



Laboratoire Central
de Surveillance de la Qualité de l'Air



Développement de matériaux de référence pour les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)

NOVEMBRE 2012 – VERSION 1
Convention : 2200623393

*Carine FALLOT, Julie CABILLIC,
Béatrice LALERE, Tatiana MACE*



LNE

Le progrès, une passion à partager



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'École 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 et de l'Énergie (MEDDE) 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 élevées dans l'air ambiant, et en particulier sur les particules. C'est la raison pour laquelle la Commission Européenne a souhaité 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) par le biais de la directive 2004/107/CE (4^{ème} directive fille).

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 reposant sur le raccordement des mesures réalisées par les AASQA à un même étalon de référence détenu par un laboratoire de référence, ainsi que sur l'utilisation d'un Matériau de Référence Certifié (MRC). 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 LNE a, entre autres, pour objectif d'établir la traçabilité métrologique des résultats d'analyse en développant des MRC à l'aide de méthodes de référence primaires, quand cela est possible : 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 seuls deux types de MRC dans des 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 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 en 2011, de travailler sur le développement du MRC (phases 2 et 3).

Une première étape a consisté à sélectionner des particules à impacter : des cendres d'incinération de déchets urbains et industriels ont été retenues comme matrice pour la fabrication du Matériau de Référence Certifié (MRC) car leur composition chimique est en adéquation avec celle des particules prélevées en air ambiant et le volume d'échantillon est suffisamment important pour assurer une production sur du long terme.

La deuxième étape a porté sur le développement d'une méthode robuste pour la préparation des matériaux. Elle peut être résumée en trois étapes :

- 1- Dopage des particules avec un mélange des huit 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 ».

La troisième étape a consisté à étudier les conditions de stockage de ce matériau, son homogénéité, sa stabilité dans le temps, ainsi que ses conditions de transport (stabilité lors du transport).

Enfin, la dernière étape a consisté en la validation du MRC en réalisant une comparaison entre l'INERIS et le LNE. Cette comparaison montre qu'il n'existe pas de différence significative entre les résultats analytiques obtenus par le LNE et l'INERIS sur ce type de matériau.

Au terme de cette étude, le LNE a donc développé un MRC pour les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) : ce MRC se présente sous la forme de particules dopées avec des HAP, déposées sur des filtres.

Les résultats de l'étude montre que ce MRC est stable durant plus de quatre mois, à condition de le conserver à l'abri de la lumière et à $4\pm 3^{\circ}\text{C}$. De même, ce matériau est stable durant le transport dans les conditions suivantes : à l'abri de la lumière et en s'assurant de ne pas dépasser une température de 4°C . Enfin, le protocole de fabrication mis en place permet d'obtenir un lot dont l'homogénéité est inférieure aux incertitudes analytiques.

SOMMAIRE

1. CONTEXTE.....	1
2. OBJECTIFS	1
3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS	2
4. RAPPEL SUR LA PREPARATION DES FILTRES ET LEUR ANALYSE	3
4.1 Choix du support	3
4.2 Préparation de la cendre	3
4.3 Analyse par dilution isotopique et gc-ms	5
5. PREMIERS ESSAIS D'HOMOGENEITE ET DE STABILITE	6
5.1. Homogénéité	7
5.2 Stabilité	7
6. ETUDE DE LA STABILITE	9
6.1. Influence de la température	9
6.2. Influence du transport	13
7. COMPARAISON AVEC UN AUTRE LABORATOIRE	15
8. PREPARATION D'UN NOUVEAU LOT POUR L'ESSAI INTER LABORATOIRES HAP ORGANISE PAR L'INERIS EN 2012	15
9. CONCLUSION	16

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 élevées dans l'air ambiant, et en particulier sur les particules. C'est la raison pour laquelle la Commission Européenne a souhaité 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) par le biais de la directive 2004/107/CE (4^{ème} directive fille).

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. Elle peut être garantie de façon pérenne en développant des processus de mesure reposant sur le 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 LNE a, entre autres, pour objectif d'établir la traçabilité métrologique des résultats d'analyse en développant des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) à l'aide de méthodes de référence primaires quand cela est possible : 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, qui leur permet d'être présents aussi bien dans les compartiments eau, air, sol et 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 seuls 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 la raison pour laquelle le LNE s'est proposé de développer un MRC de particules 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 :

- Û 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.
- Û La mise au point de la méthode de dopage de particules avec les HAP.
- Û L'étude du mode d'impact des particules sur le filtre.
- Û L'étude d'homogénéité et de stabilité du lot de particules produit.

Les essais préliminaires effectués en 2011 ayant permis de développer une méthode robuste de préparation des matériaux de référence, l'objectif en 2012 était de préparer un nombre important de filtres pour effectuer des essais d'homogénéité et de stabilité, étapes clés dans le cadre du développement de nouveaux matériaux de référence.

En 2012, de premiers essais d'homogénéité et de stabilité dans le temps (moyen et long terme) ont permis de finaliser le protocole de préparation des filtres et leur étude. Ainsi, deux lots supplémentaires ont été fabriqués afin de :

- Finaliser l'évaluation de l'homogénéité et de stabilité dans le temps (moyen et long terme, température de stockage et conditions de transport) ;
- Réaliser un essai croisé d'analyses avec l'INERIS ;
- Fournir des filtres dopés pour l'essai inter laboratoires organisé par l'INERIS en 2012.

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. Malgré de nombreuses méthodes publiées dans la littérature ou des normes existantes, au vue des faibles incertitudes recherchées pour la méthode primaire, de nombreuses difficultés notamment sur la mise au point de la méthode d'extraction, ont été rencontrées (cf. rapport LCSQA : Développement de matériaux de référence pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques, novembre 2009 et 2010).

Après de nombreuses optimisations dans les modes opératoires, les méthodes d'extraction et d'analyse qui serviront à caractériser le MRC ont été 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 diphenyle (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).

La deuxième étape a consisté en l'étude de faisabilité d'un MRC représentatif des particules urbaines impactées sur des filtres à des niveaux de concentrations réglementaires. 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...), ces particules synthétiques étant éloignées par leur composition des particules réelles. 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.

Il a donc été décidé de travailler sur des cendres d'incinération de déchets urbains et industriels. Une fois ce choix de particules effectué, en 2011, le 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 ».

4. RAPPEL SUR LA PREPARATION DES FILTRES ET LEUR ANALYSE

L'optimisation de la préparation des filtres et leur analyse ayant été développées dans le rapport LCSQA (Développement de matériaux de référence pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques, novembre 2011), ce paragraphe a pour objectif de rappeler les choix et les différents modes opératoires.

4.1 CHOIX DU SUPPORT

Des cendres d'incinération de déchets urbains et industriels ont été retenues comme matrice pour le développement du MRC, car elles répondaient aux différents critères suivants :

- 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 cendres ne présentant pas une concentration suffisante de HAP, leur dopage permet d'adapter la concentration du MRC aux besoins réglementaires.

Les filtres utilisés sont en quartz conformément à la norme NF EN 15549 : filtres Whatman grade QMA (diamètre 4,7cm).

4.2 PREPARATION DE LA CENDRE

4.2.1 Granulométrie des cendres

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

Dans le précédent rapport (Développement de matériaux de référence pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques, novembre 2011), il avait été démontré qu'un tamisage à 25 µm était adéquat.

4.2.2 Dopage de la cendre

Les cendres ne contenant pas les HAP cibles en concentration significative, il a été nécessaire de les doper à des niveaux de concentrations calculés sur la base de prélèvement 24 heures (imposée par la directive 2004/107/CE) effectué avec un appareil à haut débit type DA-80 (30 m³/h). En conséquence, une concentration en Benzo(a)pyrène à 1 ng/m³ conduit à une masse de 60 ng sur le filtre.

Les cendres vierges ont été dopées avant d'être impactées sur le filtre de la manière suivante :

- Préparation de la solution contenant les huit HAP aux concentrations suivantes (solution de dopage): Phénanthrène : 30 µg/g, BenzoAnthracène : 15 µg/g, Benzo(b)fluoranthène : 30 µg/g, Benzo(k)fuoranthène : 15 µg/g, Benzo(j)fuoranthène : 15 µg/g, Benzo(a)pyrène : 20 µg/g, Indeno(1,2,3-cd)pyrène : 40 µg/g, Dibenzo(a,h)anthracène : 15 µg/g ,
- Dans un ballon ambré de 250 mL, 14 mL de la solution de dopage on été mélangés à 50 mL de méthanol ; le mélange ainsi obtenu a été agité (homogénéisé par agitation),
- 4 g de cendres d'incinération (tamisées à 25µm) 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 (tamis 25µm) une nouvelle fois pour assurer l'homogénéité du mélange.

4.2.3 Impactage des cendres sur le filtre

Une des difficultés a été la préparation homogène des filtres selon le protocole suivant (figure 1).

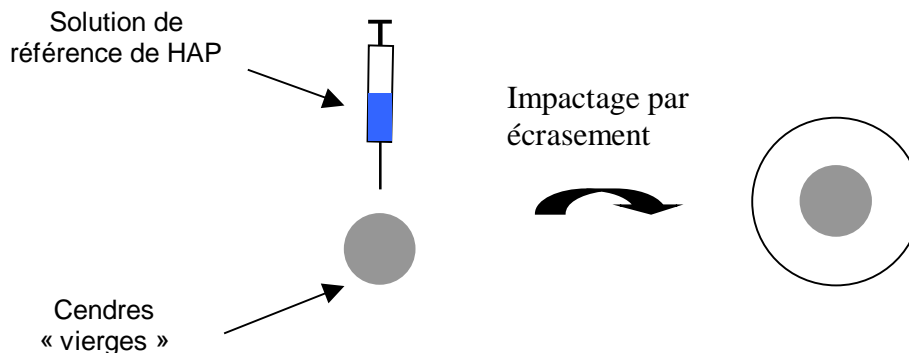


Figure 1 : Méthodes de préparation des filtres

La technique d'impactage retenue 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 de 15 mg de 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 l'absorption d'eau sur le filtre et les cendres. De même, il est difficile de préparer des filtres si l'humidité relative est inférieure à 20% car les cendres n'adhèrent pas sur le filtre.

Par ailleurs, les essais précédents 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 moins bien fixée aura tendance à se décrocher lors de la manipulation du filtre.

4.3 ANALYSE PAR DILUTION ISOTOPIQUE ET GC-MS

Les filtres sont placés dans une cellule d'extraction complétée avec du sulfate de sodium anhydre, les molécules marquées sont introduites (figure 2) puis extraites par ASE (Accelerated Solvent Extraction) avec du dichlorométhane. L'extrait est ensuite évaporé sous vide à chaud avec le système Multivapor P-12 de Büchi jusqu'à environ 2ml puis évaporé sous azote et repris dans l'isooctane. On évapore de nouveau jusqu'à 500µl.

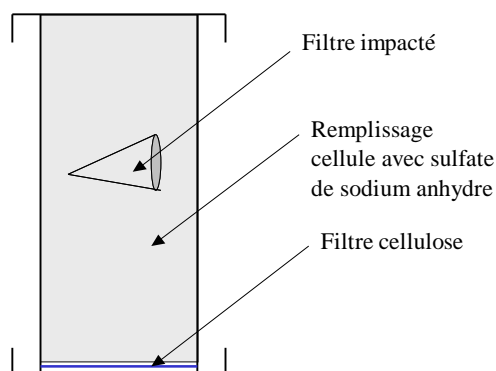


Figure 2 : Cellule ASE

Les échantillons sont ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (tableau 1). Les rapports de l'aire du pic d'un HAP sur l'aire de l'analogue marqué dans les solutions étalons sont comparés aux rapports de l'aire du pic d'un HAP sur l'aire de l'analogue marqué dans les solutions des échantillons, aboutissant à la quantification des HAP dans l'échantillon (figure 3).

Paramètres chromatographiques	<p><u>Colonne</u> : DB-17MS 60mx0.25mmx0.25µm <u>Injecteur</u> : splitless température : 300°C volume : 1 µl <u>Gaz vecteur</u> : hélium <u>Débit colonne</u> : 1,5ml/min <u>Programme de température</u> :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 35°C pendant 1 min - 8°C/min jusqu'à 250°C - 25°C/min jusqu'à 315°C - 40°C/min jusqu'à 320°C
Paramètres du spectromètre de masse	<p>Température de la ligne de transfert : 260°C Température de la source : 240°C Dwell time : 100 ms Inter channel delay : 20 ms Interscan delay : 100 ms Ions suivis : Phénanthrène (178/184), BenzoAnthracène (228/234), Benzo(b)fluoranthène (252/258), Benzo(k)fuoranthène (252/258), Benzo(j)fuoranthène (252/258), Benzo(a)pyrène (252/256), Indeno(1,2,3-cd)pyrène (276/282), Dibenzo(a,h)anthracène (278/284)</p>

Tableau 1 : Paramètres du GC/MS

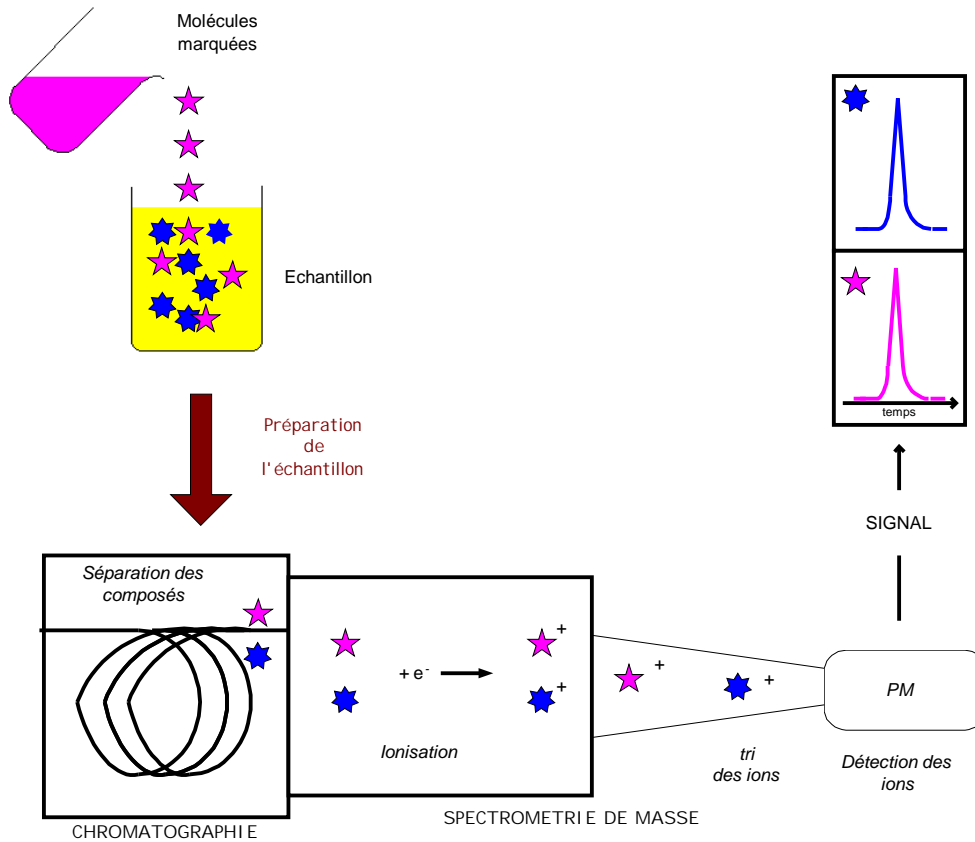


Figure 3 : Principe de la dilution isotopique

5. PREMIERS ESSAIS D'HOMOGENEITE ET DE STABILITE

Afin de réaliser les premiers essais d'homogénéité et de stabilité du MRC, un lot de 38 filtres, dont les teneurs en HAP sont résumées dans le tableau 2, a été préparé. Les filtres ont été ensuite stockés individuellement dans des boîtes en pétri, à l'abri de la lumière et à température ambiante (20°C) conformément aux préconisations de la norme NF EN 15549.

Composé	Concentration des particules (µg/g)
Phénanthrène	94,501
Benzo(a)anthracène	47,432
Benzo(b)fluoranthène	94,453
Benzo(k)fluoranthène	47,381
Benzo(j)fluoranthène	47,408
Benzo(a)pyrène	66,160
Indeno (1,2,3-cd)pyrène	132,986
Dibenzo(a,h)anthracène	42,584

Tableau 2 : Concentration théorique des particules impactées sur les 38 filtres exprimée en µg de composé/g de particules

5.1. HOMOGENEITE

Pour l'étude d'homogénéité, 9 filtres ont été choisis tout le long de la préparation du lot (dans l'ordre de préparation, les filtres 2, 9, 16, 19, 22, 26, 29). L'homogénéité a été évaluée sur des échantillons extraits le jour de l'impactage des filtres. Elle a été calculée à partir des écarts-types sur les 9 résultats (tableau 3).

Composé	Homogénéité (%)
Phénanthrène	6
Benzo(a)anthracène	3
Benzo(b)fluoranthène	2
Benzo(k)fluoranthène	3
Benzo(j)fluoranthène	3
Benzo(a)pyrène	2
Indeno (1,2,3-cd)pyrène	3
Dibenzo(a,h)anthracène	2

Tableau 3 : Homogénéité (en %) du lot de 38 filtres

La dispersion observée sur les filtres étant inférieure ou du même ordre de grandeur (cf. Phénanthrène) que l'incertitude analytique (environ 5%), le lot est considéré comme étant homogène.

5.2 STABILITE

Afin d'étudier la stabilité, des filtres ont subi différents processus :

- Ø 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, puis analysés sept jours après :
 - 3 filtres ont été placés dans une étuve à 50°C pendant une nuit ;
 - 3 filtres ont été placés dans un réfrigérateur à 4°C pendant une nuit.

- Ø Des triplicats (choisis au hasard parmi le lot de 38 filtres) ont été extraits pour étudier la stabilité à moyen terme (2 mois) et à long terme (6 mois). Les filtres sont conservés à température ambiante du laboratoire ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) et à l'abri de la lumière.

Les résultats pour trois composés représentatifs de l'ensemble des HAP étudiés, sont synthétisés sur la figure 4.

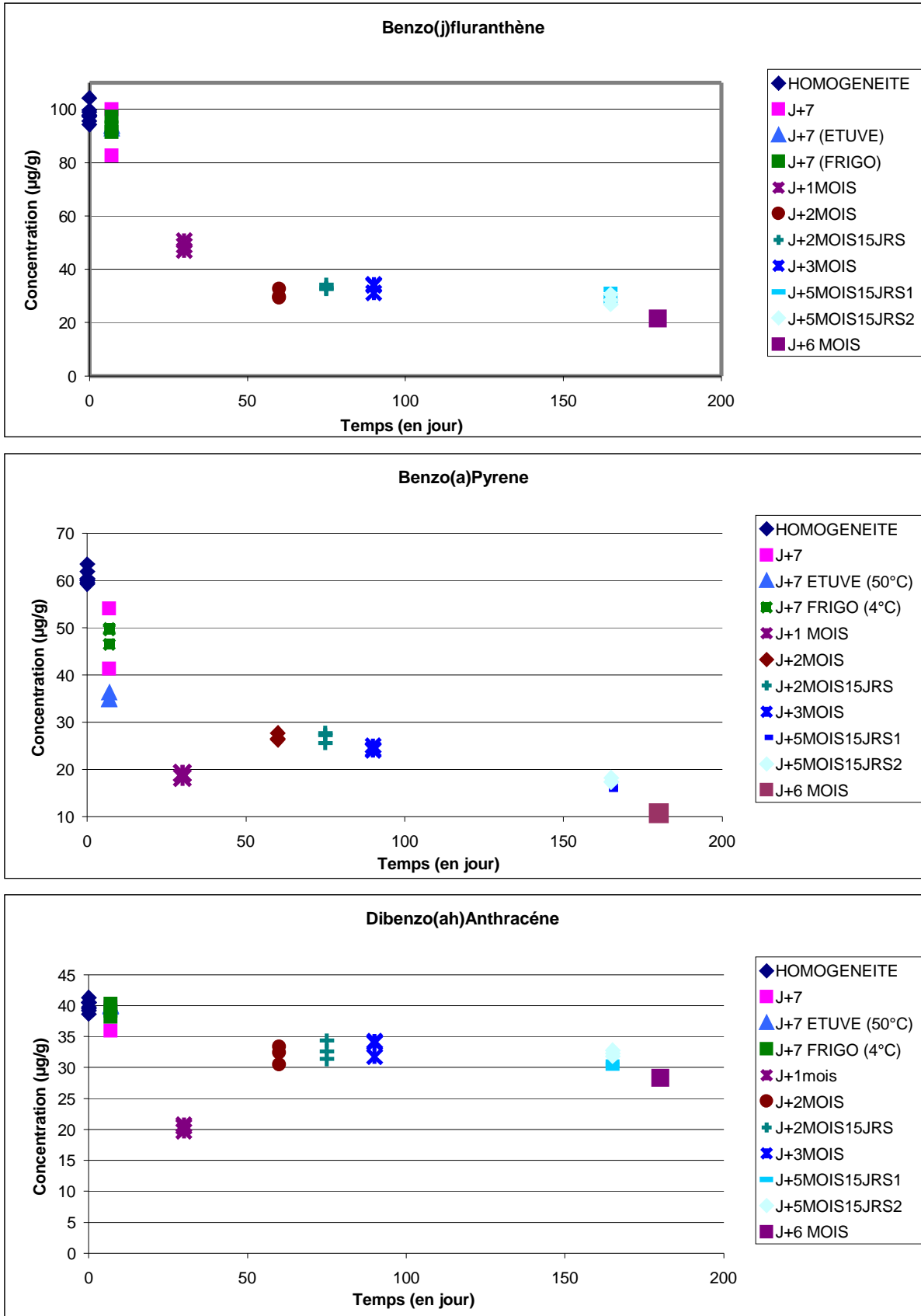


Figure 4 : Concentration mesurée pour chaque filtre, exprimée en μg de composé/g de particules, au cours du temps

Ü Effet des variations de températures sur la stabilité du MRC

En comparant les résultats à J+7 (filtres stockés à 20°C), J+7 ETUVE (1 nuit à 50°C puis stockage à 20°C) et J+7 FRIGO (1 nuit à 4°C puis stockage à 20°C), il est observé que pour le benzo(a)pyrène, les résultats obtenus lorsque le filtre est stocké une nuit à 50 °C sont inférieurs aux deux autres séries de résultats ainsi qu'à t=0. Par contre, pour tous les autres HAP (les trois composés de la figure 4 étant représentatifs de l'ensemble des HAP excepté le benzo(a)pyrène) comme l'illustrent le benzo(j)fluoranthène et le dibenzo(ah)anthracène, il n'apparaît pas de différence significative entre t=0 (homogénéité) et t=J+7 jours. Pour tous les HAP, une décroissance au cours du temps est observée avec un écart significatif à t=J+1 mois.

Ü Stabilité à moyen terme (2 mois)

Quelque soit le composé, les résultats à t=1mois sont significativement inférieurs à ceux observés à t=0 et t=J+7 jours. Une diminution de la concentration des HAP sur les particules et/ou le filtre est donc observée à partir de t= J+1 mois. Par contre les résultats à t= J+2 mois sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus à t= J+1mois, une stabilité de l'échantillon semble donc être obtenue à partir de t= J+1 mois.

Ü Stabilité à long terme

A partir de t= J+2 mois jusqu'à t= J+5 mois, quelque soit le HAP, les résultats obtenus pour chaque filtre sont équivalents c'est-à-dire que la concentration en HAP est stable sur cette période. Cette stabilité est observée jusqu'à t= J+6 mois pour le phénanthrène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, dibenzo(a,h)anthracène et l'indéno(1,2,3-cd)pyrène. Par contre, pour le benzo(j)fluoranthène, le benzo(a)pyrène et le benzo(a)anthracène, les résultats des filtres analysés à t=6 mois sont inférieurs à ceux des mois précédents.

En conclusion, et au vu des résultats présentés ci-dessus, après préparation des filtres, il apparaît une perte des HAP pendant le premier mois de stockage, puis une stabilisation durant les cinq mois qui suivent. Nous supposons que cette perte pourrait être due à des échanges entre le filtre et/ou les particules et l'air de la boîte et qu'à partir de t=J+1 mois, l'équilibre devient stable.

Il a donc été décidé pour les futurs lots de filtres, de les préparer et de commencer la stabilité un mois et demi après leur préparation. Au vu des résultats précédents, une étude sur la température de stockage a été entreprise.

6. ETUDE DE LA STABILITE

6.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

6.1.1 Mode opératoire

Deux nouveaux lots de filtres ont été préparés :

- un lot de 80 filtres conservés à température ambiante ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) et à l'abri de la lumière (tableau 4) ;
- un lot de 26 filtres conservés dans un réfrigérateur ($4 \pm 3^\circ\text{C}$) et à l'abri de la lumière (tableau 4).

Composé	Concentration des particules (µg/g)	
	Filtres conservés à T ambiant	Filtres conservés à T=4°C
Phénanthrène	87,8	85,7
Benzo(a)anthracène	43,1	45,1
Benzo(b)fluoranthène	88,3	88,7
Benzo(k)fluoranthène	44,0	44,8
Benzo(j)fluoranthène	44,0	45,3
Benzo(a)pyrène	61,0	62,1
Indeno (1,2,3-cd)pyrène	121,2	124,8
Dibenzo(a,h)anthracène	39,6	40,3

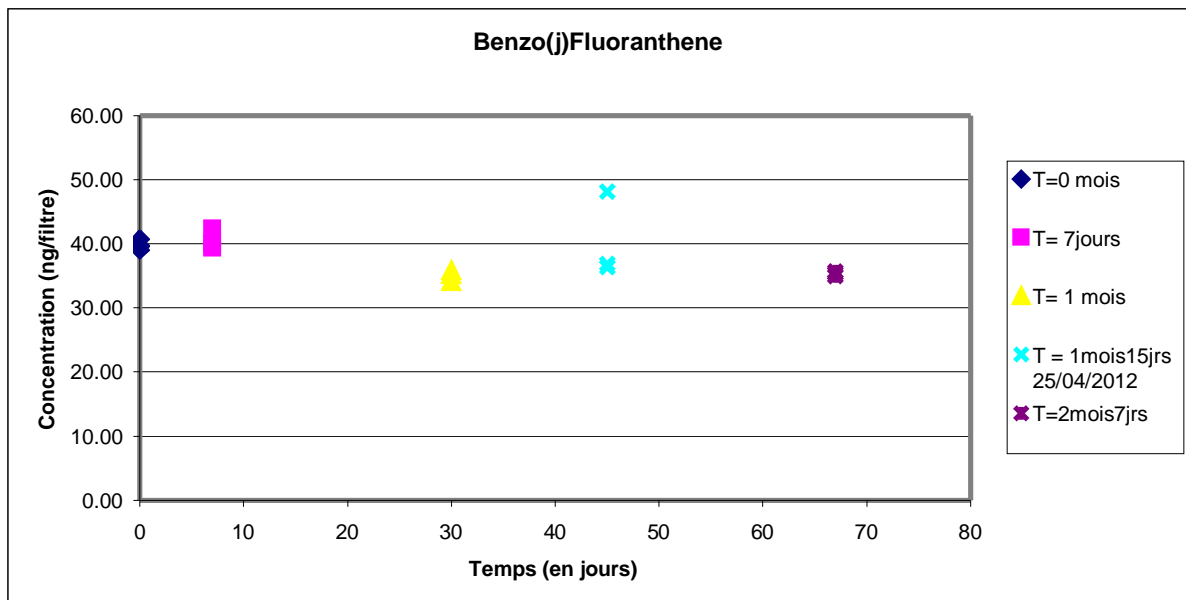
Tableau 4 : Concentration théorique des particules impactées sur filtre, exprimée en µg de composé/g de particules

Après avoir été préparés, les filtres ont été stockés pendant 45 jours afin de laisser s'établir un équilibre entre la phase particulaire et la phase gazeuse dans la boîte de stockage. A l'issue de ces 45 jours, des filtres de chaque lot ont été prélevés de manière aléatoire et analysés selon le protocole défini précédemment. Ce premier lot a été assimilé à t=0 jour.

6.1.2 Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures 5 et 6 au travers des HAP représentatifs de l'ensemble de la gamme des HAP étudiés.

a) Résultats obtenus pour les filtres stockés à T=20±2°C



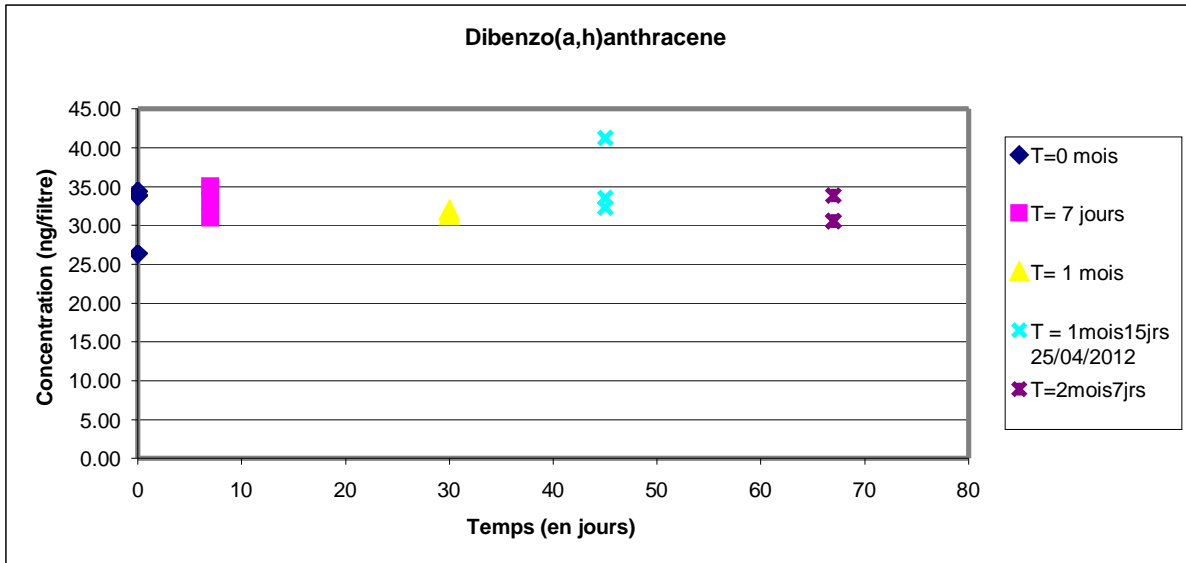
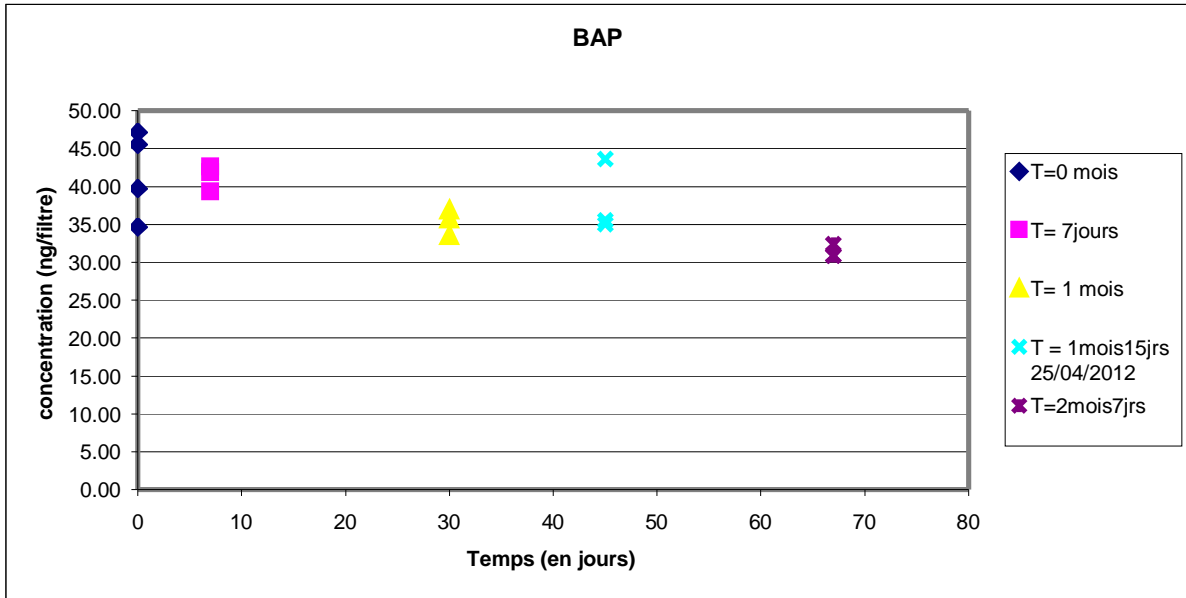
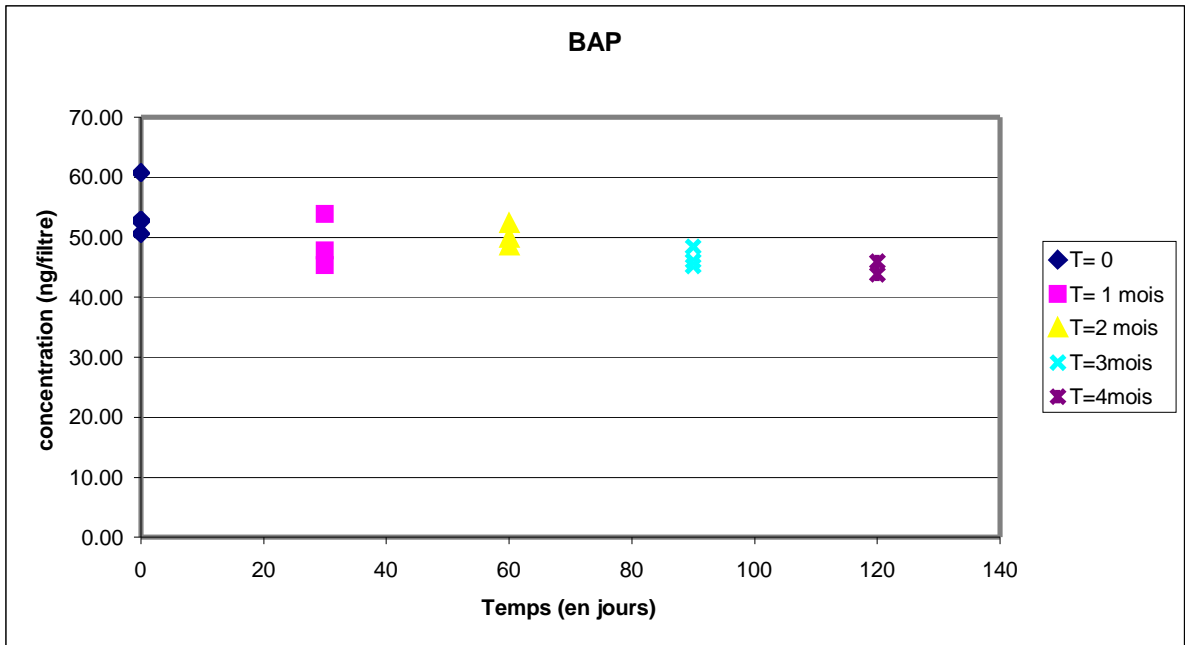
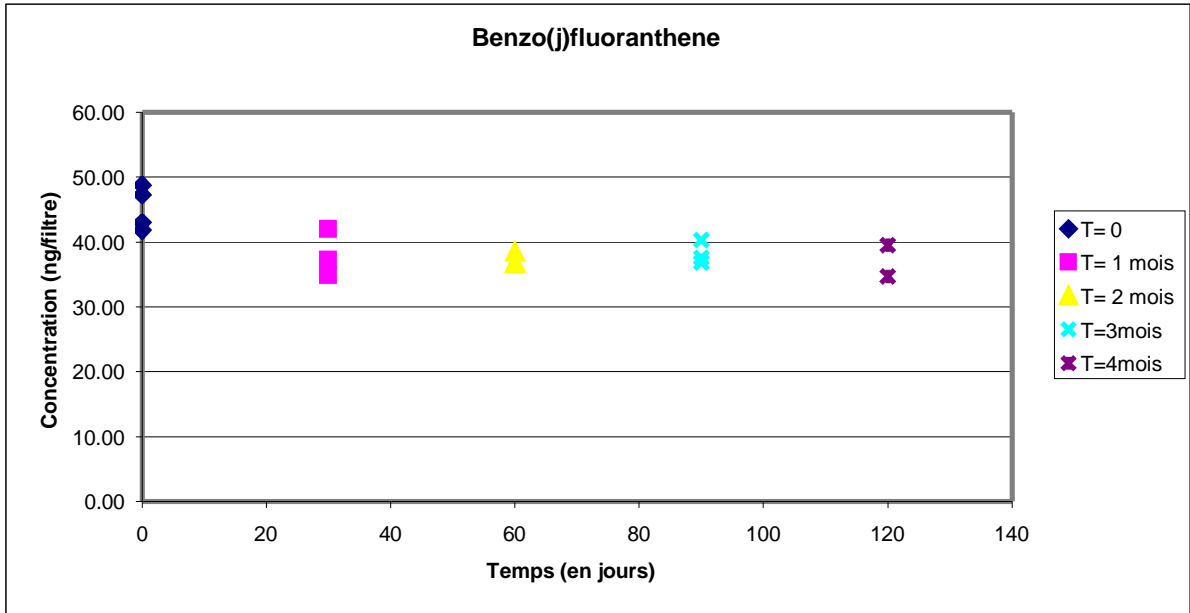


Figure 5 : Concentration mesurée pour chaque filtre, exprimée en μg de composé/g de particules, au cours du temps pour les filtres stockés à $T=20\pm 2^\circ\text{C}$

Pour la majorité des HAP étudiés, il n'existe pas de variation significative des différentes concentrations mesurées au cours du temps lors du stockage à température ambiante. Pour le benzo(a)pyrène, même si les résultats ne paraissent pas statistiquement différents, il est possible d'observer une tendance à la baisse de la concentration au cours du temps.

b) Résultats obtenus pour les filtres stockés à $T=4\pm 3^{\circ}\text{C}$



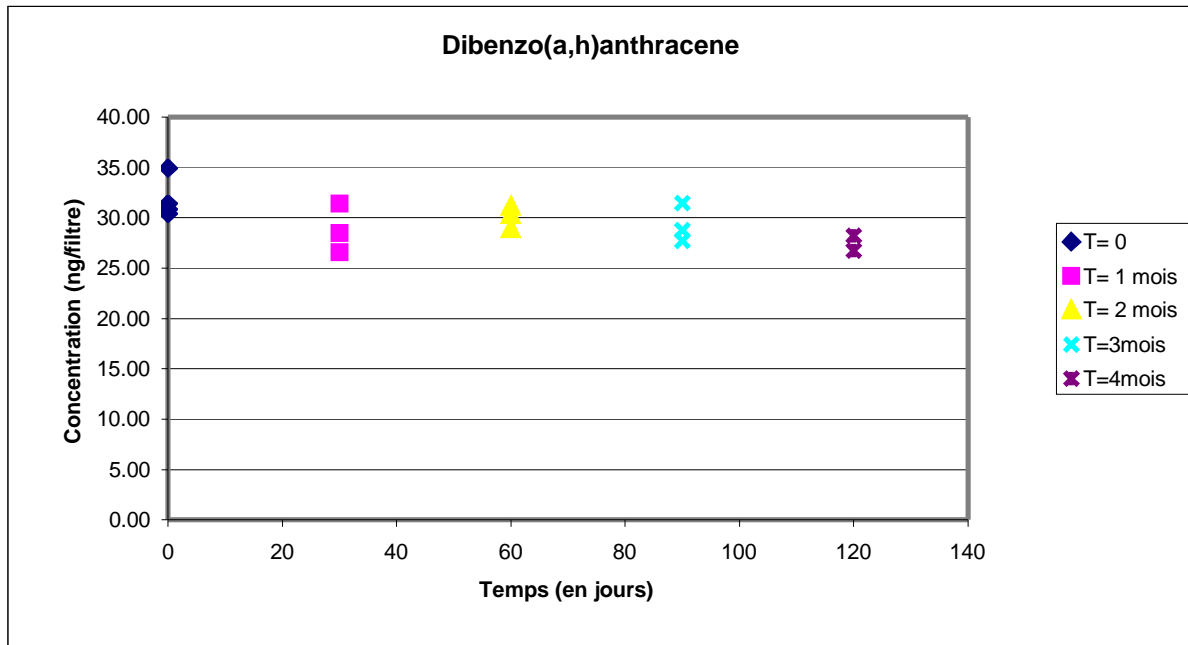


Figure 6 : Concentration mesurée pour chaque filtre, exprimée en μg de composé/g de particules, au cours du temps pour les filtres stockés à $T=4\pm 3^\circ\text{C}$

Pour l'ensemble des HAP étudiés, il n'existe pas de différence significative des différentes concentrations mesurées au cours du temps lors du stockage à $T=4\pm 3^\circ\text{C}$. Mais il est possible de noter que les résultats pour le point à $t=0$, correspondant à 45 jours après l'impactage des particules semblent plus élevés que les autres concentrations ; néanmoins, ils ne sont pas statistiquement différents (il existe un recouvrement des valeurs).

6.1.3 Conclusion

Au vu des résultats, il est possible d'affirmer que les filtres ayant été impactés avec des particules dopées sont stables de 45 jours à 165 jours après leur fabrication. L'étude de stabilité sera poursuivie au delà de ces trois mois. Par mesure de précaution, et plus particulièrement pour le benzo(a)pyrène, il a été décidé de conserver les filtres à $T=4\pm 3^\circ\text{C}$.

6.2. INFLUENCE DU TRANSPORT

6.2.1 Mode opératoire

Afin d'évaluer la stabilité des filtres pendant le transport, six filtres ayant été aléatoirement prélevés dans le lot ont subi différents scénarii :

- Deux filtres ont été envoyés à nous mêmes par transporteur ;
- Deux filtres ont fait l'aller/retour INERIS (Verneuil en Halatte) / LNE (Paris) en voiture ;
- Deux filtres ont été analysés sans subir de transport.

Les filtres ayant subi le transport ont été placés dans des boîtes réfrigérées à environ 4°C maximum.

Tous les filtres ont été analysés selon le même protocole décrit précédemment.

6.2.2 Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont représentés sur les figures ci-après.

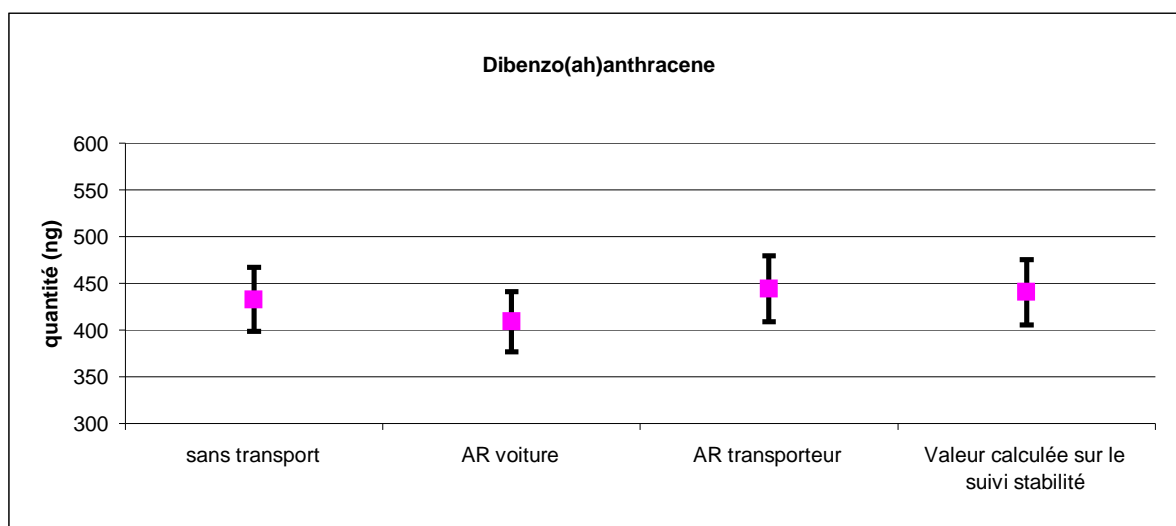
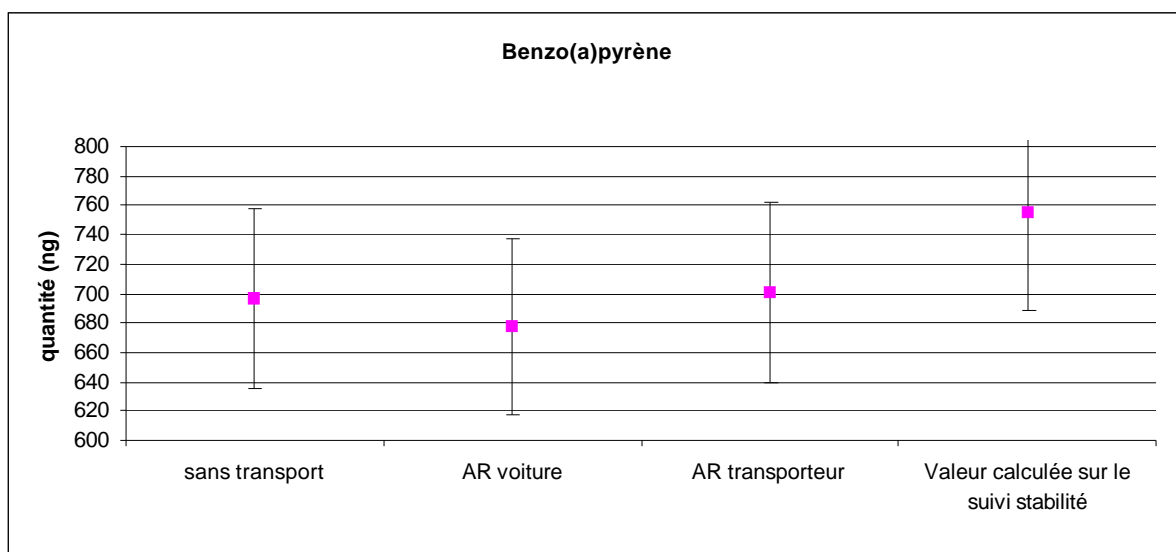
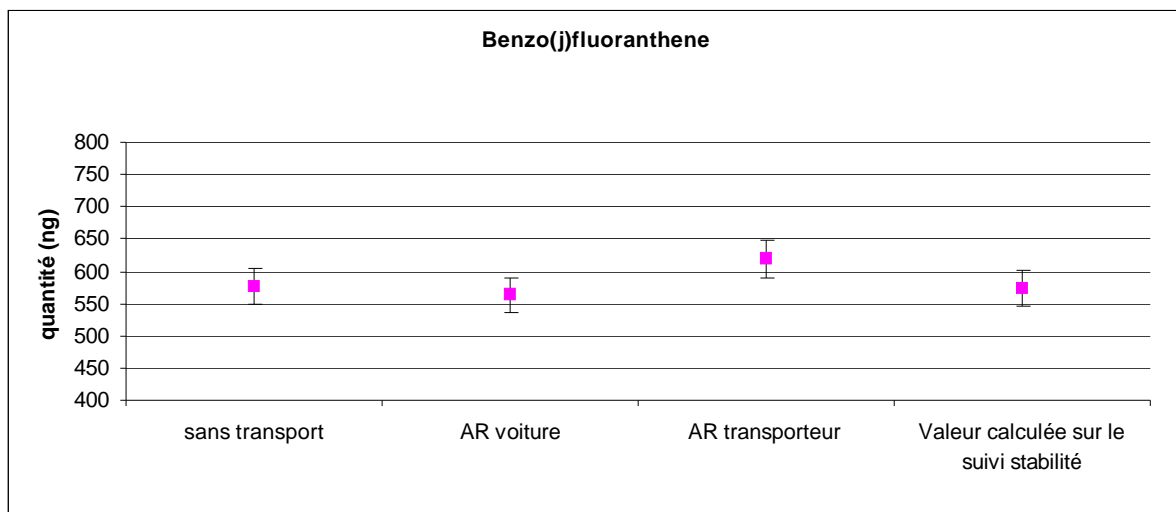


Figure 7 : Concentration mesurée exprimée en μg de composé/g de particules avec incertitude associée ($k=2$). Sans transport : des filtres stockés ont été analysés en même temps que les filtres ayant subi un transport. La valeur calculée sur le suivi stabilité représente la moyenne des valeurs sur 4 mois

Afin de s'assurer qu'il n'y a eu aucun problème lié au stockage et/ou à l'analyse, la valeur moyenne de l'essai de stabilité dans le temps (résultats de la figure 6) a été prise comme témoin et ajoutée à la Figure 7 (point valeur calculée sur le suivi stabilité). Pour l'ensemble des composés, il n'y a pas de différence significative entre les filtres n'ayant pas subi de transport et ceux l'ayant subi. Par ailleurs, les valeurs obtenues ne sont pas différentes de celles obtenues lors de l'essai de stabilité.

6.2.3 Conclusion

Par conséquent, lors de l'envoi des échantillons, aucune perte d'analyte n'est à prévoir si les précautions de température (maximum de 4°C) et de temps (délai de 24 heures) sont prises.

7. COMPARAISON AVEC UN AUTRE LABORATOIRE

Afin de valider la fabrication et la mise en œuvre de ces filtres, nous en avons envoyés deux à l'INERIS qui les a analysés avec sa propre méthode (utilisation de l'extraction par ASE). Les résultats obtenus par le LNE et ceux obtenus par l'INERIS ont été comparés (figure 8).

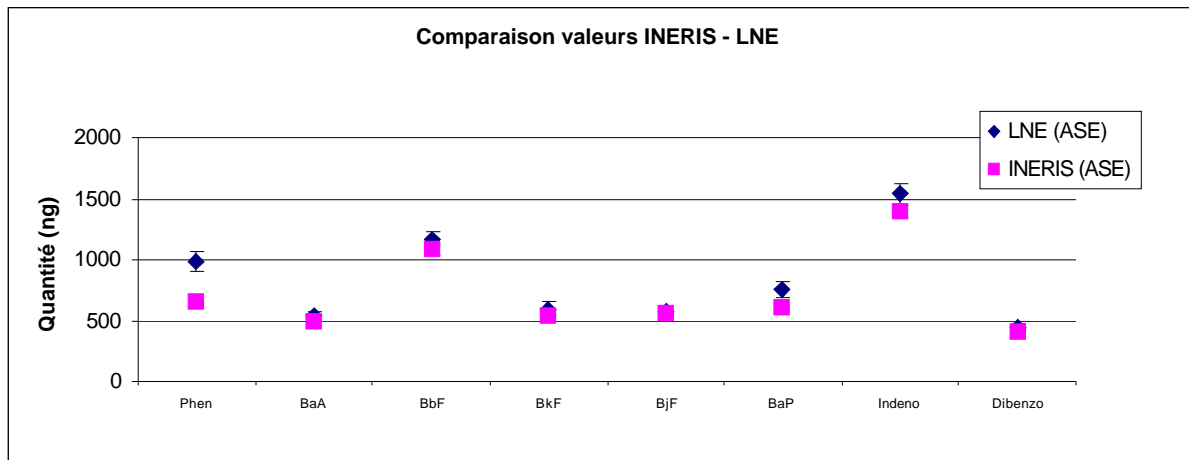


Figure 8 : Comparaison entre les résultats obtenus par le LNE et ceux obtenus par l'INERIS

Excepté pour le phénanthrène, les résultats obtenus par l'INERIS et ceux du LNE se recourent.

8. PREPARATION D'UN NOUVEAU LOT POUR L'ESSAI INTER LABORATOIRES HAP ORGANISE PAR L'INERIS EN 2012

En 2012, l'INERIS a organisé un essai inter laboratoires portant sur la mesure des HAP dans l'air ambiant. Dans ce cadre, le LNE a préparé un lot de 70 filtres qui ont été ensuite stockés à 4 ± 3 °C.

Composé	Concentration (ng/filtre)	Coefficient de variation (%)
Phénanthrène	412,4	8
Benzo(a)anthracène	459,3	5
Benzo(b)fluoranthène	1055,4	5
Benzo(k)fluoranthène	537,7	5
Benzo(j)fluoranthène	545,7	4
Benzo(a)pyrène	610,2	5
Indeno (1,2,3-cd)pyrène	1139,1	11
Dibenzo(a,h)anthracène	377,5	4

Tableau 5 : Concentration en HAP des filtres et coefficient de variation du lot

L'étude d'homogénéité (tableau 5) a permis de confirmer la fidélité observée lors de la préparation des premiers lots.

Les résultats obtenus par les différents laboratoires participant à l'essai inter-laboratoire sont reportés dans le rapport LCSQA « Essai de comparaison interlaboratoires sur les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) » de 2012.

9. CONCLUSION

Après avoir mis au point une méthode robuste pour la détermination des HAP dans des particules atmosphériques, le LNE a développé un matériau de référence synthétique pour leur détermination dans l'air.

Une première étape a consisté à sélectionner des particules à impacter : des cendres d'incinération de déchets urbains et industriels ont été retenues comme matrice pour la fabrication du Matériau de Référence Certifié (MRC) car leur composition chimique est en adéquation avec celle des particules prélevées en air ambiant et le volume d'échantillon est suffisamment important pour assurer une production sur du long terme.

La deuxième étape a porté sur le développement d'une méthode robuste pour la préparation des matériaux. Elle peut être résumée en trois étapes :

- 1- Dopage des particules avec un mélange des huit 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 ».

La troisième étape a consisté à étudier les conditions de stockage de ce matériau, son homogénéité, sa stabilité dans le temps, ainsi que ses conditions de transport (stabilité lors du transport).

Enfin, la dernière étape a consisté en la validation du MRC en réalisant une comparaison entre l'INERIS et le LNE. Cette comparaison montre qu'il n'existe pas de différence significative entre les résultats analytiques obtenus par le LNE et l'INERIS sur ce type de matériau.

Au terme de cette étude, le LNE a donc développé un MRC pour les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) : ce MRC se présente sous la forme de particules dopées avec des HAP, déposées sur des filtres.

Les résultats de l'étude montre que ce MRC est stable durant plus de quatre mois, à condition de le conserver à l'abri de la lumière et à $4 \pm 3^\circ\text{C}$. De même, ce matériau est stable durant le transport dans les conditions suivantes : à l'abri de la lumière et en s'assurant de ne pas dépasser une température de 4°C . Enfin, le protocole de fabrication mis en place permet d'obtenir un lot dont l'homogénéité est inférieure aux incertitudes analytiques.

Le LNE peut désormais proposer au LCSQA de fournir des filtres « synthétiques » pour des essais inter laboratoires, dont l'homogénéité et la stabilité ont été démontrées. Même s'il est préférable de disposer de matériaux de référence les plus représentatifs possibles des échantillons prélevés, l'avantage du protocole mis au point réside dans la possibilité de varier les concentrations en HAP déposées sur le filtre. Néanmoins, pour des concentrations très différentes de celles de l'étude, il faudra s'assurer que cela n'entraîne pas de dispersion supplémentaire sur les résultats.