



PREAMBULE

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'Ecologie, de l'Energie, du Développement Durable et de l'Aménagement du Territoire sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.

L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.

RESUME

Depuis plusieurs années, des mesures d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont régulièrement effectuées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Depuis l'adoption de la 4^{ème} directive fille en janvier 2007, le benzo[a]pyrène est devenu un des composés présents dans l'air ambiant qui doit être surveillé et mesuré. Par conséquent, les pouvoirs publics doivent disposer de moyens fiables pour pouvoir comparer les évolutions dans le temps de ce type de pollution.

De nombreuses campagnes d'intercomparaison sur le benzo[a]pyrène ont été réalisées en France. Elles sont effectuées sur plusieurs années avec différents réseaux de mesure et laboratoires d'analyse. Dans ce cadre, les organisateurs de ces intercomparaisons doivent mettre en oeuvre des moyens techniques performants (comme les valeurs certifiées) pour pouvoir exploiter les résultats obtenus lors de ces campagnes et vérifier ainsi les compétences des laboratoires d'analyse, également consultés par les AASQA pour réaliser l'analyse de leurs prélèvements.

Dans les 2 cas, la comparaison des résultats implique que la traçabilité des analyses soit réalisée, par exemple via l'utilisation de matériaux de référence qui présentent l'avantage de pouvoir valider la méthode d'analyse, d'assurer la justesse, la fidélité et d'établir la traçabilité métrologique des résultats obtenus aux unités internationales.

Dans ce cadre, les travaux menés en 2008 ont porté sur les 2 points suivants :

- ü La fourniture de solutions étalons pour l'exercice d'intercomparaison organisé par le LCSQA-INERIS pour tester l'aptitude des laboratoires à analyser les HAP dans différents types de prélèvements,
- ü Le développement de la méthode de dopage d'un matériau en HAP pour que les laboratoires d'analyses puissent disposer à terme d'un matériau de référence certifié (MRC) pour la traçabilité des analyses de HAP dans les particules.

Les résultats obtenus sont résumés dans les paragraphes ci-après.

Compte tenu des recommandations du groupe de travail travaillant sur les polluants de la IV^{ème} directive fille qui préconise la réalisation d'essais d'intercomparaison tous les deux ans et des résultats décevants de l'exercice de 2006, il a été décidé que le LCSQA-INERIS en collaboration avec le LCSQA-LNE organiserait une nouvelle comparaison entre les laboratoires analysant les HAP pour les AASQA en 2008.

Il a été envoyé à chaque laboratoire participant, des solutions étalons, des extraits de prélèvement réel sur filtre et des filtres chargés par prélèvement dans l'air ambiant. Le LCSQA-LNE a préparé et certifié l'ensemble des solutions étalons pour cet essai d'intercomparaison.

Parallèlement, le LCSQA-LNE a poursuivi le développement du matériau de référence pour les HAP en 2008 : ce matériau de référence sera obtenu par dopage d'un matériau à définir avec des HAP.

Cette étude comprend 2 volets à savoir d'une part, le développement et la mise en œuvre d'une méthode de dopage d'un matériau à l'aide d'une solution liquide, et d'autre part, l'évaluation des performances d'une telle méthode par analyse physico-chimique.

L'étude menée en 2008 avait pour but d'optimiser les méthodes d'analyse pour pouvoir évaluer les performances de la méthode de dopage et pouvoir certifier la masse dopée sur le matériau de référence.

Des essais d'intercomparaison organisés par l'IRMM et par le BIPM ont montré que les concentrations en HAP du LCSQA-LNE avaient tendance à être surestimées.

Tout d'abord, l'échantillon à analyser (particules) subit une extraction avec un solvant chaud pressurisé pour extraire les HAP et pouvoir ensuite les analyser.

Une des méthodes mise en œuvre par le LCSQA-LNE pour l'analyse des HAP est la dilution isotopique et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (DI/GC-MS) : de par son principe, cette méthode d'analyse implique l'utilisation de molécules marquées, qui lors des essais d'intercomparaison étaient des composés deutérés.

L'étude menée en 2008 a montré que le problème de surestimation des concentrations de HAP était lié à un problème de rétention des composés marqués (composés deutérés) lors de l'extraction avec le solvant chaud pressurisé : l'utilisation de composés marqués au ^{13}C à la place des composés deutérés pour la dilution isotopique a permis de résoudre ce problème de surestimation.

La chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse permet de doser les HAP étudiés jusqu'à une concentration de 0,025 $\mu\text{g/mL}$.

Une méthode plus sensible permettant le dosage des HAP à de faibles concentrations est la chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur par fluorescence.

Le LCSQA-LNE s'est donc équipé d'un tel appareil et a réalisé un certain nombre d'essais pour déterminer ses performances métrologiques.

Après optimisation de la méthode, ces essais montrent que cet appareil est performant en termes de répétabilité, de linéarité et a des limites de détection et de quantification en adéquation avec les mesures de HAP dans l'air ambiant.

Des essais supplémentaires devront être réalisés dans le cadre du développement du matériau de référence pour les HAP en 2009.

En effet, pour confirmer les résultats, il sera nécessaire de valider la dilution isotopique avec des composés marqués au ^{13}C et de poursuivre les essais de dopage sur différents types de support.

C'est une étape délicate du développement d'un matériau de référence, car comme il a été observé précédemment avec le choix des composés marqués, des problèmes liés à des phénomènes de rétention avec la matrice peuvent avoir lieu. Il sera donc nécessaire de déterminer l'influence du solvant de dopage, le mode de séchage des particules, l'influence de la concentration de la solution en vue d'évaluer l'homogénéité et la robustesse de ce dopage.

SOMMAIRE

1. BUT DE L'ETUDE	1
2. FOURNITURE DE SOLUTIONS ETALONS POUR L'ESSAI D'INTERCOMPARAISON ORGANISE PAR LE LCSQA-INERIS.....	1
2.1. Objectif	1
2.2. Choix des HAP et de leurs concentrations dans les solutions étalons	2
2.3. Préparation des solutions étalons de HAP	4
2.4. Certification des solutions étalons	4
2.5. Conclusion	5
3. DEVELOPPEMENT D'UN MATERIAU DE REFERENCE	5
3.1. Influence du choix des molécules marquées utilisées pour la dilution isotopique	6
3.2. Mise au point de la méthode d'analyse des HAP par chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur par fluorescence	11
4. CONCLUSION GENERALE	16
5. PERSPECTIVES.....	17
6. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2008	18

1. BUT DE L'ETUDE

Depuis plusieurs années, des mesures d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont régulièrement effectuées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Depuis l'adoption de la 4^{ème} directive fille en janvier 2007, le benzo[a]pyrène est devenu un des composés présents dans l'air ambiant qui doit être surveillé et mesuré. Par conséquent, les pouvoirs publics doivent disposer de moyens fiables pour pouvoir comparer les évolutions dans le temps de ce type de pollution.

De nombreuses campagnes d'intercomparaison sur le benzo[a]pyrène ont été réalisées en France. Elles sont effectuées sur plusieurs années avec différents réseaux de mesure et laboratoires d'analyse. Dans ce cadre, les organisateurs de ces intercomparaisons doivent mettre en oeuvre des moyens techniques performants (comme les valeurs certifiées) pour pouvoir exploiter les résultats obtenus lors de ces campagnes et vérifier ainsi les compétences des laboratoires d'analyse, également consultés par les AASQA pour réaliser l'analyse de leurs prélèvements.

Dans les 2 cas, la comparaison des résultats implique que la traçabilité des analyses soit réalisée, par exemple via l'utilisation de matériaux de référence qui présentent l'avantage de pouvoir valider la méthode d'analyse, d'assurer la justesse, la fidélité et d'établir la traçabilité métrologique des résultats obtenus aux unités internationales.

Dans ce cadre, les travaux menés en 2008 ont porté sur les 2 points suivants :

- ü La fourniture de solutions étalons pour l'exercice d'intercomparaison organisé par le LCSQA-INERIS pour tester l'aptitude des laboratoires à analyser les HAP dans différents types de prélèvements,
- ü Le développement de la méthode de dopage d'un matériau en HAP pour que les laboratoires d'analyses puissent disposer à terme d'un matériau de référence certifié (MRC) pour la traçabilité des analyses de HAP dans les particules.

NOTE : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2008 est fourni en annexe 1.

2. FOURNITURE DE SOLUTIONS ETALONS POUR L'ESSAI D'INTERCOMPARAISON ORGANISE PAR LE LCSQA-INERIS

2.1. OBJECTIF

Compte tenu des recommandations du groupe de travail travaillant sur les polluants de la IV^{ème} directive fille qui préconise la réalisation d'essais d'intercomparaison tous les deux ans et des résultats décevants de l'exercice de 2006, il a été décidé que le LCSQA-INERIS en collaboration avec le LCSQA-LNE organiserait une nouvelle comparaison entre les laboratoires analysant les HAP pour les AASQA en 2008.

Il a été envoyé à chaque laboratoire participant, 3 types d'échantillons :

- Ü Des solutions étalons ;
- Ü Des extraits de prélèvement réel sur filtre ;
- Ü Des filtres chargés par prélèvement dans l'air ambiant.

La préparation des échantillons a été répartie de la manière suivante :

- Ü Le LCSQA-LNE a préparé l'ensemble des solutions étalons certifiées, contrairement à ce qui avait été effectué en 2006,
- Ü Le LCSQA-INERIS a préparé les extraits de prélèvement réel sur filtre, ainsi que les filtres chargés dans l'air ambiant.

Dans la suite du rapport, seule la préparation et la certification des solutions étalons sont reportées.

Les résultats obtenus par les participants ainsi leur comparaison avec les concentrations certifiées sont reportés dans le rapport sur la surveillance des HAP, LCSQA-INERIS, 2008.

2.2. CHOIX DES HAP ET DE LEURS CONCENTRATIONS DANS LES SOLUTIONS ETALONS

Les choix des HAP et de leurs concentrations ont été fixés lors d'une réunion entre le LCSQA-LNE et le LCSQA-INERIS en janvier 2008.

2.2.1. Choix des HAP

Les HAP à introduire dans les solutions étalons ont été choisis dans la liste fournie par la directive européenne 2004/107/CE.

Les huit HAP retenus correspondent à ceux qui sont le plus souvent étudiés et qui sont représentatifs, d'un point de vue analytique, de l'ensemble des HAP (cf. tableau 1).

Composés	Abréviation	Composés	Abréviation
Benzo[a]pyrène	B[a]P	Benzo[k]fluoranthène	B[k]F
Benzo[a]anthracène	B[a]A	Dibenzo[a,h]anthracène	Db[a,h]A
Benzo[b]fluoranthène	B[b]F	Indeno[1,2,3,c-d]pyrène	IP
Benzo[j]fluoranthène	B[j]F	Phénanthrène	PHE

Tableau 1 : Liste des HAP étudiés lors de l'essai d'intercomparaison organisé par le LCSQA-INERIS

2.2.2. Concentrations des HAP

Le B[a]P est un composé réglementé du fait de sa grande toxicité.

Les concentrations cibles sélectionnées pour ce composé lors de l'essai d'intercomparaison sont déterminées à partir des seuils réglementaires et des débits de prélèvement (cf. tableau 2).

Concentrations cibles	Type de prélèvement
0,3.10 ³ µg/ml	Limite basse pour un bas débit
10.10 ³ µg/ml	Limite basse pour un haut débit
24.10 ³ µg/ml	Valeur cible pour un bas débit
720.10 ³ µg/ml	Valeur cible pour un haut débit

Tableau 2 : Concentrations cibles pour le Benzo[a]Pyrène

Les concentrations cibles, pour les 7 autres HAP, ont été établies de manière à être représentatives des concentrations observées sur des échantillons réels et sont de l'ordre des valeurs indiquées dans le tableau 3.

B[a]A=B[a]P	Db[a,h]A =0,20*B[a]P
B[b]F=2*B[a]P	IP=2*B[a]P
B[j]F=B[a]P	PHE=5*B[a]P
B[k]F=0,75*B[a]P	-

Tableau 3 : Concentrations cibles pour les 7 autres HAP

Le tableau 4 ci-après résume les concentrations en HAP des quatre solutions étalons à préparer, en tenant compte des rapports naturels des concentrations observées.

Composés	Concentration (µg de composé/ml de toluène)			
	Sol. 1	Sol. 2	Sol. 3	Sol. 4
B[a]P	0,72	0,024	0,010	0,00030
B[a]A	0,72	0,024	0,010	0,00030
B[b]F	1,4	0,048	0,020	0,00060
B[j]F	0,72	0,024	0,010	0,00030
B[k]F	0,54	0,018	0,0075	0,00023
Db[a,h]A	0,43	0,014	0,0060	0,00018
IP	1,4	0,048	0,020	0,00060
Phe	3,6	0,12	0,050	0,0015

Tableau 4 : Bilan des concentrations en HAP dans chacune des quatre solutions étalons à préparer

NOTE La limite de quantification de l'appareil de mesure pour le Dibenzo[a,h]anthracène est très faible : c'est pourquoi la concentration des solutions étalons pour ce composé a été multipliée par trois, par rapport à celle définie dans le tableau 3, pour pouvoir la quantifier.

2.3. PREPARATION DES SOLUTIONS ETALONS DE HAP

Huit solutions mères (une pour chaque composé) ont été préparées dans le toluène à partir des composés purs du fabricant CIL CLUZEAU.

La solution étalon 1 a été ensuite préparée dans le toluène par gravimétrie à partir des huit solutions mères préparées précédemment.

Les solutions étalons 2, 3 et 4 ont été obtenues par dilution gravimétrique dans le toluène de la solution étalon 1 :

- ü Sol 2 : dilution par 30 de la solution étalon 1
- ü Sol 3 : dilution par 72 de la solution étalon 1
- ü Sol 4 : dilution par 2400 de la solution étalon 1

Les concentrations théoriques de chaque HAP dans les quatre solutions étalons sont obtenus à partir des pesées réalisées lors des dilutions de la solution étalon 1.

Les résultats sont présentés dans le tableau 5 ci-dessous.

Composés	Concentration (µg de composé/ml de toluène)			
	Sol. 1	Sol. 2	Sol. 3	Sol. 4
B[a]P	0,63	0,021	0,0089	0,00024
B[a]A	0,64	0,021	0,0090	0,00024
B[b]F	1,3	0,042	0,018	0,00048
B[j]F	0,62	0,021	0,0087	0,00023
B[k]F	0,47	0,015	0,0066	0,00018
Db[a,h]A	0,36	0,012	0,0050	0,00013
IP	1,2	0,041	0,017	0,00046
Phe	3,1	0,10	0,044	0,0012

Tableau 5 : Concentrations théoriques des quatre solutions étalons préparées par gravimétrie

2.4. CERTIFICATION DES SOLUTIONS ETALONS

La certification de la concentration de la solution étalon 1 a été réalisée par dilution isotopique et analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Les composés utilisés pour la dilution isotopique sont des HAP marqués au carbone 13.

Les concentrations en HAP des solutions étalons 2, 3 et 4 sont très faibles et donc non quantifiables en GC/MS à des niveaux d'incertitude attendus pour des solutions certifiées. Comme elles ont été préparées par gravimétrie à partir de la solution étalon 1, leurs concentrations ont été calculées théoriquement à partir des masses pesées lors des dilutions.

Une fois préparées, les solutions étalons ont été ensuite réparties dans des flacons destinés aux participants de l'essai d'intercomparaison.

Le tableau 6 résume les concentrations des solutions étalons envoyées aux participants.

		Phe	B[a]A	Somme des composés B[b]F B[j]F B[k]F	B[a]P	IP	Db[a,h]A
Sol. 1	Concentration (µg de composé/ml de toluène)	3,086	0,610	2,37	0,618	1,242	0,369
	Incertitude U(k=2) (µg/ml)	0,066	0,030	0,11	0,030	0,030	0,048
Sol. 2	Concentration (µg de composé/ml de toluène)	0,1026	0,0203	0,0788	0,0205	0,0413	0,0123
	Incertitude U(k=2) (µg/ml)	0,0022	0,0010	0,0036	0,0010	0,0010	0,0016
Sol. 3	Concentration (µg de composé/ml de toluène)	0,04358	0,00862	0,0335	0,00873	0,01754	0,00522
	Incertitude U(k=2) (µg/ml)	0,00094	0,00042	0,0015	0,00042	0,00043	0,00067
Sol. 4	Concentration (µg de composé/ml de toluène)	0,001162	0,000230	0,000892	0,000233	0,000468	0,000139
	Incertitude U(k=2) (µg/ml)	0,000038	0,000013	0,000047	0,000012	0,000016	0,000018

Tableau 6 : Concentrations des solutions étalons préparées pour l'essai d'intercomparaison de 2008

2.5. CONCLUSION

Les résultats obtenus par les participants ont été exploités par le LCSQA-INERIS (cf. Surveillance des HAP, LCSQA-INERIS, 2008).

3. DEVELOPPEMENT D'UN MATERIAU DE REFERENCE

Le développement du matériau de référence pour les HAP a été poursuivi en 2008. Ce matériau de référence sera obtenu par dopage d'un matériau à définir avec des HAP.

Cette étude comprend 2 volets :

- ü Le développement et la mise en œuvre d'une méthode de dopage d'un matériau à l'aide d'une solution liquide,
- ü L'évaluation des performances d'une telle méthode par analyse physico-chimique.

L'étude menée en 2008 avait pour but d'optimiser les méthodes d'analyse pour pouvoir évaluer les performances de la méthode de dopage et pouvoir certifier la masse dopée sur le matériau de référence.

3.1. INFLUENCE DU CHOIX DES MOLECULES MARQUEES UTILISEES POUR LA DILUTION ISOTOPIQUE

3.1.1. Résultats de l'essai d'intercomparaison organisé par l'IRMM

3.1.1.1. Contexte

L'IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) qui est l'un des 7 laboratoires de la Commission Européenne a proposé de développer des MRC pour les HAP. Dans ce cadre, lors de la 8^{ème} réunion AQUILA de juin 2006, l'IRMM a proposé d'organiser un essai d'intercomparaison et le LCSQA-LNE s'est porté candidat pour y participer.

3.1.1.2. Objectif

L'IRMM a sélectionné cinq types d'échantillons : deux sont des matériaux de référence certifiés pour d'autres substances :

1. BCR-605 : particules urbaines certifiées pour le triméthylplomb,
2. BCR-723 : particules de route certifiées pour le palladium, le platine et le rhodium,

Et trois sont des particules collectées spécialement pour cette campagne :

3. Particules de tunnel, prélevées sur les murs d'un tunnel routier,
4. Particules collectées sur un filtre en hiver,
5. Particules collectées sur un filtre en été.

Les filtres ayant servi de support à la collecte sont ceux du système de ventilation de l'IRMM.

Les matériaux ont été séchés, tamisés et broyés avant d'être mis en flacon, chacun contenant environ 0,5 g. Ils ont été nommés particules 1, 2, 3, 4 et 5 mais dans un ordre différent de celui cité précédemment.

Chaque laboratoire a reçu deux flacons pour chaque matériau candidat.

3.1.1.3. Résultats

Les composés étudiés sont listés dans le tableau 7.

Composés	Abréviation
Benzo[a]pyrène	BaP
Benzo[g,h,i]pérylène	BghiP
Phénanthrène	Ph
Fluoranthène	Flu
Benzo[a]anthracène	BaA
Benzo[k]fluoranthène	BkF
Dibenzo[a,h]anthracène	DahA
Indeno[1,2,3,c-d]pyrène	I123P

Tableau 7 : Liste des composés étudiés lors de l'essai d'intercomparaison organisé par l'IRMM

Huit laboratoires ont participé à ces essais.

Le LCSQA-LNE a déterminé la concentration des différents matériaux à partir d'analyses mettant en œuvre la dilution isotopique et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (DI/GC-MS) (cf. rapport "Développement de matériaux de référence pour les HAP, LCSQA-LNE, novembre 2007").

Les figures 1 et 2 présentent quelques résultats obtenus avec les résultats du LCSQA-LNE sous le nom de Lab5.

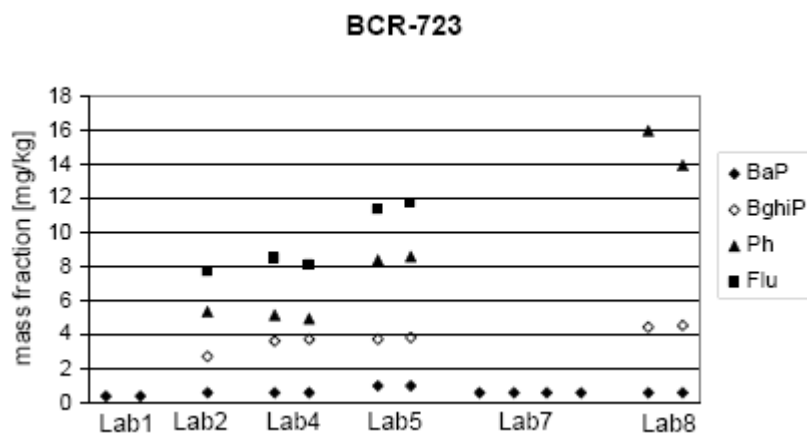


Figure 1 : Résultats obtenus pour l'échantillon BCR-723

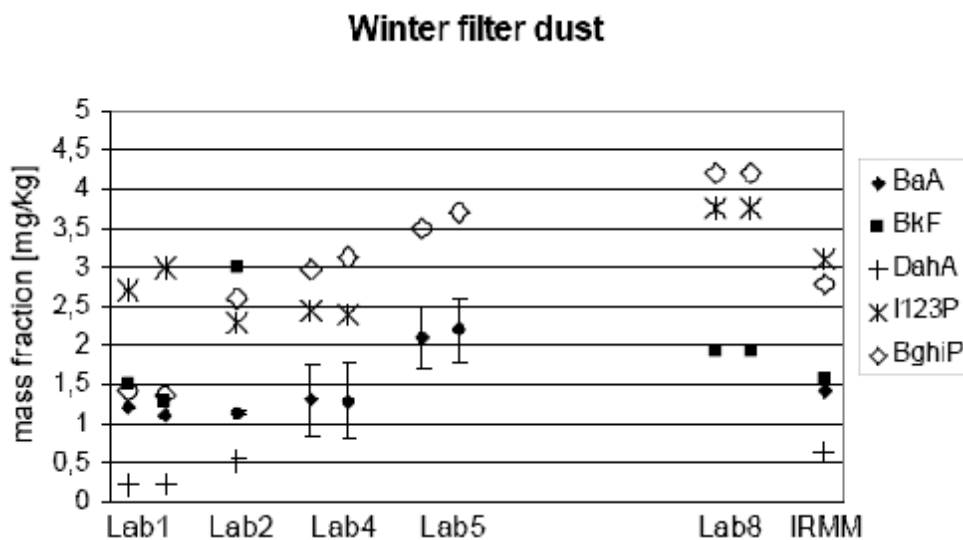


Figure 2 : Résultats obtenus pour l'échantillon Winter filter dust

3.1.1.4. Conclusion

Les résultats sont satisfaisants dans l'ensemble. Cependant, ils montrent une légère tendance à la surestimation des concentrations des HAP dosés. En effet, comme le laboratoire 8, les résultats du LCSQA-LNE sont souvent plus élevés que ceux des autres laboratoires.

Cette tendance à la surestimation de la concentration des HAP dans les particules a été confirmée lors d'un essai d'intercomparaison organisé par le Bureau International des Poids et Mesures (BIPM).

3.1.2. Optimisation de la méthode analytique

Les résultats obtenus lors des essais d'intercomparaison organisés par l'IRMM et le BIPM ayant mis en évidence une surestimation de la concentration des HAP dans les particules, il a été décidé de mener une étude pour essayer de déterminer la cause du problème.

Après étude, il est apparu que cela pouvait être lié à un problème d'extraction des composés marqués.

De plus, des problèmes de rétention des composés marqués (HAP deutérés) sur l'alumine (la matrice étudiée) avaient déjà été observés lors des essais effectués en 2007.

Lors de l'étape d'extraction par solvant chaud pressurisé, la cellule d'extraction est remplie avec de l'alumine qui retiendrait les molécules marquées. Si les HAP deutérés sont retenus sur la matrice de remplissage de la cellule lors de l'extraction, le rapport entre l'aire du pic du composé non marqué et celle du composé marqué change et la concentration calculée est plus élevée que celle de l'échantillon, ce qui entraîne une surestimation de la concentration des composés.

Des tests de dopage de matrices solides ont été effectués, afin de comparer le comportement des produits marqués tels que les "HAP deutérés" et les "HAP ¹³C" lors d'une extraction à l'ASE (Accelerated solvent extraction).

Pour cela, cinq composés ont été étudiés :

- ü Phénanthrène
- ü Benzo[a]anthracène
- ü Benzo[a]pyrène
- ü Indeno[1,2,3,c-d]pyrène
- ü Dibenzo[a,h]anthracène

L'extraction a été testée avec deux solvants différents (hexane et dichlorométhane) et sur quatre matrices solides de remplissage de la cellule d'extraction différentes (sable, alumine, Na₂SO₄ et un mélange Sable + Alumine).

3.1.2.1. Mode opératoire

Pour vérifier la différence d'efficacité entre les deux types de molécules marquées (HAP deutérés et HAP ¹³C), un mélange de HAP non marqués, de HAP deutérés et de HAP ¹³C est préparé.

Pour s'affranchir des variations de signal qui peuvent être engendrées par l'appareil GC/MS, un étalon interne est ajouté : PCB 101 (un polychlorobiphényle). Cet étalon interne a été sélectionné pour son temps de rétention qui se situe au milieu du chromatogramme des composés HAP étudiés et car il ne coélué avec aucun des HAP marqués ou non.

La préparation est explicitée sur la figure 3 ci-après.

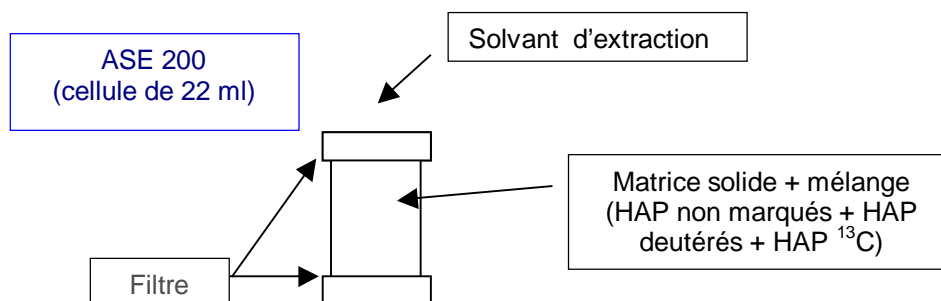


Figure 3 : Présentation de l'ASE 200

Un cycle d'extraction est composé de plusieurs étapes :

1. Remplissage de la cellule avec du solvant.
2. Chauffage de la cellule (équilibre).
3. Phase statique d'extraction.
4. Rinçage avec du solvant neuf.
5. Purge à l'azote.
6. Remise à pression atmosphérique du système.

L'extrait récupéré est alors évaporé sous flux d'azote et le PCB 101 est ajouté. Pour chaque matrice solide étudiée, trois dopages indépendants ont été réalisés et analysés.

3.1.2.2. Résultats obtenus

Le traitement des résultats est effectué sur les rapports obtenus entre les composés de dopage (HAP non marqués, HAP deutéré et HAP ¹³C) et le PCB101 (Étalon interne), afin de déterminer le comportement de chacun des composés lors d'une extraction par solvant chaud pressurisé.

Les comportements des cinq HAP sont comparables au cours de l'extraction ; de même, le type de solvant n'a pas d'influence sur les résultats. C'est pourquoi il est choisi de ne présenter que les résultats obtenus avec le phénanthrène et l'hexane comme solvant d'extraction, pour faciliter la compréhension des résultats (cf. figure 4).

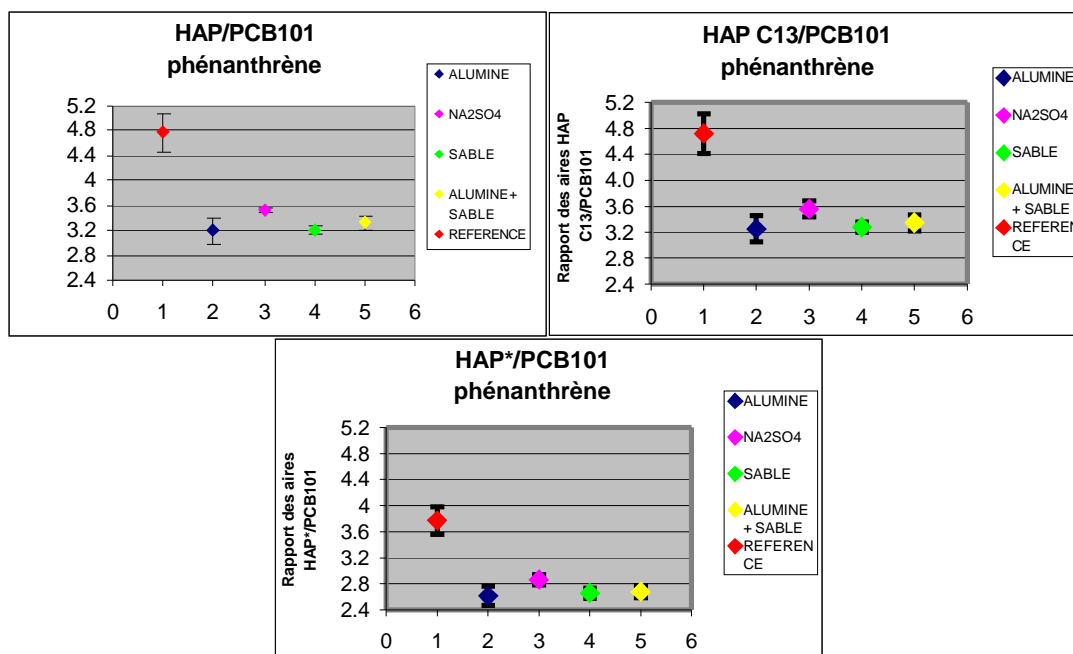


Figure 4 : Comportement du phénanthrène non marqué, marqué ^{13}C et deutéré

La figure 4 montre que :

- ü le rapport "HAP ^{13}C /PCB101" est comparable à celui du "HAP non marqué/PCB101",
- ü le rapport "HAP*(deutééré)/PCB 101" est plus faible que celui du "HAP non marqué/PCB101".

Ces résultats permettent de conclure que lors de l'extraction par solvant chaud pressurisé, les HAP ^{13}C réagissent de façon similaire aux HAP non marqués. A l'inverse, les HAP deutérés montrent un rapport plus faible, ce qui met en évidence une rétention plus importante de ces composés.

Les rapports obtenus entre les HAP non marqués et les composés marqués (HAP deutérés et HAP ^{13}C) ont également été calculés.

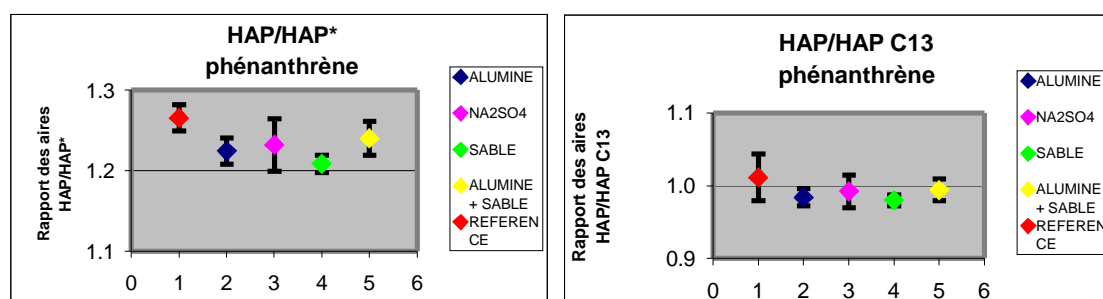


Figure 5 : Rapports entre le phénanthrène non marqué et les composés marqués

Les graphes montrent que le rapport entre HAP non marqué et HAP ^{13}C est très proche de 1, et que celui entre HAP non marqué et HAP deutéré est compris entre 1,2 et 1,3.

De plus, le rapport HAP non marqué/HAP ^{13}C de la référence (c'est à dire du mélange HAP n'ayant pas subi d'extraction ASE) est proche des rapports obtenus par extraction solvant chaud pressurisé avec les différents types de supports, ce qui n'est pas le cas pour les résultats obtenus avec les rapports d'aire HAP non marqué/HAP deutéré.

3.1.3. Conclusion

Les essais effectués ont permis de montrer que les HAP ^{13}C réagissent de manière identique aux HAP non marqués lors de l'extraction : par contre, il est constaté une différence de comportement entre les HAP non marqués et les HAP deutérés lors de l'extraction.

Cette conclusion permet d'expliquer les résultats obtenus lors des essais d'intercomparaison organisés par l'IRMM et le BIPM.

Pour les futurs essais, comme les HAP deutérés entraînent une surestimation de la concentration en HAP, la dilution isotopique pour ce type de molécules sera désormais réalisée avec des molécules marquées au ^{13}C .

3.2. MISE AU POINT DE LA METHODE D'ANALYSE DES HAP PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE HAUTE PERFORMANCE COUPLEE A UN DETECTEUR PAR FLUORESCENCE

3.2.1. Objectif

La chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse permet de doser les HAP étudiés jusqu'à une concentration de 0,025 $\mu\text{g/mL}$. C'est pourquoi le dosage des solutions étalons 2, 3 et 4 (cf. paragraphe 2) n'est pas possible par cette technique.

Une méthode plus sensible qui permettrait le dosage des HAP à de faibles concentrations est la chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur par fluorescence. Toutefois, ce n'est pas une méthode de référence primaire, car il n'est pas possible de mettre en oeuvre la dilution isotopique avec cette technique d'analyse.

Cependant, au vu de ses qualités intrinsèques (bonnes répétabilité, reproductibilité, linéarité...), cet outil analytique semble indispensable, surtout dans le cadre du développement des matériaux de référence certifiés contenant de faibles concentrations de HAP.

C'est pourquoi, le LCSQA-LNE s'est équipé d'un tel système analytique en 2007 et a réalisé un certain nombre d'essais en 2008 pour déterminer ses performances métrologiques.

3.2.2. Optimisation des paramètres de la méthode analytique

La méthode analytique a été mise au point sur une chaîne HPLC/Fluo Surveyor (Thermo) avec une colonne Stability HAP- 5 μ de longueur 250 mm et de diamètre 4 mm.

Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission ainsi que les temps de rétention pour chaque composé sont résumés dans le tableau 8.

Composés	Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Temps de rétention (min)
Phénanthrène	275	350	10,807
Benzo[a]anthracène	260	420	18,117
Benzo[j]fluoranthène	220	500	21,297
Benzo[b]fluoranthène	220	500	21,947
Benzo[k]fluoranthène	290	430	23,643
Benzo[a]pyrène	290	430	24,567
Dibenzo[a,h]anthracène	290	430	27,003
Indeno[1,2,3,c-d]pyrène	250	500	28,350

Tableau 8 : Longueurs d'onde d'excitation et d'émission ainsi que les temps de rétention pour chaque composé

Ces longueurs d'onde ont été optimisées expérimentalement pour chaque composé. En effet, à partir des données fournies par une norme internationale NF EN ISO 17993 (juillet 2004), nous avons fait varier les longueurs d'onde jusqu'à obtenir une réponse maximum.

Par ailleurs, il a été déterminé les gradients des solvants utilisés pour les différentes phases de la méthode analytique (cf. tableau 9).

Temps (min)	Acétonitrile (%)	Eau (%)	Débit (mL/min)
2,00	50	50	1
20,00	85	15	1
25,00	100	0	1
32,00	100	0	1
34,00	50	50	1
40,00	50	50	1

Tableau 9 : Gradients des solvants

Dans ces conditions, le chromatogramme obtenu permet de bien séparer les composés étudiés (cf. figure 7).

3.2.3. Estimation de la répétabilité

Un mélange des huit HAP, à une concentration de 0,1 μ g/g, a été injecté neuf fois en HPLC/Fluo (volume d'injection : 20 μ L).

Le tableau 10 résume les résultats obtenus.

Composés	Moyenne des aires (f.u.)	Ecart-type (f.u.)	Coefficient de variation (%)*
Phénanthrène	7767506	23508	0,30
Benzo[a]anthracène	22979890	88837	0,39
Benzo[j]fluoranthène	793660	14468	1,82
Benzo[b]fluoranthène	5653077	27882	0,49
Benzo[k]fluoranthène	71009122	357525	0,50
Benzo[a]pyrène	61191849	340794	0,56
Dibenzo[a,h]anthracène	20184411	138353	0,68
Indeno[1,2,3,c-d]pyrène	5446939	92130	1,69

Tableau 10 : Résultats des essais de répétabilité

(*) Ecart-type x 100/moyenne

Les résultats obtenus présentent des écarts-types et des coefficients de variation très faibles, ce qui signifie que l'analyse est bien répétable.

3.2.4. Détermination de la linéarité

La linéarité a été réalisée sur chacun des composés en injectant 25 µL d'un mélange de HAP aux concentrations : 0,005 ; 0,025 ; 0,05 ; 0,1 et 0,5 µg/g. Les résultats sont présentés sur les figures 6.

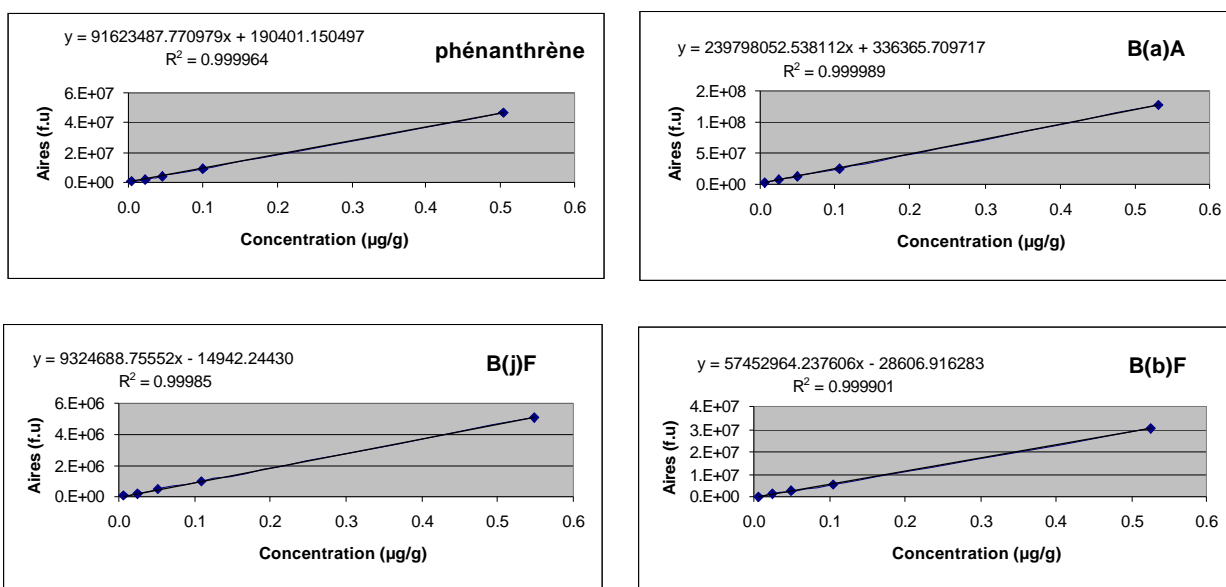


Figure 6 : Résultats des essais de linéarité

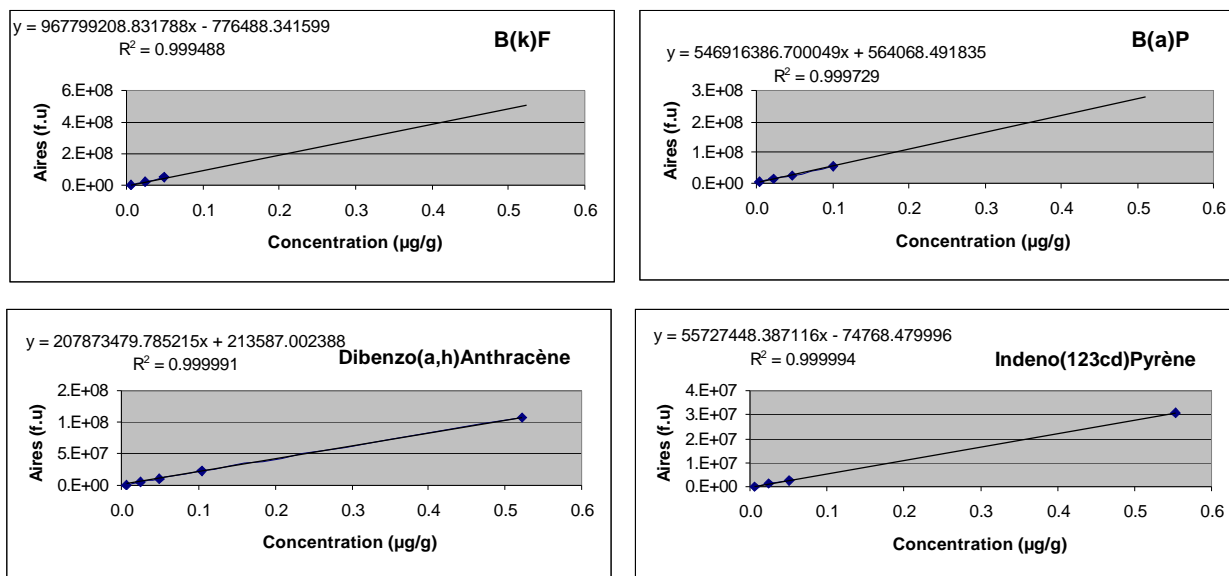


Figure 6 (suite) : Résultats des essais de linéarité

Des problèmes de saturation du signal pour le Benzo[k]fluoranthène ont été rencontrés. C'est pourquoi il n'y a que trois points pour l'essai de linéarité de ce composé.

La linéarité est très bonne sur l'ensemble des composés étudiés, puisque les coefficients de régression R^2 sont très proches de 1 (entre 0,99949 et 0,99999).

3.2.5. Détermination des limites de détection et de quantification

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) ont été déterminées en analysant un mélange des huit HAP à des concentrations correspondant aux LQ et LD évaluées théoriquement.

Rappel des définitions :

LD : le rapport entre la hauteur du signal et celle du bruit de fond doit être proche de 3.

LQ : le rapport entre la hauteur du signal et celle du bruit de fond doit être proche de 10, mais il faut également que le coefficient de variation soit inférieur à 20%.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 11.

Composés	LD (µg/g)	LQ (µg/g)
Phénanthrène	0,000125	0,000625
Benzo[a]anthracène	0,000085	0,00025
Benzo[j]fluoranthène	0,010	0,025
Benzo[b]fluoranthène	0,00125	0,005
Benzo[k]fluoranthène	0,000005	0,00005
Benzo[a]pyrène	0,000005	0,000085
Dibenzo[a,h]anthracène	0,000015	0,000125
Indeno[1,2,3,c-d]pyrène	0,005	0,025

Tableau 11 : Limites de détection et de quantification de la méthode

La réponse des composés est très variable, ce qui entraîne des limites de détection et de quantification très différentes d'un HAP à l'autre (cf. figure 7). En effet, par exemple, la détection HPLC/Fluo est mille fois plus sensible pour le benzo[k]fluoranthène que pour l'indeno[1,2,3,c-d]pyrène (cf. tableau 11 et figure 7).

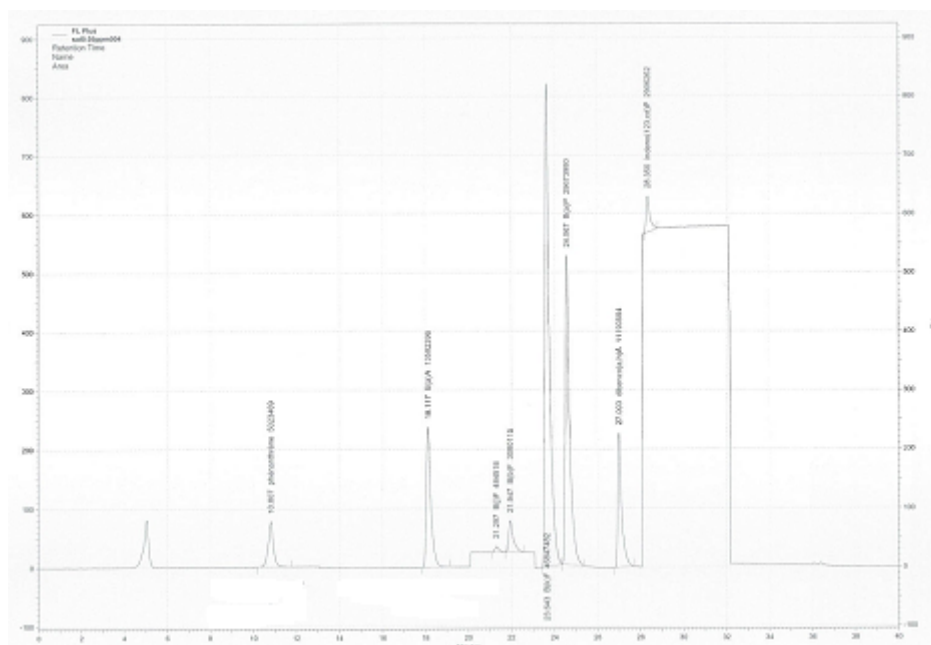


Figure 7 : Chromatogramme d'un mélange liquide de 8 HAP à 0,05 µg/g

4. CONCLUSION GENERALE

Compte tenu des recommandations du groupe de travail travaillant sur les polluants de la IV^{ème} directive fille qui préconise la réalisation d'essais d'intercomparaison tous les deux ans et des résultats décevants de l'exercice de 2006, il a été décidé que le LCSQA-INERIS en collaboration avec le LCSQA-LNE organiserait une nouvelle comparaison entre les laboratoires analysant les HAP pour les AASQA en 2008.

Il a été envoyé à chaque laboratoire participant, des solutions étalons, des extraits de prélèvement réel sur filtre et des filtres chargés en réalisant des prélèvements dans l'air ambiant.

Le LCSQA-LNE a préparé et certifié l'ensemble des solutions étalons pour cet essai d'intercomparaison.

Parallèlement, le LCSQA-LNE a poursuivi le développement du matériau de référence pour les HAP en 2008 : ce matériau de référence sera obtenu par dopage d'un matériau à définir avec des HAP.

Cette étude comprend 2 volets à savoir d'une part, le développement et la mise en œuvre d'une méthode de dopage d'un matériau à l'aide d'une solution liquide, et d'autre part, l'évaluation des performances d'une telle méthode par analyse physico-chimique.

L'étude menée en 2008 avait pour but d'optimiser les méthodes d'analyse pour pouvoir évaluer les performances de la méthode de dopage et pouvoir certifier la masse dopée sur le matériau de référence.

Des essais d'intercomparaison organisés par l'IRMM et par le BIPM ont montré que les concentrations en HAP du LCSQA-LNE avaient tendance à être surestimées.

Tout d'abord, l'échantillon à analyser (particules) subit une extraction avec un solvant chaud pressurisé pour extraire les HAP et pouvoir ensuite les analyser.

Une des méthodes mise en œuvre par le LCSQA-LNE pour l'analyse des HAP est la dilution isotopique et la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (DI/GC-MS) : de par son principe, cette méthode d'analyse implique l'utilisation de molécules marquées, qui lors des essais d'intercomparaison étaient des composés deutérés.

L'étude menée en 2008 a montré que le problème de surestimation des concentrations de HAP était lié à un problème de rétention des composés marqués (composés deutérés) lors de l'extraction avec le solvant chaud pressurisé : l'utilisation de composés marqués au ¹³C à la place des composés deutérés pour la dilution isotopique a permis de résoudre ce problème de surestimation.

La chromatographie gazeuse couplée à un spectromètre de masse permet de doser les HAP étudiés jusqu'à une concentration de 0,025 µg/mL.

Une méthode plus sensible permettant le dosage des HAP à de faibles concentrations est la chromatographie liquide à haute performance couplée à un détecteur par fluorescence.

Le LCSQA-LNE s'est donc équipé d'un tel appareil et a réalisé un certain nombre d'essais pour déterminer ses performances métrologiques.

Après optimisation de la méthode, ces essais montrent que cet appareil est performant en termes de répétabilité, de linéarité et a des limites de détection et de quantification en adéquation avec les mesures de HAP dans l'air ambiant.

5. PERSPECTIVES

Des essais supplémentaires sont à réaliser dans le cadre du développement du matériau de référence pour les HAP.

En effet, pour confirmer les résultats, il sera nécessaire de valider la dilution isotopique avec des composés marqués au ^{13}C et de poursuivre les essais de dopage sur différents types de support.

C'est une étape délicate du développement d'un matériau de référence, car comme il a été observé précédemment avec le choix des composés marqués, des problèmes liés à des phénomènes de rétention avec la matrice peuvent avoir lieu. Il sera donc nécessaire de déterminer l'influence du solvant de dopage, le mode de séchage des particules, l'influence de la concentration de la solution en vue d'évaluer l'homogénéité et la robustesse de ce dopage.

6. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2008

Métrologie – Assurance qualité

Programme pluriannuel

DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX DE REFERENCE POUR LES HAP

Responsable de l'étude : LNE

1. OBJECTIF

Depuis plusieurs années, des mesures de HAP sont régulièrement effectuées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Par conséquent, les pouvoirs publics doivent disposer de moyens fiables pour pouvoir comparer les évolutions dans le temps de ce type de pollution.

De plus, de nombreuses campagnes d'intercomparaison sur le benzo(a)pyrène ont été réalisées en France. Elles sont effectuées sur plusieurs années avec différents réseaux de mesure et laboratoires d'analyse. Dans ce cadre, les organisateurs d'intercomparaisons doivent disposer de moyens techniques performants pour pouvoir exploiter les résultats obtenus lors de ces campagnes et vérifier ainsi les compétences des laboratoires d'analyse, également consultés par les AASQA pour réaliser l'analyse de leurs prélèvements.

Dans les 2 cas, la comparaison des résultats implique que la traçabilité des analyses soit réalisée, par exemple via l'utilisation de matériaux de référence certifiés (MRC) qui présentent l'avantage de pouvoir valider la méthode d'analyse, d'assurer la justesse, la fidélité et d'établir la traçabilité métrologique des résultats obtenus aux unités internationales.

L'objectif final de cette étude est de pouvoir définir les conditions de dopage d'un matériau en HAP afin que les laboratoires d'analyses puissent disposer d'un MRC pour la traçabilité des analyses de HAP dans les particules.

2. CONTEXTE ET TRAVAUX ANTERIEURS

L'IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) qui est l'un des 7 laboratoires de la Commission Européenne a proposé de développer des MRC pour les HAP. Dans le cadre de ce développement, lors de la 8^{ème} réunion AQUILA en Juin 2006, l'IRMM a proposé un essai inter laboratoires. Travaillant déjà sur ce sujet, il semblait important que le LNE participe à cet exercice.

Pour sa réalisation, l'IRMM a sélectionné cinq matériaux afin de les tester en vue peut-être de la certification de l'un d'eux. La participation du LNE a consisté à réaliser la détermination des HAP sur les cinq matériaux distribués par l'IRMM avec quatre répétitions pour chacun, en mettant en œuvre la dilution isotopique associée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (méthode primaire). Les résultats ne sont pas encore connus à ce jour.

Comme cet essai inter laboratoires a nécessité 2 mois de travail, le programme de travail initialement proposé par le LNE pour 2007 a pris un peu de retard. En 2007, le LNE s'était proposé de déterminer si une méthode simple telle que le dopage de particules par solution liquide pouvait répondre aux exigences de la fabrication d'un matériau de référence.

Le développement de cette méthode devait permettre d'étudier en détail les conditions d'imprégnation des particules afin d'obtenir une répartition homogène et une bonne stabilité du matériau dans le temps. Des premiers essais de dopage de matériaux inertes ont pu être réalisés, mais n'ont pas donné des résultats satisfaisants. Toutefois, ils ont permis de mettre en évidence que le point le plus critique est le choix de l'absorbant. Ceci est dû aux interactions entre les analytes et les absorbants.

En 2007, le LNE s'est également équipé d'une chromatographie en phase liquide couplé à un spectromètre fluorescence.

3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2008

En 2008, le LNE propose de continuer le développement de la méthode de dopage qui comprendra plusieurs étapes, à savoir :

- ü La préparation d'une solution titrée de HAP par gravimétrie, dans laquelle seront versées des particules synthétiques ou des particules nettoyées,
- ü L'agitation pendant plusieurs heures de cette solution,
- ü Le séchage de ces particules,
- ü La répartition de la masse de particules dopées obtenue en lot contenant chacun la même quantité,
- ü La réalisation de tests d'homogénéité sur les différents lots.

En 2008, le LNE propose également de développer la méthode d'analyse des HAP avec le chromatographe en phase liquide couplé à un spectromètre fluorescence acheté en 2007.

Au vu des résultats préliminaires, il est essentiel de définir la nature des particules à doper. D'autres paramètres tels que la nature du solvant, le temps d'agitation, la température seront à étudier également.

4. COLLABORATION

Ø MEDAD, ADEME

5. DUREE DES TRAVAUX

Cette étude de développement est effectuée sur trois ans (2006-2008).

6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX

- Ø Béatrice Lalere (Coordinateur)
- Ø Maryline Peignaux