



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Développement de matériaux de référence pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques

NOVEMBRE 2011
Convention : 2200460202

*Carole Robcis, Julie Cabillic, Béatrice
Lalere, Tatiana Macé*





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 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'Écologie, du Développement Durable, des Transports et du Logement (MEDDTL) 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

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des agents carcinogènes génotoxiques pour l'homme et leurs effets sur la santé sont principalement dus aux concentrations retrouvées dans l'air ambiant, et en particulier sur les particules. C'est pourquoi la directive 2004/107/CE a établi la nécessité d'améliorer la surveillance et l'évaluation de la qualité de l'air, en introduisant le suivi des HAP et plus particulièrement du benzo(a)pyrène (B[a]P).

Cette surveillance des HAP implique deux étapes : des prélèvements d'air ambiant sur filtres effectués par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) et l'analyse de ces prélèvements en laboratoire afin de déterminer les concentrations de HAP.

La pertinence d'un tel dispositif de surveillance de l'air repose sur la qualité des informations obtenues. Elle peut être garantie de façon pérenne en développant des processus de quantification impliquant un raccordement des mesures réalisées par les AASQA à un même étalon de référence détenu par un laboratoire de référence. Cette procédure permet d'assurer la traçabilité des mesures réalisées sur site et de comparer les mesures effectuées par l'ensemble des AASQA dans le temps et dans l'espace.

Dans le cas des analyses en laboratoire, le LCSQA-LNE a, entre autres, pour objectif d'établir la traçabilité métrologique des résultats d'analyse en développant des matériaux de référence certifiés (MRC) caractérisés avec des méthodes de référence primaires : l'utilisation de ces MRC lors des analyses en laboratoire permet de s'assurer de la justesse et de la fidélité des résultats, et de valider la méthode d'analyse.

Une synthèse bibliographique sur les MRC de HAP a été réalisée en 2006 et a permis de mettre en évidence que les références de certains MRC disparaissent des catalogues et de montrer que seulement deux types de MRC dans les particules étaient disponibles : un pour l'analyse des particules diesel et l'autre pour l'analyse de poussières dans les habitations. Mais, ces matériaux proposés ne sont pas représentatifs des particules prélevées dans l'air ambiant.

C'est pourquoi le LCSQA-LNE a proposé de développer un MRC adapté à la problématique de la mesure des HAP dans l'air ambiant qui se présentera sous la forme de particules dopées avec des HAP déposées sur des filtres.

La production d'un tel MRC comprend plusieurs phases :

- Le développement de la méthode d'analyse permettant de caractériser le MRC.
- La préparation du MRC (mise au point de la méthode de dopage de particules avec les HAP et détermination du mode d'impactage des particules sur le filtre).
- L'étude d'homogénéité et de stabilité dans le temps du MRC.

La méthode d'analyse des HAP dans les particules par ASE (Accelerated solvent extraction) ayant été finalisée et validée en 2010, il a été entrepris de travailler sur le développement du MRC en 2011 (phases 2 et 3).

Des recherches ont été entreprises concernant la deuxième étape du développement du MRC à savoir sur la nature des particules à doper. Après de nombreux contacts avec les fabricants et la réalisation d'une étude bibliographique, il a été décidé de travailler sur des cendres d'incinération de déchets urbains et/ou industriels. Une fois ce choix de particules effectué, le LCSQA-LNE a réalisé des essais préliminaires qui ont permis d'aboutir à une méthode optimisée de préparation des matériaux de référence :

1. Dopage des particules avec un mélange liquide des 8 HAP étudiés,
2. Tamisage des particules dopées pour garantir l'homogénéité après le dopage,
3. Impactage de 15 mg de cendres dopées sur filtre par « écrasement ».

Ces essais ayant permis de développer une méthode robuste de préparation des matériaux de référence, un lot de 38 filtres a été préparé pour pouvoir entreprendre la troisième étape de l'étude et effectuer des essais d'homogénéité et de stabilité, étapes clés dans le cadre du développement de nouveaux matériaux de référence. Ces essais en cours de réalisation permettront de juger le matériau de référence sur son degré d'homogénéité et sa stabilité dans le temps (moyen et long terme).

En 2012, il est prévu d'envoyer un filtre à l'INERIS pour analyse afin de comparer nos résultats. La dernière étape consistera en la rédaction des procédures et fonds de calcul liés à la fabrication du matériau de référence de HAP.

SOMMAIRE

1. CONTEXTE.....	1
2. OBJECTIFS.....	1
3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS	2
4. DEVELOPPEMENT DU MATERIAU DE REFENCE DE HAP DANS LES PARTICULES	3
4.1 Choix du support	3
4.2 Essais préliminaires.....	3
4.3 Essais de faisabilité	6
5. CONCLUSION GENERALE	7
6. PERSPECTIVES.....	7
7. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2011	8

1. CONTEXTE

Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) sont des agents carcinogènes génotoxiques pour l'homme et leurs effets sur la santé sont principalement dus aux concentrations retrouvées dans l'air ambiant, et en particulier sur les particules. C'est pourquoi la directive 2004/107/CE (4^{ème} directive fille) a établi la nécessité d'améliorer la surveillance et l'évaluation de la qualité de l'air, en introduisant le suivi des HAP et plus particulièrement du benzo(a)pyrène (B[a]P).

Cette surveillance des HAP implique deux étapes : des prélèvements d'air ambiant sur filtres effectués par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) et l'analyse de ces prélèvements en laboratoire afin de quantifier les concentrations de HAP.

La pertinence d'un tel dispositif de surveillance de l'air repose sur la qualité des informations obtenues qui peut être garantie de façon pérenne en développant des processus de mesure impliquant un raccordement des mesures réalisées par les AASQA à un même étalon de référence détenu par un laboratoire de référence : cette procédure permet d'assurer la traçabilité des mesures réalisées sur site et de comparer les mesures effectuées par l'ensemble des AASQA dans le temps et dans l'espace.

Dans le cas des analyses en laboratoire, le LCSQA-LNE a, entre autres, pour objectif d'établir la traçabilité métrologique des résultats d'analyse en développant des matériaux de référence certifiés (MRC) caractérisés avec des méthodes de référence primaires : l'utilisation de ces MRC lors des analyses en laboratoire permet de s'assurer de la justesse et de la fidélité des résultats d'analyse et de valider la méthode d'analyse. De plus, ces MRC peuvent également être pris comme échantillons lors d'essais inter laboratoires afin de pouvoir disposer de valeurs de référence traçables et non de valeurs consensuelles comme la moyenne des participants par exemple.

2. OBJECTIFS

Depuis de nombreuses années, les différents Laboratoires Nationaux de Métrologie (LNM) développent des matériaux de référence pour la détermination des HAP dans les différents domaines de l'environnement. En effet, ces composés ont un caractère ubiquiste, ce qui leur permet d'être retrouvés aussi bien dans l'eau, l'air, le sol et le biote. Ainsi, dès les années 70, le NIST, le BCR et d'autres LNM ont proposé des MRC de type : HAP dans les sédiments (SRM 1941b, SRM 1944, HS-6...), dans les sols (BCR 524), dans les boues de station d'épuration (BCR 088...), dans les biotes (SRM 2977, SRM 1974b...) et dans les particules dans l'air (SRM 1649...).

Une synthèse bibliographique sur les MRC de HAP a été réalisée en 2006. Elle a permis de montrer que les MRC décrits ci-dessus sont utilisés régulièrement par les laboratoires d'analyses pour valider et/ou surveiller la justesse de leur méthode. Toutefois, certaines références disparaissent des catalogues : ceci est le cas des MRC de particules qui sont rarement renouvelés, contrairement à d'autres matrices comme les sédiments et les biotes.

De plus, notre recherche a montré que seulement deux types de MRC dans les particules étaient disponibles : un pour l'analyse des particules diesel et l'autre pour l'analyse de poussières dans les habitations. Mais, ces matériaux proposés ne sont pas représentatifs des particules prélevées dans l'air ambiant au niveau de la composition des particules et donc des interactions analytes-matrice.

C'est pourquoi le LCSQA-LNE a proposé de développer un MRC de particules dans l'air impactées sur un filtre qui sera adapté à la problématique de la mesure des HAP dans l'air ambiant.

La production d'un tel MRC comprend plusieurs phases :

- ✓ Le développement de la méthode d'analyse permettant de caractériser le MRC qui est constitué de plusieurs étapes : une extraction des HAP de la matrice, une purification de l'extrait, une séparation des composés et leur détection. L'étape la plus délicate et qui conduit aux incertitudes prépondérantes est celle de l'extraction.
- ✓ La mise au point de la méthode de dopage de particules avec les HAP.
- ✓ L'étude du mode d'impact des particules sur le filtre.
- ✓ L'étude d'homogénéité et de stabilité du lot de particules produit.

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2011 est fourni en annexe.

3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

Afin d'améliorer la qualité des données dans le cadre de l'analyse des HAP dans l'air, le LNE a proposé de développer un MRC qui se présentera sous la forme de particules dopées avec des HAP, déposées sur des filtres.

La première partie du projet a consisté au développement d'une méthode d'analyse ayant des rendements d'extraction maximaux et des niveaux d'incertitudes très faibles, ces 2 points étant indispensables pour pouvoir valider la fabrication du futur MRC. La préparation de l'échantillon est une étape délicate de l'analyse des HAP quelle que soit la matrice étudiée et elle représente la source prépondérante de l'incertitude finale. Le nombre d'étapes (extraction, purification, concentration...) étant important, il faut donc s'assurer que les composés recherchés ne soient pas dégradés et/ou transformés lors du processus. De nombreuses difficultés notamment sur la mise au point de la méthode d'extraction, ont été rencontrées.

Après de nombreuses modifications dans les modes opératoires, les méthodes d'extraction et d'analyse qui serviront à caractériser le MRC ont pu être finalisées en 2009/2010. La mise au point de la méthode d'extraction a permis d'obtenir des rendements de l'ordre de 100%. De plus, la méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a été optimisée avec l'acquisition d'une nouvelle colonne chromatographique type copolymère de diphényle (50%) diméthylsiloxane (50%) (DB-17). Cette colonne a été testée et validée afin de séparer le benzo[j]fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène et le benzo[k]fluoranthène ainsi que le dibenzo[a,h]anthracène de l'indéno[1,2,3-cd]pyrène qui coéluait avec la colonne jusque là utilisée (8% phényle (equiv.) polycarbonate-siloxane).

La deuxième étape a consisté en l'étude de faisabilité d'un MRC représentatif des particules urbaines à des niveaux de concentrations réglementaires impactées sur des filtres. Afin de sélectionner la matrice du MRC à fabriquer, plusieurs contacts ont été pris en 2010 avec des producteurs de particules dans le but de synthétiser des particules urbaines. Nos multiples échanges n'ont pas permis d'aboutir à une collaboration, car les propositions ne correspondaient pas à nos attentes (particules en latex, silice...). Des contacts ont alors été pris avec les AASQA susceptibles de nous fournir des particules réelles (récoltées sous des ponts, dans des parkings...), mais il est apparu qu'ils ne pourraient pas s'engager à nous fournir une quantité suffisante pour l'étude de faisabilité et la production d'un MRC.

4. DEVELOPPEMENT DU MATERIAU DE REFERENCE DE HAP DANS LES PARTICULES

4.1 CHOIX DU SUPPORT

Les différents contacts pris en 2010 afin de se fournir en particules ont été infructueux. Fin 2010, nous avons pu nous procurer des cendres d'incinération de déchets urbains et/ou industriels qui ont été finalement retenus comme matrice pour le développement du MRC, car elles répondaient aux différents critères que nous nous étions fixés :

- Matrice représentative des échantillons naturels : la composition chimique est homogène et proche de celle des particules urbaines prélevées sur filtres,
- Volume du lot suffisamment important pour assurer une production.

Les filtres utilisés sont en quartz conformément à la norme européenne NF EN 15549. Ils nous ont été fournis par l'Ecole des Mines de Douai.

4.2 ESSAIS PRELIMINAIRES

4.2.1 Granulométrie des cendres

Un des principaux objectifs du MRC est la représentativité par rapport aux échantillons réels. Or, les particules urbaines prélevées sur filtres sont des PM10, c'est à dire des particules dont la taille est de l'ordre de 10µm.

Pour répondre à ce critère, les cendres d'incinération ont été tamisées à l'aide d'un tamis de 25 µm disponible au laboratoire. Un comptage des particules tamisées a été réalisé par absorption de lumière selon la norme internationale ISO 21501-3 à l'Institut de la Filtration et des Techniques Séparatives (IFTS).

Référence client	Concentration (mg/l)		Classes dimensionnelles (µm)						
			[2.5]	[5.8]	[8.12]	[12.15]	[15.17]	[17.20]	> 20
		<i>Blanc</i>	1	1	0	0	0	0	0
Pour 22.66 mg de poussières pour MR LCSQA	90,64	Nombre de particules dans 10 ml	49 038	69 571	66 554	22 985	7 989	5 600	2 515
Pour 23.36 mg de poussières pour MR LCSQA	93,44	Nombre de particules dans 10 ml	48 536	69 723	67 258	23 273	7 975	5 453	2 498
Pour 27.30 mg de poussières pour MR LCSQA	109,2	Nombre de particules dans 10 ml	40 844	62 650	71 259	30 217	11 770	8 667	4 150

¹⁾ Moyenne des 3 derniers comptages d'une série de 4 de 10 mL.

Complément d'analyse au précédent rapport RA110669, analyses effectuées sur les échantillons du 12/04/2011.

Conclusion émise sans tenir compte des incertitudes de mesures.

Tableau 1 : Profil granulométrique des cendres d'incinération

Ce profil granulométrique nous permet donc de montrer que le tamisage à 25 µm est suffisant pour l'objectif que nous nous sommes fixés (PM10) et qu'un broyage supplémentaire des cendres n'est pas nécessaire.

4.2.2 Préparation des filtres

Dans un premier temps, les cendres ont été extraites par ASE (Accelerated Solvent Extraction) et analysées par GC/MS. Cet essai a permis de montrer que les cendres ne

contenaient pas les HAP cibles en concentration significative. Il sera donc nécessaire de doper les cendres aux niveaux de concentrations définies sur la base de prélèvement de 24 heures (imposée par la directive 2004/107/CE) effectué avec un appareil à haut débit type DA-80 (30 m³/h).

Une des difficultés de l'étude de faisabilité de ce MRC est la préparation des filtres.

Deux méthodes représentées ci-dessous ont été testées.

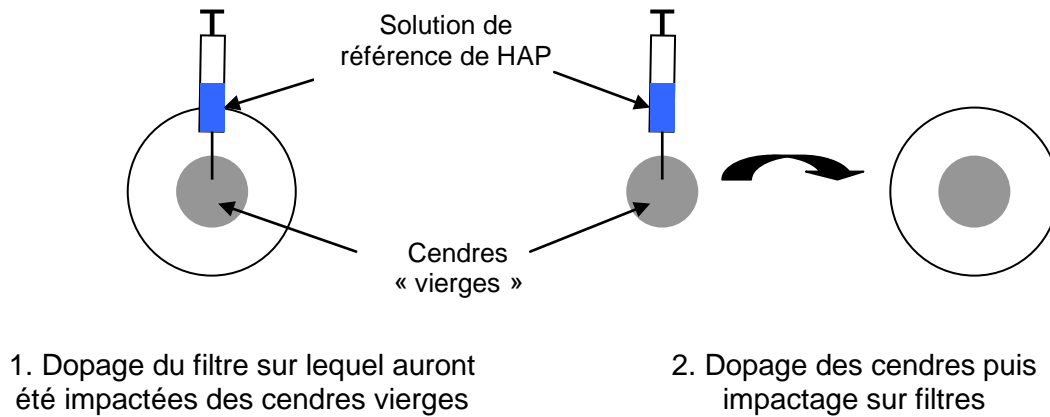


Figure 1 : Méthodes de préparation des filtres

✓ Méthodes de dopage

Méthode 1 :

Dans un premier temps, les cendres vierges ont été impactées sur les filtres. Puis quelques microlitres d'un mélange liquide contenant les 8 HAP étudiés ont été déposés sur le filtre impacté pour obtenir la concentration ciblée.

Méthode 2 :

Les cendres vierges ont été dopées avant d'être impactées sur le filtre :

- Dans un ballon ambré de 250 mL, 1 mL d'un mélange liquide contenant les 8 HAP étudiés a été ajouté à 50 mL de méthanol ; le mélange ainsi obtenu a été agité,
- 5 g de cendres d'incinération ont été ajoutés à ce mélange,
- Le ballon a été mis sous agitation pendant 1h30 pour homogénéisation,
- Le solvant a été évaporé sous vide (600 mbar) à chaud (50°C),
- Les cendres récupérées ont été tamisées une nouvelle fois pour assurer l'homogénéité du mélange.

✓ Impactage des cendres sur le filtre

La technique d'impactage retenue pour les méthodes 1 et 2 a été testée et validée préalablement par l'équipe en charge du développement de matériaux de référence pour les métaux. Elle consiste en un dépôt des cendres sur le filtre par « écrasement » au moyen d'un pilon en agathe jusqu'à « accrochage » au filtre. La difficulté réside dans les conditions climatiques de pesées des cendres sur les filtres. En effet, lorsque l'humidité relative de la salle de pesée est supérieure à 40%, il n'est pas possible de réaliser des pesées à cause des fluctuations trop importantes des mesures liées à la prise d'eau du filtre et des cendres.

Par ailleurs, des essais réalisés par cette équipe avaient permis de fixer une quantité maximale de cendre à déposer qui ne doit pas dépasser 15 mg. En effet, au-delà de cette valeur, le filtre sera saturé et la cendre sera moins bien fixée. Cela pourra entraîner des pertes au cours de la manipulation des filtres lors de la préparation.

✓ **Comparaison entre la méthode 1 et 2 de préparation du filtre**

Dix filtres ont été préparés par chacune des méthodes.

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau 2.

Méthode 1: Dopage du filtre sur lequel aura été impactée des cendres vierges

	Phénanthrène	Benzo(a)A	Benzo(b)F	Benzo(k)F	Benzo(j)F	BAP	Indeno(1,2,3-cd)	Dibenzo(a,h)A
Moyenne (µg/g)	13.938	13.645	36.339	13.618	15.415	21.918	49.148	16.441
Ecart type (µg/g)	1.814	0.996	3.360	0.947	1.029	3.327	20.625	2.780
CV (%)	13	7	9	7	7	15	42	17

Méthode 2: Dopage des cendres puis impactage sur filtres

	Phénanthrène	Benzo(a)A	Benzo(b)F	Benzo(k)F	Benzo(j)F	BAP	Indeno(1,2,3-cd)	Dibenzo(a,h)A
Moyenne (µg/g)	18.333	35.480	97.741	38.159	42.216	57.196	102.401	37.607
Ecart type (µg/g)	2.251	1.465	4.447	1.390	2.881	3.485	13.351	4.338
CV (%)	12	4	5	4	7	6	13	12

Rmq : seuls 6 filtres ont pu être exploités pour la méthode 1

Tableau 2 : Résultats obtenus avec les deux méthodes de préparation des filtres pour le MRC

Les niveaux de concentration étaient du même ordre de grandeur pour les deux méthodes. Les résultats obtenus montrent que la méthode 1 engendre une plus grande dispersion des résultats que la méthode 2.

Cependant, le dopage des filtres (méthode 1) a posé quelques difficultés techniques :

- Il est nécessaire de laisser sécher le filtre avant de le stocker dans sa boîte de pétri pour éviter les risques de collage entre le filtre et sa boîte (dû au solvant ajouté),
- Il a été mis en évidence des pertes sur les filtres issus de la méthode 1 sur une courte durée. Pour confirmer cette observation, 4 nouveaux filtres ont été préparés selon la méthode 1 : deux filtres ont été analysés directement après dopage et les deux autres ont été laissés 24 heures sous hotte avant analyse. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.

		Phénanthrène	Benzo(a)A	Benzo(b)F	Benzo(k)F	Benzo(j)F	BAP	Indeno(1,2,3-cd)
Analyse directement après dopage des filtres	Quantité HAP sur Filtre1(µg)	1.530	0.699	1.794	0.635	0.841	1.124	2.264
	Quantité HAP sur Filtre2(µg)	1.524	0.714	1.756	0.649	0.791	1.114	2.478
	Rendement (%)	111	102	129	93	118	116	122
Analyse 24h après dopage des filtres	Quantité HAP sur Filtre3(µg)	0.397	0.486	1.583	0.532	0.731	0.623	1.417
	Quantité HAP sur Filtre4(µg)	0.310	0.535	1.674	0.557	0.769	0.721	1.792
	Rendement (%)	25	72	116	77	106	68	81

Tableau 3 : Conservation des filtres préparés suivant la méthode 1

Pour la majorité des composés, il est constaté une perte significative au bout de 24 heures (par exemple pour le Benzo(a)pyrene, les rendements passent de 116 % à 68 %). Ces résultats ne sont pas acceptables pour un MRC et cette méthode de préparation des filtres ne sera donc pas retenue.

Pour la suite des essais de faisabilité du MRC, les cendres seront dopées avec une solution contenant les huit HAP étudiés puis impactées sur les filtres (Méthode 2).

4.3 ESSAIS DE FAISABILITE

Afin de réaliser les essais d'homogénéité et de stabilité du MRC, un lot de 38 filtres a été préparé. Ils ont été stockés individuellement dans des boîtes en pétri, à l'abri de la lumière et à température ambiante conformément à la norme européenne NF EN 15549.

Les études ont été réalisées en isochrone comme préconisé par le guide ISO 34 (exigences générales portant sur les compétences des producteurs de matériaux de référence) : les filtres seront extraits tout au long de la période d'évaluation de la stabilité et les extraits seront conservés au réfrigérateur. L'ensemble des extraits sera analysé au même moment pour s'affranchir de l'effet « dérive » de l'appareil de mesure.

Les résultats seront disponibles fin décembre 2011 (effet de la température + stabilité sur 2 mois).

Homogénéité

9 filtres ont été choisis (en début, milieu et fin de préparation de lot) pour l'étude d'homogénéité du lot.

Stabilité

✓ Effet des variations de températures sur la stabilité du MRC

Six filtres ont été soumis à des variations de température pour se placer dans des conditions extrêmes que pourraient rencontrer les filtres au cours du transport :

- 3 filtres ont été placés dans une étuve à 50 °C pendant une nuit



Après une nuit dans l'étuve

Figure 2 : Photographie des filtres avant et après séjour dans l'étuve (une nuit)

Même s'il est nécessaire d'attendre la fin des analyses pour connaître l'influence de la température sur les concentrations des HAP, il peut être remarqué sur les photos que les cendres sont plus claires après la nuit dans l'étuve.

- 3 filtres ont été placés dans un réfrigérateur à 4 °C pendant une nuit



Après une nuit dans le réfrigérateur

Figure 3 : Photographie des filtres avant et après séjour dans le réfrigérateur (une nuit)

✓ **Stabilité à moyen terme (2 mois)**

Des triplicats (choisis au hasard parmi le lot de 38 filtres) seront extraits sur plusieurs jours pour étudier la stabilité sur une période de 2 mois.

✓ **Stabilité à long terme**

A la suite des résultats obtenus pour la stabilité à moyen terme, des triplicats (choisis au hasard parmi le lot de 38 filtres) seront extraits à 6 mois et 1 an pour évaluer la stabilité à long terme.

5. CONCLUSION GENERALE

Les cendres d'incinération de déchets urbains et/ou industriels ont été retenues comme matrice pour la fabrication du matériau de référence certifié (MRC) sous la forme de particules dopées avec des HAP déposées sur des filtres, car elles répondaient aux critères que nous nous étions fixés à savoir : représentativité des échantillons réels de particules prélevées sur les filtres, composition chimique en adéquation avec celle des particules prélevées en air ambiant et volume d'échantillon suffisamment important pour assurer une production.

Les essais préliminaires ont permis d'aboutir à une méthode optimisée de préparation des matériaux de référence :

4. Dopage des particules avec un mélange des huit HAP étudiés,
5. Tamisage des particules dopées pour garantir l'homogénéité après le dopage,
6. Impactage de 15 mg de cendres dopées sur filtre par « écrasement ».

Ces essais ayant permis de développer une méthode robuste de préparation des MRC, un lot de 38 filtres a été préparé pour pouvoir réaliser des essais d'homogénéité et de stabilité, étapes clés dans le cadre du développement de nouveaux matériaux de référence.

Par conséquent, les études d'homogénéité et de stabilité du matériau de référence sont les dernières étapes pour conclure sur la faisabilité du matériau de référence. Les analyses sont en cours et seront disponibles fin décembre 2011. A la suite des résultats obtenus, le matériau de référence sera jugé sur son degré d'homogénéité et sa stabilité dans le temps (moyen et long terme).

6. PERSPECTIVES

L'étude de stabilité doit être finalisée pour pouvoir valider le matériau de référence sous la forme de particules dopées avec des HAP déposées sur des filtres.

En 2012, un filtre sera également envoyé à l'INERIS pour analyse afin de comparer nos résultats.

La dernière étape consistera en la rédaction des procédures et fonds de calcul liés à la fabrication du matériau de référence de HAP.

7. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2011

ETUDE N° 1/8 : DEVELOPPEMENT DE MATERIAUX DE REFERENCE POUR LES HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

Responsable de l'étude : LNE

Objectif

La directive 2004/107/CE (4^{ème} directive fille) a établi la nécessité d'améliorer la surveillance et l'évaluation de la qualité de l'air, en introduisant le suivi des HAP et plus particulièrement du benzo(a)pyrène (B[a]P). Cette surveillance des HAP implique deux étapes : des prélèvements d'air ambiant sur filtres effectués par les AASQA et l'analyse de ces prélèvements en laboratoire afin de quantifier les concentrations de HAP.

La pertinence d'un tel dispositif de surveillance de l'air repose sur la qualité des informations obtenues. Cette qualité peut être assurée en développant des procédures impliquant un raccordement des mesures réalisées par les AASQA à un même étalon de référence détenu par un laboratoire de référence. Ainsi, la traçabilité des mesures réalisées sur site pourra être garantie et les mesures effectuées par l'ensemble des AASQA dans le temps et dans l'espace seront comparables.

Dans le cas des analyses en laboratoire, le LNE a pour objectif d'établir la traçabilité métrologique des résultats d'analyse en développant des matériaux de référence certifiés (MRC) caractérisés avec des méthodes de référence primaires : ces MRC se présenteront sous la forme de particules dopées avec des HAP déposées sur des filtres.

L'utilisation de ces MRC lors des analyses en laboratoire permettra de s'assurer de la justesse et de la fidélité des résultats d'analyse et de valider la méthode d'analyse. De plus, ces MRC pourront également être pris comme valeurs de référence lors d'essais inter laboratoires. La valeur de référence deviendra donc une valeur certifiée et non plus une valeur consensuelle obtenue à partir de la moyenne des laboratoires participants à l'essai.

Contexte et travaux antérieurs

Afin d'améliorer la qualité des données dans le cadre de l'analyse des HAP dans l'air, il est important de disposer de MRC représentatifs des prélèvements effectués dans l'air ambiant aux niveaux de concentrations réglementaires. C'est pourquoi le LNE a proposé de développer un MRC qui se présentera sous la forme de particules dopées avec des HAP, déposées sur des filtres.

Ce projet est très ambitieux puisqu'il nécessite :

- La mise au point d'une méthode d'extraction conduisant à des rendements élevés et le développement d'une méthode d'analyse ayant des niveaux d'incertitudes très faibles, ces 2 points étant indispensables pour pouvoir valider la fabrication du futur MRC,
- la production d'un MRC représentatif des particules urbaines à des niveaux de concentrations réglementaires.

Concernant le premier point, de nombreuses difficultés notamment sur la mise au point de la méthode d'extraction ont été rencontrées. La préparation de l'échantillon est une étape délicate de l'analyse des HAP quelle que soit la matrice étudiée et elle représente la source prépondérante de l'incertitude finale. Le nombre d'étapes (extraction, purification, concentration...) étant important, il faut donc s'assurer que les composés recherchés ne soient pas dégradés et/ou transformés lors d'un processus. Après de nombreuses modifications dans les modes opératoires, les méthodes d'extraction et d'analyse qui serviront à caractériser le MRC ont pu être finalisés en 2009/2010. La mise au point de la méthode d'extraction a permis d'obtenir des rendements de l'ordre de 100%. De plus, la méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a été optimisée avec l'acquisition d'une nouvelle colonne chromatographique type copolymère de diphényle (50%) diméthylsiloxane (50%) (DB-17). Cette colonne a été testée et validée afin de séparer le benzo[*j*]fluoranthène, le benzo[*b*]fluoranthène et le benzo[*k*]fluoranthène ainsi que le dibenzo[*a,h*]anthracène de l'indéno[1,2,3-*cd*]pyrène qui coélueraient avec la colonne jusque là utilisée (8% phényle (equiv.) polycarborane-siloxane).

Concernant le développement du MRC, la première étape consiste à mettre au point la méthode de dopage des particules avec les HAP. Pour ce faire, il a fallu tout d'abord sélectionner la matrice.

En 2010, plusieurs contacts ont été pris avec des producteurs de particules dans le but de synthétiser des particules urbaines. Nos multiples échanges n'ont pas permis d'aboutir à une collaboration, car les propositions ne correspondaient pas à nos attentes (particules en latex...).

Des contacts ont alors été pris avec les AASQA susceptibles de nous fournir des particules réelles (récoltées sous des ponts, dans des parkings...), mais il est apparu qu'ils ne pourraient pas s'engager à nous fournir une quantité suffisante pour l'étude de faisabilité et la production d'un MRC.

Par conséquent, comme il semblait difficile de disposer de particules réelles pour cette étude, il a été décidé de se tourner vers la réalisation d'un mélange synthétique à base de silice, carbone...., en essayant au mieux de se rapprocher de la composition des particules urbaines.

Tous les deux ans, l'INERIS organise un essai inter laboratoires (EIL) pour la détermination des HAP dans les particules. En 2010, le LNE a fourni des solutions de référence certifiées pour évaluer les performances métrologiques des moyens analytiques des laboratoires. De plus, le LNE a participé à cet essai en analysant les filtres et les extraits fournis par l'INERIS afin de renforcer la validation de ses méthodes d'extraction et d'analyse des particules.

Travaux proposés pour 2011

Au vu des difficultés rencontrées pour obtenir des particules réelles, le LNE propose pour 2011 de doper une matrice synthétique à base de silice, carbone..., ayant une composition au plus proche de particules naturelles avec des HAP. L'avantage de cette méthode résidera également dans le fait que le dopage pourra être adapté aux teneurs de la réglementation en vigueur, ainsi qu'aux limites de quantification annoncées par les laboratoires ou à des besoins exprimés par les membres du LCSQA.

Ce travail sera réalisé en plusieurs étapes :

- Réalisation d'un système modèle constitué de particules « réelles » à base de silice, carbone, alumine...,
- Finalisation des paramètres de dopage : solvant, durée de contact, homogénéisation,
- Dopage des particules avec des HAP,
- Impaction des particules dopées sur des filtres,
- Début de l'étude de stabilité.

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude	<i>Développement de matériaux de référence pour les HAP</i>
Personne responsable de l'étude	Julie Cabillic - Béatrice Lalere
Travaux	Pluriannuels
Durée des travaux pluriannuels	5 ans (2007-2011)
Collaboration AASQA	Oui, à terme
Heures d'ingénieur	LNE : 200
Heures de technicien	LNE : 600
Document de sortie attendu	Rapport d'étude
Lien avec le tableau de suivi CPT	-
Lien avec un groupe de travail LCSQA	-
Matériel acquis pour l'étude	Molécules marquées C13 Graphite, silice