





Ministère de l'Ecologie  
et du Développement Durable

## 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 des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable 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**

L'objectif d'une analyse chimique est de fournir une information qualitative et quantitative sur l'échantillon. Dans le cadre de la mesure des concentrations en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant, pour pouvoir **comparer les résultats d'analyses** provenant de différentes études effectuées par les réseaux de mesure, il est indispensable que cette information puisse avoir la même signification pour tous les réseaux de mesure, ce qui signifie en premier lieu qu'elle soit **traçable aux étalons de référence par le biais d'une chaîne ininterrompue de comparaisons**.

Le but de cette étude est donc d'étudier la **faisabilité de la mise en place d'étalons de référence** pour les HAP et spécialement pour le benzo(a)pyrène, car ce dernier est le polluant pour lequel la IV<sup>ème</sup> directive fille présente des valeurs cibles.

Tout d'abord, une enquête portant sur la préparation des échantillons, sur les méthodes d'analyse et d'étalonnage, sur les interférents et sur le traitement des données a été rédigée par le LNE en avril 2005 ; après prise en compte des commentaires de l'INERIS, l'enquête a été renvoyée à l'INERIS qui l'a diffusée à l'ensemble des AASQA en octobre 2005. Quatre couples (laboratoire / réseau de mesure) ont répondu à cette enquête qui montre que :

- Û Les trois techniques d'extraction les plus répandues sont utilisées par les laboratoires d'analyse (méthode d'extraction par ultra sons, par soxhlet et méthode d'extraction sous solvant chaud pressurisé) ;
- Û Les techniques analytiques utilisées sont la chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse ou par fluorimétrie ;
- Û Les deux techniques d'étalonnage classiques sont mises en œuvre (interne et externe) ;
- Û L'étalonnage est effectué en 5 points sur des gammes de mesure assez différentes selon le laboratoire d'analyse ;
- Û Différents types d'étalons sont utilisés (Hexabromobenzène ; triphénylphosphate ; mélanges de HAP deutériés).

Ensuite, le LNE a préparé des solutions étalons liquides de benzo(a)pyrène contenant des interférents dans le but de vérifier la justesse des laboratoires participants à l'intercomparaison qui sera organisée par l'INERIS en 2006 : ces solutions sont fabriquées depuis décembre 2005.

Enfin, dans le cadre de la mise en place d'un matériau de référence pour les HAP, différentes voies de dopage de filtres ou de particules ont été envisagées.

Les différentes méthodes de prélèvement sur filtre présentent des difficultés pour assurer la traçabilité des matériaux et l'homogénéité des filtres. Des essais sur d'autres types de polluants tels que les métaux montrent également des difficultés quant à l'homogénéité des filtres. De plus, la génération de particules sur filtre peut présenter un manque de répétabilité. Par conséquent, pour l'ensemble de ces raisons, la préparation d'un matériau de référence pour les HAP sous forme de particules dopées apparaît comme étant la méthode la plus intéressante à explorer dans un premier temps, car elle est simple de mise en œuvre, peu coûteuse et traçable aux étalons primaires par le biais des pesées.

## SOMMAIRE

<b>1. BUT DE L'ETUDE .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REALISATION D'UNE ENQUETE AUPRES DES LABORATOIRES D'ANALYSES DE HAP.....</b>	<b>1</b>
<b>3. FABRICATION ET VALIDATION DE SOLUTIONS ETALONS LIQUIDES EN VUE D'UNE INTERCOMPARAISON DE LABORATOIRES D'ANALYSES EN 2006 .....</b>	<b>3</b>
<b>3.1. Choix des composés .....</b>	<b>3</b>
<b>3.2. Fabrication des solutions .....</b>	<b>3</b>
<b>3.3. Détermination de la teneur des solutions .....</b>	<b>4</b>
<b>4. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR UN MATERIAU DE REFERENCE POUR LE BENZO(A)PYRENE .....</b>	<b>4</b>
<b>4.1. Pourquoi développer un matériau de référence pour les HAP ? .....</b>	<b>4</b>
<b>4.2. Différents types de matériaux de référence à envisager .....</b>	<b>5</b>
<b>4.3. Matériau de référence sur filtre .....</b>	<b>6</b>
<b>4.4. Matériau de référence sur particules .....</b>	<b>8</b>
<b>4.5. Synthèse .....</b>	<b>10</b>
<b>5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>12</b>
<b>6. CONCLUSIONS.....</b>	<b>12</b>
<b>7. ANNEXES.....</b>	<b>13</b>
<b>7.1. Annexe 1 : Programme de travail 2005 .....</b>	<b>14</b>
<b>7.2. Annexe 2 : Enquête réalisée auprès des réseaux de mesure .....</b>	<b>16</b>

## 1. BUT DE L'ETUDE

L'objectif d'une analyse chimique est de fournir une information qualitative et quantitative sur l'échantillon. Dans le cadre de la mesure des concentrations en Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) dans l'air ambiant, pour pouvoir **comparer les résultats d'analyses** provenant de différentes études effectuées par les réseaux de mesure, il est indispensable que cette information puisse avoir la même signification pour tous les réseaux de mesure, ce qui signifie en premier lieu qu'elle soit **traçable aux étalons de référence par le biais d'une chaîne ininterrompue de comparaisons**.

Le but de cette étude est donc d'étudier la **faisabilité de la mise en place d'étalons de référence** pour les HAP et spécialement pour le benzo(a)pyrène, car ce dernier est le polluant pour lequel la IV<sup>ème</sup> directive fille présente des valeurs cibles.

Dans un premier temps, un **travail d'enquête** a été effectué, afin de cibler au mieux les besoins en terme d'étalons de référence au niveau national.

Dans un second temps, des **mélanges de référence liquides**, contenant des HAP ainsi que des interférents, ont été fabriqués pour une intercomparaison avec différents laboratoires d'analyses qui sera menée en 2006.

Enfin, dans un troisième temps, une **étude bibliographique** a été menée pour déterminer les différentes possibilités de réalisation d'un matériau de référence sur filtre, sur mousse et sur particules permettant de prendre en compte l'ensemble de la chaîne de traitement analytique.

NB : Le programme de travail défini initialement pour l'année 2005 est fourni en annexe 1.

## 2. REALISATION D'UNE ENQUETE AUPRES DES LABORATOIRES D'ANALYSES DE HAP

Une enquête a été réalisée avec l'INERIS auprès des différents laboratoires d'analyses. Cette enquête porte sur la préparation des échantillons, sur les méthodes d'analyse et d'étalonnage, sur les interférents et sur le traitement des données. Un exemplaire est présenté en annexe 2.

Cette enquête a été élaborée de la façon suivante :

- Ü 10/03/05 : Réunion INERIS/LNE
- Ü 20/04/05 : Rédaction d'une première proposition d'enquête par le LNE et envoi à l'INERIS
- Ü 23/06/05 : Réception des commentaires de l'INERIS
- Ü 24/06/05 : Rédaction d'une seconde proposition d'enquête par le LNE et envoi à l'INERIS
- Ü 27/10/05 : Envoi de l'enquête à l'ensemble des AASQA par l'INERIS
- Ü 03/11/05 au 30/11/05 : Réception des formulaires remplis par les laboratoires d'analyse et les réseaux de mesure
- Ü 12/05 : Dépouillement de l'enquête par le LNE

Quatre couples (laboratoire d'analyse / réseaux de mesure) ont répondu à l'enquête, à savoir :

- Ü Ianesco-Chimie / Air Pays de la Loire
- Ü Micropolluant Technologie / Aerfom
- Ü Micropolluant Technologie / Atmo-Champagne Ardenne
- Ü C3S / LCE / Airfobep

Les résultats sont présentés dans les tableaux ci-après.

Ces tableaux font une synthèse des réponses obtenues auprès des laboratoires d'analyse et des réseaux de mesure au niveau de la préparation des échantillons à analyser et des méthodes d'étalonnage et d'analyse utilisées.

Laboratoire	Participation à des essais interlaboratoires	Préparation des échantillons		Méthode d'analyse	
		Type d'extraction	Solvant d'extraction	Méthode séparative Colonne	Détecteur
1	Essais interlaboratoires INERIS	Soxhlet	Hexane/Ether diéthylique ( 90/10)	Chromatographie en phase gazeuse	Spectromètre de masse (Quantification sur ion)
2	Essais interlaboratoires INERIS	Soxhlet et extraction sous solvant chaud pressurisé	Dichlorométhane	Chromatographie en phase gazeuse	Spectromètre de masse (Quantification sur ion)
3	Essais interlaboratoires INERIS	Soxhlet et extraction sous solvant chaud pressurisé	Dichlorométhane	Chromatographie en phase gazeuse	Spectromètre de masse (Quantification sur ion)
4	Essais interlaboratoires INERIS	Ultra sons	Dichlorométhane	Chromatographe en phase liquide	Fluorimètre

Etalonnage					
Laboratoire	Type	Etalon	Gamme	Nombre de niveau de concentration	Interférents
1	Etalonnage interne	Hexabromobenzène et triphénylphosphate	0,004 à 0,1 mg/l	5	RAS
2	Etalonnage interne	Mélange de HAP deutériés	0,01 à 2 mg/l	5	benzo(b) et benzo(j)fluoranthène
3	Etalonnage interne	Mélange de HAP deutériés	0,01 à 2 mg/l	5	benzo(b) et benzo(j)fluoranthène
4	Externe	-	3,8.10 <sup>-3</sup> mg/l à 0,74 mg/l	5	NON

**Tableau 1 :** Synthèse des réponses obtenues lors de l'enquête menées auprès des laboratoires d'analyse et des réseaux de mesure

Cette enquête montre que :

- Û Les trois techniques d'extraction les plus répandues sont utilisées par les laboratoires d'analyse (méthode d'extraction par ultra sons, par soxhlet et méthode d'extraction sous solvant chaud pressurisé) ;
- Û Les techniques analytiques utilisées sont la chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse ou par fluorimétrie ;
- Û Les deux techniques d'étalonnage classiques sont mises en œuvre (interne et externe) ;
- Û L'étalonnage est effectué en 5 points sur des gammes de mesure assez différentes selon le laboratoire d'analyse ;
- Û Différents types d'étalons sont utilisés (Hexabromobenzène ; triphénylphosphate ; mélanges de HAP deutériés).

### **3. FABRICATION ET VALIDATION DE SOLUTIONS ETALONS LIQUIDES EN VUE D'UNE INTERCOMPARAISON DE LABORATOIRES D'ANALYSES EN 2006**

#### **3.1. CHOIX DES COMPOSES**

Selon la 4<sup>ème</sup> directive fille, la mesure du benzo(a)pyrène est obligatoire pour les états membres.

D'autres HAP comme le benzo(z)anthracène et le benzo(b)fluoranthène doivent également être mesurés sur un nombre de sites restreints.

En se basant sur les caractéristiques physico-chimiques des composés, et sur l'essai interlaboratoire réalisé par l'INERIS en 2003, le phénanthrène, le fluoranthène et le benzo(g,h,i)pérylène ont été ajoutés à notre liste afin d'obtenir un ensemble de molécules représentatives des HAP à doser.

#### **3.2. FABRICATION DES SOLUTIONS**

Des solutions mères pour chaque composé ont été préparées en réalisant une double pesée des produits purs (environ 5 mg) puis en les mettant en solution dans environ 20 ml de toluène, dont la masse a été mesurée. Ce solvant a été sélectionné, car il est miscible aux solvants utilisés en chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse.

Après avoir vérifié visuellement que la totalité du produit était en solution, une solution destinée à l'essai inter-laboratoires a été préparée gravimétriquement en prélevant de 1 à 2 ml de chaque solution mère dans un volume final de 100 ml de toluène.

Des interférents sélectionnés à partir d'une étude bibliographique mettant en évidence des problèmes de séparation chromatographique aussi bien en phase gazeuse qu'en phase liquide ont été ajoutés volumétriquement.

Le choix de ces interférents n'a pu être réalisé à partir de l'enquête comme ce qui avait été convenu initialement, car les formulaires remplis par les laboratoires et les réseaux de mesure ont été réceptionnés par le LNE après la préparation des solutions étalons.

Finalement, cette solution a été répartie dans différentes ampoules numérotées et identifiées ; chaque ampoule contient environ 1,2 ml de solution.

Les concentrations des solutions sont de l'ordre de 1 à quelques  $\mu\text{g/g}$  selon le composé.

### **3.3. DETERMINATION DE LA TENEUR DES SOLUTIONS**

Pour caractériser ce matériau, deux caractéristiques seront particulièrement étudiées : l'homogénéité des flacons et la stabilité dans le temps.

#### **3.2.1. Vérification de l'homogénéité des solutions**

L'homogénéité entre les flacons est vérifiée avant l'envoi aux participants à l'essai inter-laboratoires.

Des flacons ont été prélevés aléatoirement, puis analysés par chromatographie en phase gazeuse associée à la spectrométrie de masse.

Des premiers résultats montrent que la dispersion observée est de l'ordre de l'incertitude de mesure (de 1 à 4 % selon les composés).

#### **3.2.2. Stabilité dans le temps des solutions**

La stabilité des solutions sera contrôlée tout au long de l'exercice, c'est à dire après préparation des solutions étalons, avant envoi de ces solutions étalons aux participants et après rendu des résultats par les laboratoires participant à l'essai.

## **4. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE SUR UN MATERIAU DE REFERENCE POUR LE BENZO(A)PYRENE**

### **4.1. POURQUOI DEVELOPPER UN MATERIAU DE REFERENCE POUR LES HAP ?**

De nombreuses campagnes de mesure sur le benzo(a)pyrène ont été réalisées en France.

Ces campagnes sont effectuées sur plusieurs années et différents réseaux de mesure et laboratoires d'analyse y participent.

Afin d'assurer l'homogénéité des résultats obtenus sur l'ensemble des campagnes, une traçabilité des analyses doit être réalisée, par exemple via l'utilisation de matériaux de référence. De plus, la mise en œuvre de matériaux de référence présente l'avantage de valider la méthode de mesure, d'assurer la justesse, la fidélité et d'établir la traçabilité métrologique des résultats obtenus.



Dans un premier temps, une recherche de matériaux de référence pour le benzo(a)pyrène a été réalisée sur la base de données COMAR ([www.comar.bam.de](http://www.comar.bam.de)).

43 matériaux de référence ont été répertoriés, mais seulement sept matériaux de référence sont des solutions contenant ce composé : deux se présentent sous forme de particules ou de poussières, mais sont en rupture de stock.

Par conséquent, l'analyse du benzo(a)pyrène dans l'air ambiant ne peut pas être validée à l'aide de ce type de matériaux de référence, car ils n'existent pas ou plus en phase solide.

Dans ce contexte, développer des matériaux de référence pour les HAP apparaît donc comme une véritable nécessité.

Comme les caractéristiques physico-chimiques d'un matériau de référence doivent être les plus proches possible des échantillons analysés, et comme l'homogénéité du lot produit doit être vérifiée, leur production peut représenter un véritable challenge comme par exemple pour l'analyse du benzo(a)pyrène dans l'air.

Si la bibliographie est nombreuse sur la réactivité et l'analyse des HAP, elle est pratiquement inexistante sur la fabrication de matériau de référence.

#### 4.2. DIFFERENTS TYPES DE MATERIAUX DE REFERENCE A ENVISAGER

Différents types de matériaux de référence peuvent être envisagés :

- ü Une solution liquide de benzo(a)pyrène,
- ü Une solution liquide de benzo(a)pyrène extraite d'un filtre,
- ü Une solution liquide de benzo(a)pyrène extraite de particules de référence,
- ü Un filtre chargé de benzo(a)pyrène,
- ü Des particules chargées de benzo(a)pyrène.

La préparation des solutions liquides présente peu de difficultés techniques, mais ne permet que de valider l'étalonnage de l'appareil d'analyse.

La fabrication de solutions liquides issues de filtre ou de particules présente quelques difficultés techniques (stabilité, interférents non maîtrisés), mais ne permet que de valider une partie de la méthode analytique (hors extraction).

La préparation des filtres chargés ou de particules nécessitent la production de quantités non négligeables (quelques kilogrammes) entraînant des difficultés sur la maîtrise de l'homogénéité des caractéristiques physico-chimiques du matériau. Par contre, c'est le matériau de référence idéal, car il permet de valider l'ensemble du processus analytique dont une étape importante est le traitement de l'échantillon (extraction, purification ...).

Les trois premières méthodes ont été éprouvées par l'INERIS, et les résultats ont été présentés dans le rapport de juin 2004 : « Essai interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) » de Eva Leoz-Garziandia.

Le but de cette recherche est donc d'étudier la faisabilité du développement de matériaux de référence sur filtre ou sur particules qui présenterait l'intérêt majeur de pouvoir valider une étape importante de l'analyse qui est le traitement de l'échantillon (extraction, purification ...).

#### 4.3. MATERIAU DE REFERENCE SUR FILTRE

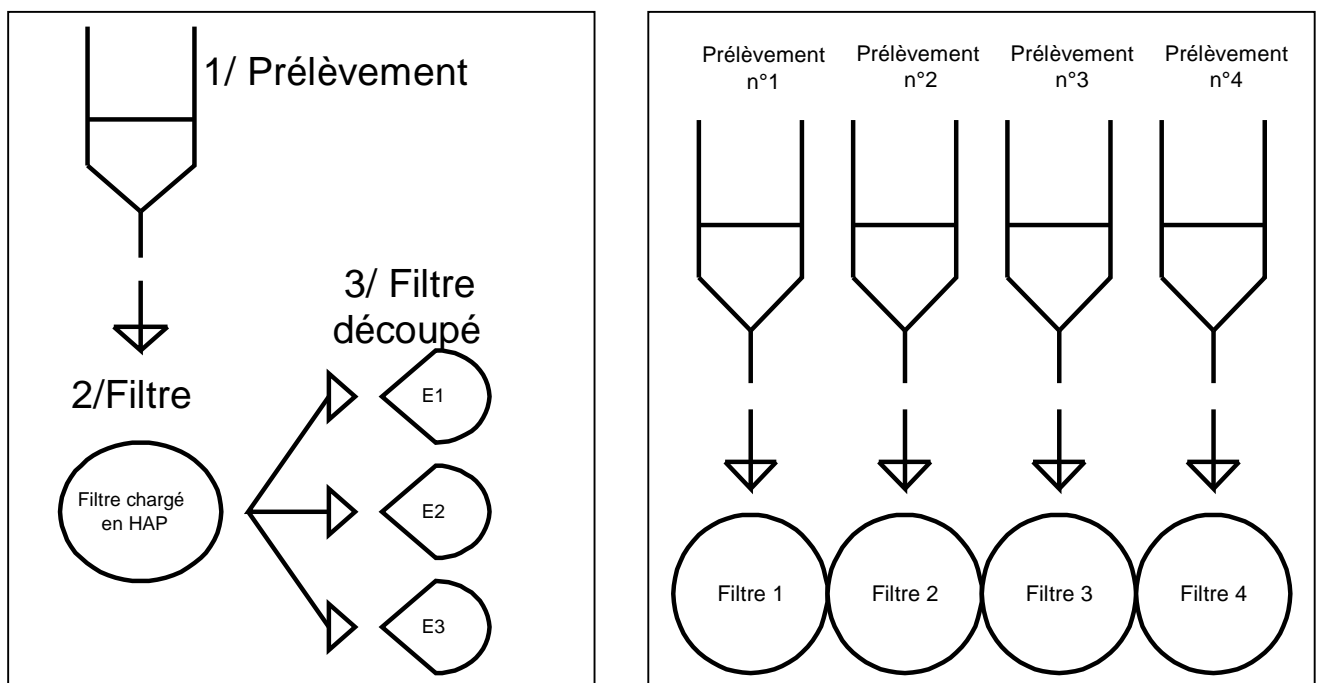
Pour réaliser un matériau de référence sur filtre, il faudra, tout d'abord, trouver une méthode permettant le dépôt homogène du composé sur le filtre.

Différentes méthodes sont possibles :

- ü Prélever le benzo(a)pyrène dans l'air ambiant directement,
- ü Préparer une solution liquide de benzo(a)pyrène puis doper un filtre,
- ü Générer des HAP à l'aide d'une source de HAP : moteurs diesels, cigarettes sur un filtre.

##### 4.3.1. Prélever le benzo(a)pyrène dans l'air ambiant sur un filtre

Le principe est de prélever les HAP dans l'air ambiant à l'aide d'un préleveur, utilisé par les réseaux de mesure, et de découper le filtre de prélèvement en différentes parties. Une autre méthode est la disposition de différents systèmes de prélèvement sur un même site, ce qui permettrait de charger plusieurs filtres en même temps [1].

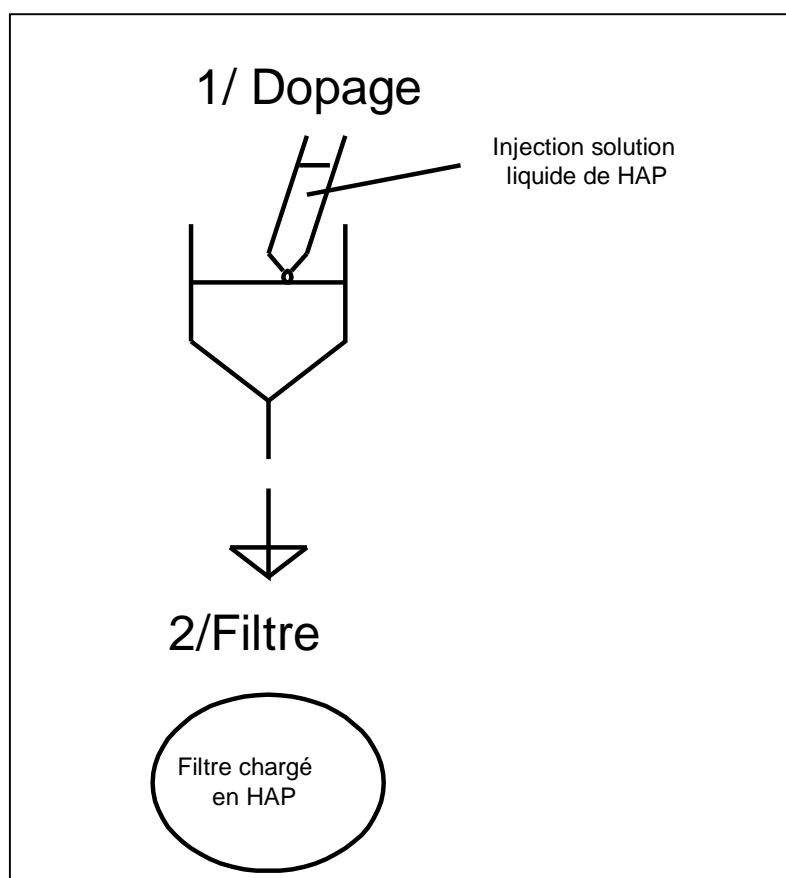


*Figure 1 : Deux méthodes de prélèvement*

- ü Ces méthodes ont déjà été utilisées, notamment par l'INERIS, et les résultats étaient relativement concluants.
- ü Afin de vérifier que cette méthode est suffisamment fiable pour réaliser des matériaux de référence, il sera nécessaire de déterminer l'homogénéité des filtres, puis la stabilité du benzo(a)pyrène sur filtre. Sur le plan de la conservation des filtres, beaucoup d'études ont déjà été réalisées par l'INERIS.
- ü Le désavantage de cette méthode réside dans le fait qu'il n'est pas possible de produire des lots conséquents.

#### 4.3.2. Doper un filtre à l'aide d'une solution liquide

Le principe consiste en la réalisation d'une solution liquide avec les HAP ciblés et de l'injecter sur un filtre, disposé sur un système de prélèvement en aspiration.

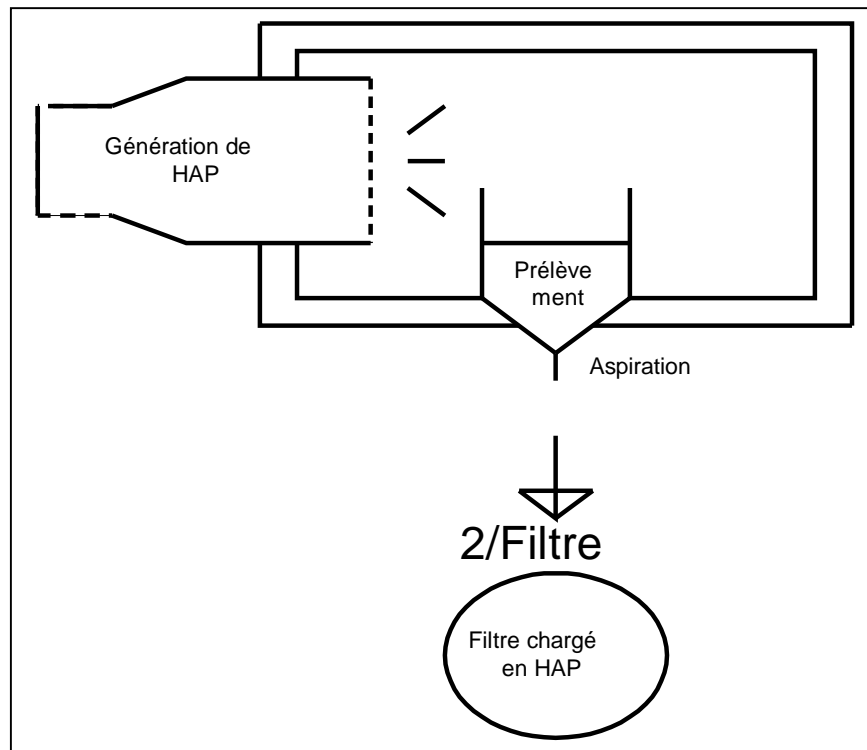


*Figure 2 :* Dopage d'un filtre par une solution liquide

- Û En ce qui concerne la bibliographie, aucune méthode n'a été trouvée.
- Û De nombreux points devront être étudiés, tels que la mise en place de la méthode, l'homogénéité et la répétabilité du dopage pour pouvoir réaliser plusieurs filtres. La stabilité des HAP sur le filtre devra également être vérifiée.
- Û Le désavantage réside dans le fait que l'extraction d'un filtre « réel » est plus difficile qu'un filtre dopé par une solution liquide, car les interactions entre le composé et la matrice sont différentes.

#### 4.3.3. Générer des HAP

- Û Il existe de nombreuses sources de HAP et certaines sont utilisées sous forme de banc, par exemple, les bancs de contrôle des cigarettes [2] [3].
- Û Il pourrait être envisagé de générer des HAP par le biais d'un de ces bancs et de réaliser un ou plusieurs prélèvements de HAP sur filtre.



*Figure 3 : Génération de HAP et prélèvement sur filtre*

- ü De nombreux points devront être étudiés tels que l'homogénéité de la génération et du prélèvement sur filtre. Comme pour les méthodes précédentes, la stabilité sur le filtre devra également être déterminée.

Ce type de matériau de référence sur filtre présenterait l'avantage d'avoir une matrice plus proche d'un échantillon d'air ambiant. L'inconvénient d'un tel matériau de référence est la méconnaissance de la durée de vie des composés sur le filtre. De plus, des pertes non négligeables de 20 à 40 % en benzo(a)pyrène ont été constatées en présence de dioxyde d'azote. Par contre, il serait possible de produire des lots suffisamment conséquents.

#### **4.4. MATERIAU DE REFERENCE SUR PARTICULES**

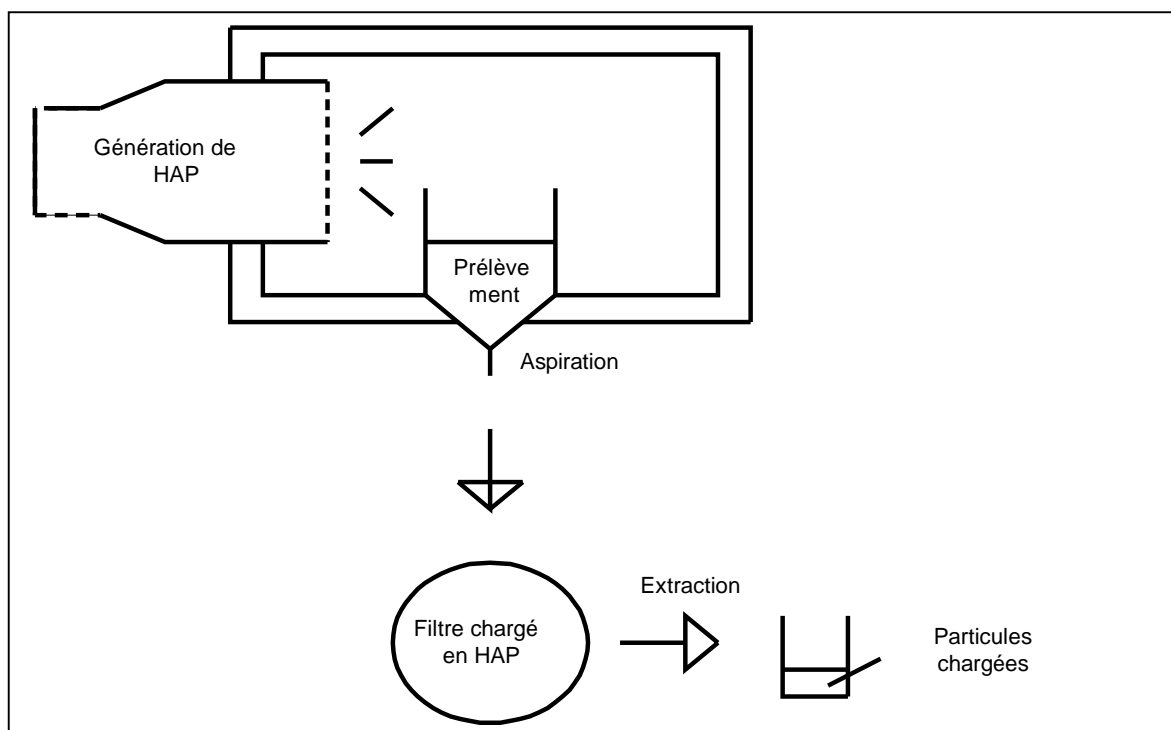
Une autre méthode de préparation du matériau de référence serait de charger des particules en benzo(a)pyrène et autres HAP.

Dans ce cas, différentes voies sont possibles :

- ü Prélèvement sur filtre de particules chargées dans l'air ambiant ou générées par un banc et extraction des particules du filtre.
- ü Préparation de particules dopées en benzo(a) pyrène.

#### 4.4.1. Prélever sur filtre les particules chargées dans l'air ambiant ou par un générateur puis extraction des particules du filtre

Les HAP sont générés par le biais d'un générateur ou prélevés dans l'air ambiant sur filtre, puis les particules sont extraites du filtre [4].

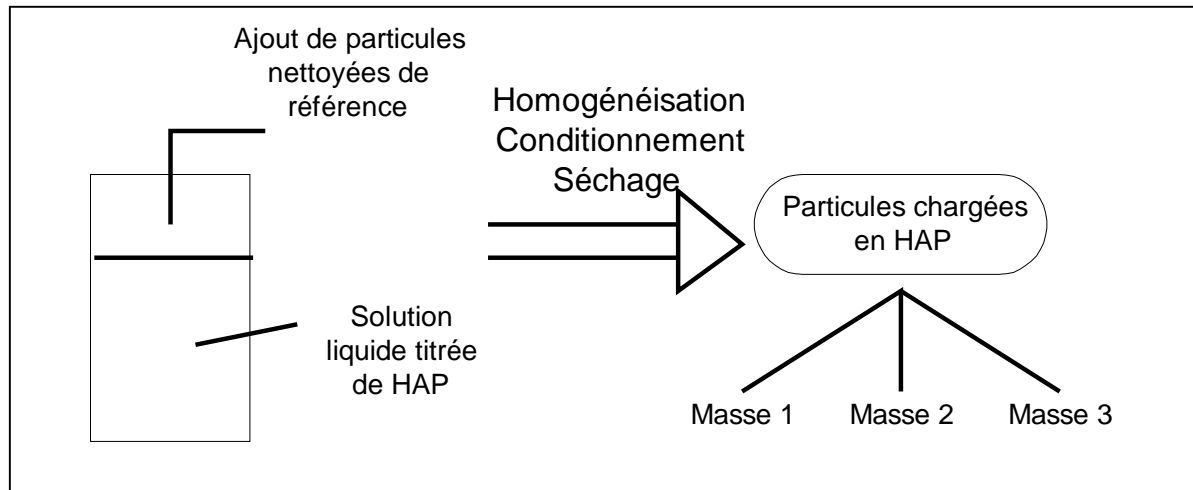


*Figure 4 :* Chargement des particules en HAP

- Û Cette méthode revient à celles décrites précédemment avec une étape supplémentaire qui est l'extraction. Elle a été mise en place par le NIST pour notamment le SRM 1650 : « Diesel Particle Matter ».
- Û Il sera nécessaire d'étudier différents points tels que l'homogénéité des prélèvements sur les particules, l'extraction des particules du filtre, la stabilité des HAP sur les particules et le stockage.

#### 4.4.2. Préparer des particules dopées

- Û Une solution titrée de HAP est préparée dans laquelle, des particules préalablement nettoyées sont versées. Après un conditionnement, les particules sont séchées puis divisées en fraction identique par pesée.



*Figure 5 :* Préparation de particules dopées

- ü Cette méthode est utilisée pour d'autres applications. Il sera donc nécessaire de la mettre en œuvre afin de déterminer si elle peut être adaptée dans le cadre de cette étude.
- ü Beaucoup d'éléments devront être étudiés comme le choix des particules, la méthode de chargement, l'homogénéité du chargement des particules et la stabilité.

Cette méthode présente l'avantage d'avoir un matériau certainement plus homogène que pour les filtres. Par contre, la matrice n'est pas exactement celle de l'échantillon. Une étude sur l'extraction des particules du filtre sera nécessaire.

#### 4.5. SYNTHÈSE

Toutes les méthodes décrites ci-dessus ont été reprises et résumées dans un tableau de synthèse (cf. Tableau 2) pour pouvoir déterminer les avantages et les inconvénients de chaque méthode, ceci afin d'en déduire le ou les méthodes qui pourraient être mises en œuvre pour développer un matériau de référence qui se présenterait sous la forme de filtres chargés de benzo(a)pyrène ou de particules dopées avec du benzo(a)pyrène.

METHODE	AVANTAGES	INCONVENIENTS	COUTS	RISQUES
<b>Un seul filtre exposé à l'air ambiant puis découpage (méthode 4.3.1)</b>	Facile à mettre en œuvre Matrice conservée	De trop faibles quantités sur un filtre Maîtrise de l'homogénéité sur le filtre	Un préleveur	L'homogénéité sur le filtre insuffisante pour préparer un matériau de référence La quantité de HAP récupérée sur un filtre trop faible Stabilité/conservation des HAP sur le filtre
<b>Plusieurs filtres en parallèle exposés à l'air ambiant (méthode 4.3.1)</b>	Facile à mettre en œuvre Matrice conservée	Homogénéité des filtres	Plusieurs préleveurs	L'homogénéité inter filtre pour réaliser un matériau de référence La quantité de HAP récupérée sur un filtre trop faible Stabilité/conservation des HAP sur le filtre
<b>Dopage liquide (méthode 4.3.2)</b>	Traçabilité de la solution à titrer	Le dépôt sur le filtre n'est pas maîtrisé Aucune information sur la répétabilité de cette méthode	Préleveur Solution liquide	La méthode ne soit pas répétable
<b>Génération de particules sur filtre (méthode 4.3.3)</b>	Réalisé par le NIST pour la préparation des SRM 1650 (mais extraction ensuite des particules)	Pas de recul sur la conservation du filtre	Générateur Préleveur	Les filtres ne soient pas suffisamment stables pour un matériau de référence
<b>Prélèvement de particules sur filtre puis extraction (méthode 4.4.1)</b>	Réalisé par le NIST Matrice conservée	Mise en place de la génération de particules Extraction des particules du filtre	Générateur Préleveur	Mise en place de la génération des particules Homogénéité entre les différents filtres ou quantité récupérée trop faible sur un filtre
<b>Préparation de particules dopées (méthode 4.4.2)</b>	Traçabilité de la solution titrée Traçabilité des particules à doper Traçabilité de la division en lot par la pesée	Fixation des HAP sur les particules	Solutions et particules de référence	Fixation homogène des HAP sur les particules

*Tableau 2 : Synthèse des résultats*

Le tableau ci-dessus montre que **la méthode qu'il conviendrait d'explorer dans le cadre du développement de matériaux de référence pour les HAP est celle qui consiste à doper des particules** (méthode développée au paragraphe 4.4.2.), car elle présente beaucoup d'avantages. En effet, elle est peu coûteuse à mettre en

place et présenterait l'avantage d'être traçable aux étalons primaires par le biais des pesées.

## 5. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Très peu de références bibliographiques ont été trouvées sur la fabrication de matériaux de référence pour les composés HAP.

[1] Exercice de comparaison inter-laboratoires pour la mesure des éléments As, Cd, Ni et Pb dans les particules atmosphériques, Ecole des Mines de Douai, A. Robache, B. Mallet, JC Galloo, 2003

[2] Determination of 14 polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Mainstream smoke from Domestic cigarette, YanS. Ding, J.S.Trommel, Xizheng, D.Ashley, C.Watson, 2005

[3] Determination of b(a)p in whole Tobacco, Health Canada

[4] Certificate of analysis- Standard Reference Material 1650

## 6. CONCLUSIONS

Tout d'abord, l'enquête portant sur la préparation des échantillons, sur les méthodes d'analyse et d'étalonnage, sur les interférents et sur le traitement des données a été rédigée par le LNE en avril 2005 ; après prise en compte des commentaires de l'INERIS, l'enquête a été renvoyée à l'INERIS qui l'a diffusée à l'ensemble des AASQA en octobre 2005. Quatre couples (laboratoire / réseau de mesure) ont répondu à cette enquête qui montre que :

- Ü Les trois techniques d'extraction les plus répandues sont utilisées par les laboratoires d'analyse (méthode d'extraction par ultra sons, par soxhlet et méthode d'extraction sous solvant chaud pressurisé) ;
- Ü Les techniques analytiques utilisées sont la chromatographie en phase liquide ou en phase gazeuse avec détection par spectrométrie de masse ou par fluorimétrie ;
- Ü Les deux techniques d'étalonnage classiques sont mises en œuvre (interne et externe) ;
- Ü L'étalonnage est effectué en 5 points sur des gammes de mesure assez différentes selon le laboratoire d'analyse ;
- Ü Différents types d'étalons sont utilisés (Hexabromobenzène ; triphénylphosphate ; mélanges de HAP deutériés).

Ensuite, le LNE a préparé des solutions étalons liquides de benzo(a)pyrène contenant des interférents dans le but de vérifier la justesse des laboratoires participants à l'intercomparaison qui sera organisée par l'INERIS en 2006 : ces solutions sont fabriquées depuis décembre 2005.



Enfin, dans le cadre de la mise en place d'un matériau de référence pour les HAP, différentes voies de dopage de filtres ou de particules ont été envisagées.

Les différentes méthodes de prélèvement sur filtre présentent des difficultés pour assurer la traçabilité des matériaux et l'homogénéité des filtres. Des essais sur d'autres types de polluants tels que les métaux montrent également des difficultés quant à l'homogénéité des filtres. De plus, la génération de particules sur filtre peut présenter un manque de répétabilité.

Par conséquent, pour l'ensemble de ces raisons, la préparation d'un matériau de référence pour les HAP sous forme de particules dopées apparaît comme étant la méthode la plus intéressante à explorer dans un premier temps, car elle est simple de mise en œuvre, peu coûteuse et traçable aux étalons primaires par le biais des pesées.

## **7. ANNEXES**

## 7.1. ANNEXE 1 : PROGRAMME DE TRAVAIL 2005

### Thème V : Mesures des polluants visés par la 4<sup>ème</sup> directive fille

*Programme nouveau*

## ETUDE PROSPECTIVE SUR LE DEVELOPPEMENT D'ETALONS DE REFERENCE POUR LES HAP

### 1. OBJECTIF

L'objectif de cette étude est d'étudier la faisabilité de la mise en place d'étalons de référence pour les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques et spécialement le benzo(a)pyrène.

### 2. TRAVAUX ANTERIEURS ET EN COURS

Le LNE a validé la dilution isotopique par chromatographie gazeuse couplée à de la spectrométrie de masse pour le dosage des HAPs dans un solvant (accréditation COFRAC en portée 2).

De plus, il a participé aux comparaisons internationales EMEP (« POP laboratory comparaison 2000-2002 ») et CCQM P31a (« Organic solution- Polycyclic Aromatic Hydrocarbure (PAHs) »).

### 3. TRAVAUX PROPOSES POUR 2005

Dans un premier temps, **un travail d'enquête sera effectué**, afin de cibler au mieux les besoins en terme d'étalons de référence au niveau national et européen. Cette analyse préliminaire sera réalisée, à partir des acquis du LCSQA, en lien avec l'INERIS, auprès des différents acteurs de la surveillance des HAP, en France (MEDD, ADEME, réseaux de mesure, Laboratoires d'analyse), ainsi qu'auprès des partenaires européens.

Dans un second temps, des **mélanges de référence liquides seront fabriqués** avec différents interférents du benzo(a)pyrène.

En 2005, l'INERIS propose dans sa fiche intitulée « Surveillance des HAP » un nouvel exercice d'intercomparaison des laboratoires afin d'élargir, si besoin, les laboratoires candidats à la mesure des HAP, dans le cadre de l'extension de la surveillance.

Après vérification de la stabilité et de l'homogénéité des **mélanges de référence liquides**, le LNE propose de compléter cet exercice d'intercomparaison en envoyant aux laboratoires participant à l'exercice les **mélanges de référence liquides**.

Enfin, dans un troisième temps, le LNE poursuivra l'étude bibliographique commencée au cours du premier semestre 2005 afin de déterminer les différentes possibilités pour réaliser un matériau de référence sur filtre et mousse permettant de prendre en compte l'ensemble de la chaîne de traitement analytique.

**4. COLLABORATION**

- Ü INERIS
- Ü Réseaux de mesure
- Ü MEDD, ADEME

**5. DUREE DES TRAVAUX**

Cette étude sera effectuée sur un an.

**6. PERSONNEL EN CHARGE DES TRAVAUX**

- Ü Béatrice Lalère (Coordinateur)
- Ü Caroline Chmieliewski, Maryline Peignaux

7.2. ANNEXE 2 : ENQUETE REALISEE AUPRES DES RESEAUX DE MESURE

## Enquête sur la mesure des concentrations en HAP dans l'air ambiant

### ANALYSE REALISEE PAR :

Nom du laboratoire d'analyse :

Adresse :

Contact :

Numéro de téléphone

Mail :

Réseaux pour lesquels les analyses sont réalisées :

### L'ANALYSE DES HAP

Participation à des essais interlaboratoires : oui / non

Ø Si oui lesquels :

### PREPARATION ECHANTILLON

Type d'extraction:

- Soxhlet
- Ultra\_sons
- Micro-ondes
- Thermo-desorption
- Extraction fluide super critique (SFE)
- Extraction sous solvant chaud pressurisé

Solvant d'extraction utilisé :

**METHODE D'ANALYSE**

Méthode séparative:

Type de détecteur utilisé :

Marque et modèle :

*Si détection par spectrométrie de masse :*

Mode de quantification (SIM ou MRM) :

*Si détection par spectrophotométrie UV :*

Longueur d'onde de travail :

**Etalonnage**

Etalonnage :

Interne / externe

Si étalonnage interne, précisez la nature de l'étalon interne et à quel moment est effectué l'ajout :

Gamme d'étalonnage (en mg/L) :

Nombre de niveaux de concentration :

**Interférents**

Avez-vous rencontré des interférents ? si oui lesquels ?

## **Traitement des données**

Lors des traitements des données, réalisez vous une correction par rapport au rendement d'extraction ?

--