiller lors de l'analyse des MRC à se conformer à la prise d'essai préconisée sur le certificat d'analyse afin d'éviter tout problème d'inhomogénéité. Le LCSQA valide donc l'utilisation du MRC SRM 2787 (PM₁₀) en tant que matériau de contrôle qualité des performances de la méthode (extraction et analyse rendement d'extraction entre 80 et 120 %) des HAP dans l'air ambiant pour une prise d'essai minimum de 30 mg.

1. CONTEXTE

Les résultats obtenus lors de la Comparaison Inter-Laboratoires (CIL) HAP 2015 sur la matrice Matériau de Référence Certifié (MRC, SRM 2787, PM₁₀) (NIST, 2013) ont montré une sous-estimation, par l'ensemble des participants, de 40 %, en moyenne, des concentrations en benzo[a]pyrène (B[a]P) par rapport aux valeurs certifiées (Verlhac and Albinet, 2015). Lors de cette CIL, 15 mg du MRC ont été envoyés à chaque participant. La prise d'essai correspondait à celle utilisée lors des essais d'homogénéité. Les résultats de cette CIL sont préoccupants car ils mettent en évidence soit un réel problème de mise en œuvre des normes relatives à l'analyse des HAP sur les matrices air ambiant (NF EN 15549 et XP CEN/TS 16645) (AFNOR, 2008, 2013) ou les limites techniques de ces mêmes normes, soit, une remise en cause des valeurs de concentrations indiquées dans le certificat d'analyse du MRC produit par le NIST (National Institute of Standards and Technology, USA).

Ce MRC, SRM 2787, est le seul disponible sur le marché correspondant à une vraie matrice air ambiant PM₁₀ (par comparaison, l'ERM-CZ 100 du Joint Research Center, JRC, est une matrice assimilée PM₁₀). Il est donc ainsi extrêmement dommageable pour la qualité des données du dispositif national de surveillance de qualité de l'air de ne pas pouvoir disposer d'un tel matériau de contrôle. Les MRC doivent être intégrés lors des contrôles qualité des analyses HAP conformément aux spécifications de la norme NF EN 15549 et de la spécification technique XP CEN/TS 16645.

Ainsi, en 2015 un travail d'analyse spécifique à ce MRC a été réalisé par le LCSQA (INERIS et LNE) et le GIE LIC (Laboratoire Interrégional de Chimie) afin d'évaluer la pertinence de son utilisation et/ou de comprendre les difficultés rencontrées pour son analyse lors de la CIL HAP 2015. L'objectif à terme est de pouvoir améliorer les pratiques des laboratoires prestataires des AASQA et la qualité des données pour ces composés toxiques.

2. MATERIEL ET METHODES

L'ensemble des conditions d'extraction et d'analyse ont été appliquées selon la norme NF EN 15549, la spécification technique XP CEN/TS 16645 et le guide méthodologique pour la surveillance des HAP dans l'air ambiant et les dépôts (Albinet, 2015).

Les tests ont été réalisés en suivant les recommandations indiquées sur le certificat du MRC SRM 2787. Les extractions ont toutes été réalisées par extraction sous fluide pressurisé (Accelerated Solvent Extraction). La prise d'essai a été fixée à environ 30 mg (prise d'essai minimale recommandée dans le certificat du MRC) et plusieurs conditions d'extraction ont été testées avec deux solvants (DCM, dichlorométhane ou toluène) et deux températures d'extraction différentes propres à chaque solvant (100, 120°C pour le dichlorométhane) et 120, 150 °C pour le toluène)). Dans tous les cas, trois cycles d'extraction ont été réalisés, à 100 bars et un temps de désorption statique de 5 min. Ces conditions d'extraction ont été retenues afin d'être en adéquation avec celles fournies par le certificat d'analyse où les valeurs de référence sont différentes selon les conditions d'extraction mises en œuvre (solvant et de température) (Schantz et al., 2012) (Figure 1).

Table 5. Reference Mass Fraction Values for Selected PAHs in SRM 2787 (Dry-Mass Basis)

Extraction Conditions	Mass Fraction (mg/kg)
PFE using temperatures between 100 °C and 150 °C	
Naphthalene ^(a,b,c,d)	0.319 ± 0.022 ^(e)
1-Methylnaphthalene ^(a,b,c,d,f)	0.113 ± 0.008 ^(e)
2-Methylnaphthalene ^(a,b,c,d,f)	0.213 ± 0.014 ^(e)
1,6-Dimethylnaphthalene ^(d,f)	0.121 ± 0.013 ^(e)
Acenaphthylene ^(b,c,d)	0.153 ± 0.002 ^(e)
1-Methylphenanthrene ^(a,b,d)	0.902 ± 0.060 ^(e)
2-Methylanthracene ^(f)	0.135 ± 0.003 ^(g)
4H-cyclopenta[def]phenanthrene ^(a,d,f)	0.57 ± 0.19 ^(e)
1-Methylfluoranthene ^(b,c,d,f)	0.554 ± 0.049 ^(e)
3-Methylfluoranthene ^(a,b,c,d,f)	1.02 ± 0.16 ^(e)
4-Methylpyrene ^(d,f)	1.03 ± 0.10 ^(e)
Cyclopenta[cd]pyrene ^(b,c,d,f)	0.293 ± 0.040 ^(e)
3-Methylchrysene ^(a,d,f)	0.747 ± 0.059 ^(e)
6-Methylchrysene ^(a,d,f)	0.642 ± 0.099 ^(e)
Dibenz[a,h]anthracene ^(a,d,f,h)	0.53 ± 0.11 ^(e)
Dibenzo[a,h]pyrene ^(d)	0.248 ± 0.011 ^(g)
PFE using 100 °C	
Biphenyl ^(b)	0.133 ± 0.013 ^(g)
Dibenzothiophene ^(b)	0.164 ± 0.007 ^(g)
Phenanthrene ^(b,d,f)	3.51 ± 0.18 ^(e)
Anthracene ^(b,d,f)	0.286 ± 0.044 ^(e)
2-Methylphenanthrene ^(b,d,f)	0.831 ± 0.070 ^(e)
3-Methylphenanthrene ^(b,d,f)	0.627 ± 0.064 ^(e)
9-Methylphenanthrene ^(b,d,f)	0.440 ± 0.081 ^(e)
1,7-Dimethylphenanthrene ^(b,d)	1.09 ± 0.04 ^(e)
1-Methylpyrene ^(b,d,f)	0.978 ± 0.068 ^(e)
Benzo[c]phenanthrene ^(a,b,d,f)	1.747 ± 0.056 ^(e)
Benz[a]anthracene ^(b,c,d,f)	5.00 ± 0.61 ^(e)
PFE using 150 °C	
Biphenyl ^(a)	0.325 ± 0.011 ^(g)
Dibenzothiophene ^(a)	0.252 ± 0.007 ^(g)
Phenanthrene ^(a)	4.55 ± 0.06 ^(g)
Anthracene ^(a)	0.398 ± 0.009 ^(g)
2-Methylphenanthrene ^(a)	1.16 ± 0.03 ^(g)
3-Methylphenanthrene ^(a)	0.905 ± 0.074 ^(g)
9-Methylphenanthrene ^(a)	0.545 ± 0.044 ^(g)
1,7-Dimethylphenanthrene ^(a)	1.94 ± 0.13 ^(g)
1-Methylpyrene ^(a)	1.23 ± 0.07 ^(g)
Benzo[c]phenanthrene ^(a)	1.90 ± 0.10 ^(g)
Benz[a]anthracene ^(a)	5.79 ± 0.11 ^(g)

(a) GC/EL-MS Ia using PFE at 150 °C with toluene followed by analysis on a DB-17 column.

(b) GC/EL-MS IVa using PFE at 100 °C with toluene followed by analysis on a DB-XLB column.

(c) GC/EL-MS IVb using PFE at 150 °C with toluene followed by analysis on a DB-XLB column.

(d) GC/EL-MS V using PFE at 100 °C with DCM followed by analysis on a DB-17MS column.

Figure 1 : Exemple de l'influence des conditions d'extraction sur les concentrations en HAP déterminées dans le MRC PM₁₀ (SRM 2787) (NIST, 2013).

Les essais ont été réalisés en quatre répliques d'extraction pour chaque condition et chaque réplique a été analysée trois fois (3 injections). Les trois laboratoires participants ont réalisé la totalité des tests dans les mêmes conditions. La quantité nécessaire de MRC SRM 2787 pour la réalisation des essais a été généreusement fournie par le NIST, collaborateur de cette étude.

Un contrôle qualité a été réalisé par les 3 laboratoires par l'analyse en parallèle d'un autre MRC (SRM 1649b, urban dust) (NIST, 2015) dans les conditions opératoires de routine de chaque laboratoire (DCM, 100 ou 120 °C, 100 bars, 3 cycles, temps de désorption de 5 min). Dans ce cas-là, les prises d'essais étaient de 150 mg de MRC, conformément aux spécifications d'homogénéité du certificat d'analyse du SRM 1649b.

Pour les deux MRC testés, le taux d'humidité relative (HR) a été mesuré (Méthode Karl Fischer, HR 73, Mettler Toledo) afin de corriger les résultats de concentration obtenus et de les exprimer par unité de masse sèche de MRC (mg kg^{-1} , dry-mass basis) (HR %SRM 2787=7,81% ; HR SRM 1649b=7,35%).

Au final, les 7 HAP de la Directive 2004/107/CE (B[a]A, B[b]F, B[k]F, B[j]F, B[a]P, DB[a,h]A, Ind) et Phen, B[ghi]P et Fluoranthène ont été quantifiés par HPLC ou UPLC/Fluorescence (GIE LIC et INERIS, étalonnage externe) et par GC/MS (LNE, dilution isotopique). Avant extraction, une quantité connue de 6-méthylchrysène a été ajoutée à la masse de MRC pesée afin de servir d'étalon interne de contrôle d'extraction pour les analyses par HPLC/Fluorescence. Les analyses réalisées par le LNE ont été faites par dilution isotopique, en ajoutant avant extraction une quantité connue de 10 étalons internes d'extraction marqués ^{13}C correspondant aux composés cibles.

Les taux de récupération des étalons de contrôle d'extraction ont permis de valider les résultats obtenus selon les critères définis dans la norme NF EN 15549 et la spécification technique XP CEN/TS 16645 avec des taux de récupération qui doivent être compris entre 80 et 120 %. Au final, les résultats de 40 des 48 essais (118/140 injections) pour le MRC PM_{10} (SRM 2787) et de 11 des 12 essais (33/36 injections) pour le MRC de contrôle (SRM 1649b) ont été validés et sont discutés dans cette note (respectivement, 84 % et 92 % de données valides).

3. RESULTATS ET DISCUSSION

Les résultats obtenus pour le MRC PM_{10} évalué lors de cette étude sont présentés sur la Figure 2.

Les valeurs moyennes obtenues par les 3 laboratoires sont tout à fait comparables. La dispersion la plus importante est seulement observée pour le fluoranthène (Flt). Les résultats individuels moyens de chaque laboratoire sont en très bonne adéquation avec les valeurs indiquées sur le certificat d'analyse NIST du MRC.

Les taux de récupération moyens de chaque laboratoire sont compris entre 80 et 120 % excepté pour l'indéno[1,2,3-cd]pyrène (Ind) pour le LNE et l'INERIS et le phénanthrène (Phen) pour le LNE (130-140 %). Les taux de récupération globaux en prenant en compte l'ensemble des résultats sont compris entre 90 et 120 % ce qui est tout à fait conforme aux spécifications de la norme NF EN 15549 et la XP CEN/TS 16645. Plus spécifiquement, pour le B[a]P, taux de récupération sont excellents et compris entre 90 et 100 %.

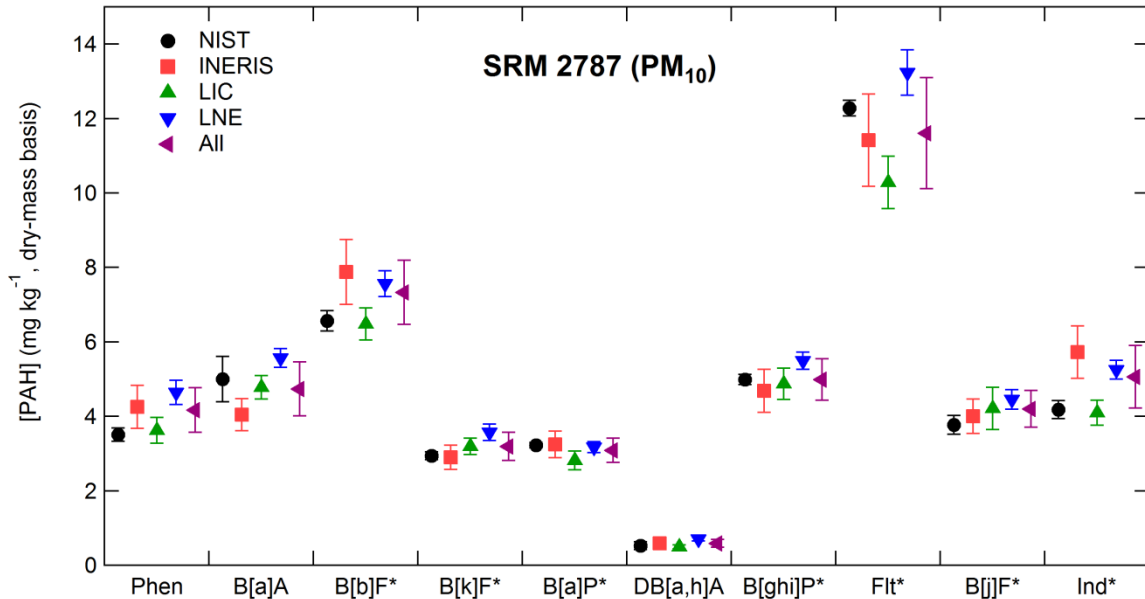


Figure 2 : Concentrations en HAP obtenues par les 3 laboratoires avec les valeurs certifiées ou de référence du certificat d'analyse NIST (SRM 2787, * valeurs certifiées. Extraction à 100 °C pour les autres valeurs de référence). La moyenne de tous les essais confondus et les écarts types associés (2σ) sont représentés ($n=39-45$).

En parallèle et en tant que contrôle qualité, les résultats obtenus pour le MRC « urban dust » SRM 1649b, communément utilisé par les laboratoires d'analyse des HAP dans l'air ambiant, sont présentés sur la Figure 3. Les valeurs moyennes obtenues par les 3 laboratoires sont ici aussi en bon accord avec toutefois une dispersion plus importante pour le fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène et le phénanthrène. Comme pour le SRM 2787 (PM₁₀), ceci peut s'expliquer par le caractère semi-volatil de ces composés. En effet, ces composés sont soit en phase gazeuse dans l'air ambiant ou partagés entre les deux phases, gazeuses et particulaires, alors que les 7 HAP à mesurer conformément à la Directive 2004/107/CE sont essentiellement associés à la phase particulaire et donc très peu volatils. Les résultats individuels moyens de chaque laboratoire ne sont pas statistiquement différents des valeurs certifiées ou de références indiquées sur le certificat d'analyse NIST du MRC. Les taux de récupération moyens de chaque laboratoire sont compris entre 90 et 120 % excepté pour l'indéno[1,2,3-cd]pyrène pour l'INERIS et le Benzo[j]fluoranthène (B[j]F) pour l'INERIS et le LIC (130-170 %). Les taux de récupération globaux en prenant en compte l'ensemble des résultats sont compris entre 90 et 120 % mis à part pour le B[j]F (140 %). Ceux-ci sont finalement conformes aux spécifications normatives (80-120 %). Pour le B[a]P, le taux de récupération moyen est de 95 %.

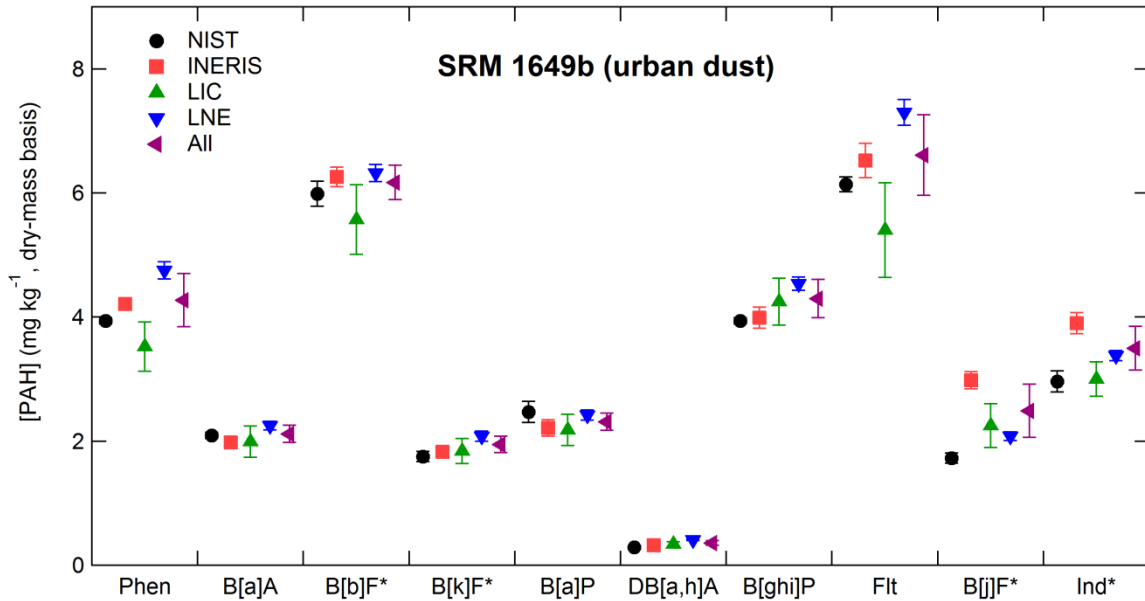


Figure 3 : Concentrations en HAP obtenus par les 3 laboratoires avec les valeurs certifiées ou de référence du certificat d'analyse NIST (SRM 1649b, * valeurs certifiées. Extraction à 100-150 °C pour les autres valeurs de référence sauf pour le B[a]P à 100 °C). La moyenne de tous les essais confondus et les écarts types (2σ) associés sont représentés ($n=9-12$).

L'ensemble de ces résultats montre une bonne adéquation avec les valeurs certifiées et de références indiquées sur le certificat d'analyse du MRC SRM 2787 (PM₁₀) ainsi qu'une bonne reproductibilité de la méthode entre les trois laboratoires. Il a également été mis en évidence que si les normes européennes en vigueur pour l'analyse des HAP dans l'air ambiant sont mises en œuvre correctement, la quantification des HAP réalisée est juste et reproductible. Il convient toutefois de bien veiller lors de l'analyse des MRC de se conformer à la prise d'essai préconisée sur le certificat d'analyse afin d'éviter tout problème lié à l'inhomogénéité. Lors de la CIL HAP 2015, comme la prise d'essai minimale préconisée sur le certificat est de 30 mg et même si la validité du SRM et son homogénéité ont été évaluées pour de prises d'essai de 10 à 30 mg, le fait d'avoir envoyé seulement environ 15 mg pourrait expliquer les faibles rendements observés.

En conclusion, le LCSQA valide l'utilisation du MRC SRM 2787 (PM₁₀) en tant que matériau de contrôle qualité des performances de la méthode (extraction et analyse, rendement d'extraction entre 80 et 120 %) des HAP dans l'air ambiant pour une prise d'essai de 30 mg minimum.

4. REFERENCES

AFNOR, 2008. NF EN 15549 - Qualité de l'air – Méthode normalisée pour le mesurage de la concentration du benzo[a]pyrène dans l'air ambiant. AFNOR.

AFNOR, 2013. XP CEN/TS 16645 - Air ambiant - Mesurage pour la mesure de benz[a]anthracène, benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène, benzo[k]fluoranthène, dibenz[a,h]anthracène, indéno[1,2,3-cd]pyrène et benzo[ghi]perylène. AFNOR.

Albinet, A., 2015. Guide méthodologique pour la surveillance des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant et dans les dépôts. LCSQA-INERIS: http://www.lcsqa.org/system/files/drc-15-152345-00912a_metrologie_hap_guide_methodologique_hap_2015_vf.pdf.

NIST, 2013. Standard reference material 2787, Fine particulate matter (<10 µm). National Institute of Standards and Technology: https://www-s.nist.gov/srmors/view_detail.cfm?srm=2787.

NIST, 2015. Standard reference material 1649b, Urban dust. National Institute of Standards and Technology: https://www-s.nist.gov/srmors/view_cert.cfm?srm=1649B.

Schantz, M. M., McGaw, E. and Wise, S. A., 2012. Pressurized Liquid Extraction of Diesel and Air Particulate Standard Reference Materials: Effect of Extraction Temperature and Pressure. Analytical Chemistry 84, 8222-8231.

Verlhac, S. and Albinet, A., 2015. European Interlaboratory Comparison for the analysis of PAH in ambient air. LCSQA: <http://www.lcsqa.org/rapport/2015/ineris/european-interlaboratory-comparison-for-the-analysis-of-pah-in-ambient-air>.