



Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



Développement de matériaux de référence pour les hydrocarbures aromatiques polycycliques

NOVEMBRE 2010
Convention : 2100083488

*Maryline Peignaux, Julie Cabillic,
Béatrice Lalere, Tatiana Macé*



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'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction Générale de l'énergie et du climat du Ministère de l'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 (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 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. De plus, ces MRC peuvent également être pris comme échantillons lors d'essais inter laboratoires afin de pouvoir disposer de valeurs de référence et non de valeurs consensuelles comme la moyenne des participants par exemple.

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 : ceci est le cas des MRC de particules dans l'air qui sont rarement renouvelés, contrairement à d'autres matrices comme les sédiments et les biotes.

De plus, il a été 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.

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.

La production d'un tel MRC comprend plusieurs phases :

- Le développement de la méthode d'analyse permettant de caractériser le MRC. Elle comprend 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 est source prépondérante d'incertitudes est liée à l'extraction.
- La mise au point de la méthode de dosage de particules avec les HAP.
- L'étude d'homogénéité et de stabilité du lot de particules.
- L'étude du mode d'impact des particules sur le filtre.

L'étude commencée en 2009 et poursuivie en 2010 a porté sur l'optimisation de l'étape d'extraction qui est une des étapes les plus délicates du processus d'analyse des HAP.

Les essais ont consisté à étudier un grand nombre de paramètres afin d'obtenir des rendements d'extraction maximaux. Les différents paramètres testés ont été les suivants : la température d'extraction, le type de solvant d'extraction, le type de matrice de remplissage... Mais également le type de composés marqués à utiliser pour la dilution isotopique : en effet, il a été montré que l'utilisation de composés marqués ^{13}C étaient préférables aux composés marqués au deutérium.

Le LCSQA-LNE a souhaité analyser des extraits et des filtres lors de l'essai interlaboratoire organisé par le LCSQA-INNERIS en 2010 afin de tester la méthode sur des échantillons réels préparés par le LCSQA-INNERIS. Les résultats obtenus par le LCSQA-LNE sont cohérents avec ceux obtenus par l'ensemble des participants quelque soit le HAP et le niveau de concentration, ce qui a permis de valider la méthode d'extraction et d'analyse des HAP dans les particules finalisées en 2010 par le LCSQA-LNE.

En conclusion, l'ensemble des essais réalisés par le LCSQA-LNE depuis 3 ans pour optimiser les différents processus a permis au LCSQA-LNE de développer une méthode d'extraction ASE et une méthode d'analyse CG/SM fiables, reproductibles et validées. Une grande importance a été portée sur le développement de la méthode d'analyse dans le but de réduire au maximum les incertitudes sur les concentrations des HAP dans le MRC.

Par ailleurs, 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 un mélange de particules synthétiques donc la composition se rapproche le plus de celle des particules réelles.

En 2011, le LCSQA-LNE propose de poursuivre le développement des MRC pour les HAP de la façon suivante :

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

SOMMAIRE

1. CONTEXTE.....	1
2. OBJECTIFS	1
3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS	2
4. OPTIMISATION DE LA METHODE D'EXTRACTION.....	3
4.1. CONDITIONS OPERATOIRES	3
4.2. OPTIMISATION DE LA METHODE	4
5. MODIFICATION DE LA METHODE D'ANALYSE	8
6. ESSAI D'INTERCOMPARAISON ORGANISE PAR LE LCSQA-INERIS EN COLLABORATION AVEC LE LCSQA-LNE	10
6.1. OBJECTIF	10
6.2. RESULTATS OBTENUS	10
6.3. EXPLOITATION DES RESULTATS	11
6.4. CONCLUSION	12
7. DEVELOPPEMENT DU MATERIAU DE REFENCE DE HAP DANS LES PARTICULES	13
8. CONCLUSION GENERALE.....	14
9. PERSPECTIVES.....	15
10. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2010	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 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 et non de valeurs consensuelles comme la moyenne des participants par exemple.

NOTE Le programme de travail défini initialement pour l'année 2010 est fourni en annexe.

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 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, au niveau de la composition des particules et donc des interactions analytes-matrice, des particules prélevées dans l'air ambiant.

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 :

- Ü Le développement de la méthode d'analyse permettant de caractériser le MRC. Elle comprend 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.
- Ü La mise au point de la méthode de dopage de particules avec les HAP.
- Ü L'étude d'homogénéité et de stabilité du lot de particules produit.
- Ü L'étude du mode d'impact des particules sur le filtre.

L'objectif de l'année 2010 a été principalement consacré à finaliser les conditions d'extraction afin d'atteindre un rendement proche de 100%.

3. RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

La concentration des HAP dans les particules, sols ou sédiments est déterminée à partir d'un dosage mettant en œuvre une extraction sous solvant chaud pressurisé et une analyse par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (DI/CG-SM).

Les résultats des études menées en 2008 et 2009 montrent que l'extraction est une étape délicate du processus d'analyse des HAP : en effet, il est nécessaire de mettre en œuvre des conditions permettant d'extraire principalement les composés recherchés tout en préservant leur intégrité (s'assurer que la structure de la molécule n'est pas modifiée). Il est donc nécessaire d'optimiser un grand nombre de paramètres pour obtenir des rendements d'extraction maximaux.

Les différents paramètres testés en 2008 et 2009 ont été les suivants : la température d'extraction, la nature du solvant d'extraction, la nature de la matrice de remplissage... Cependant, malgré l'optimisation de ces différents paramètres, le problème de sous-estimation des concentrations par rapport à la valeur du Matériau de Référence Certifié n'avait pas pu être résolu pour certains composés. Il était donc nécessaire de rechercher l'origine des pertes ou dégradations des composés pour améliorer nos rendements.

Une grande importance est attachée à ces essais, car ils permettront de réduire au maximum les incertitudes liées à la détermination des concentrations en HAP lors du développement du MRC. Cette étape d'optimisation est indispensable pour poursuivre dans les meilleures conditions le projet de développement d'un matériau de référence pour les HAP.

4. OPTIMISATION DE LA METHODE D'EXTRACTION

4.1. CONDITIONS OPERATOIRES

Le protocole avec lequel les essais ont été réalisés est décrit ci-après :

- ü Remplissage de la cellule (22 ml) avec x g de MRC ; ajout des composés marqués ¹³C ; volume restant de la cellule utilisée complété avec du Na₂SO₄
- ü Solvant d'extraction : dichlorométhane
- ü Température de la cellule : 100°C
- ü Pression : 140 bars
- ü Temps statique : 6 min
- ü Temps de chauffage : 6 min
- ü Volume de rinçage : 70% du volume de la cellule
- ü Temps de purge : 100 s

En fonction des essais, certains paramètres ont été modifiés.

Trois cycles de deux extractions sont réalisés sur chaque échantillon.

Le matériau de référence certifié (MRC) utilisé précédemment était le SRM1944 du NIST (sédiments de canal de New York/New Jersey) contenant des HAP et des Polychlorobiphényle (PCB) dont les concentrations des composés étudiés sont les suivantes :

ü Phénanthrène :	5,27 ± 0,22 mg/kg
ü Benzo[a]anthracène :	4,72 ± 0,11 mg/kg
ü Benzo[b]fluoranthène :	3,87 ± 0,42 mg/kg
ü Benzo[j]fluoranthène :	2,09 ± 0,44 mg/kg
ü Benzo[k]fluoranthène :	2,30 ± 0,20 mg/kg
ü Benzo[a]pyrène :	4,30 ± 0,13 mg/kg
ü Indeno[1,2,3-cd]pyrène :	2,78 ± 0,10 mg/kg
ü Dibenzo[a,c]anthracène :	0,335 ± 0,013 mg/kg
ü Dibenzo[a,h]anthracène :	0,424 ± 0,069 mg/kg

Les valeurs obtenues lors de l'extraction par ASE du SRM1944 doivent être en accord avec celles du certificat.

Dans les conditions d'extraction spécifiées ci-dessus, les résultats obtenus étaient les suivants (cf. figure 1).

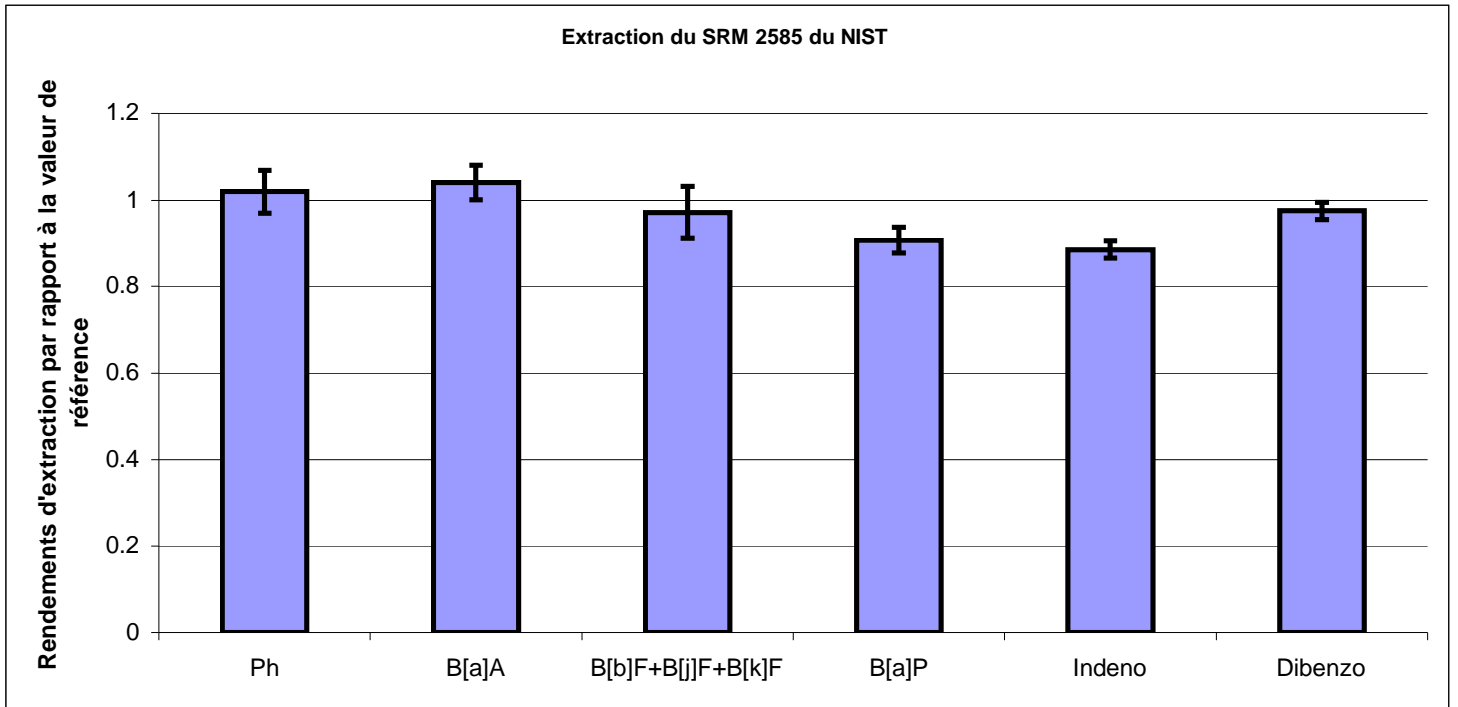


Figure 1 : Rendement d'extraction avec le protocole défini ci-dessus

Pour le phénanthrène, le benzo[a]anthracène et la somme des benzo[b]fluoranthène, benzo[j]fluoranthène et benzo[k]fluoranthène, les valeurs obtenues sont en adéquation avec les valeurs du certificat du MRC. Cependant, pour les autres composés, dont le benzo[a]pyrène, les concentrations sont sous-estimées par rapport à la valeur du certificat.

L'optimisation de la méthode a donc été poursuivie dans le but de déterminer la cause de ces pertes ou dégradation des composés entraînant une sous évaluation des concentrations mesurées.

4.2. OPTIMISATION DE LA METHODE

Au cours de l'optimisation de la méthode d'extraction, des problèmes ont été rencontrés avec l'appareil d'extraction ASE 200 du fabricant Dionex. En effet, une quantité de solvant inhabituelle a été retrouvée dans le flacon d'évacuation contenant les vapeurs de solvants résiduelles (cf. figure 2).

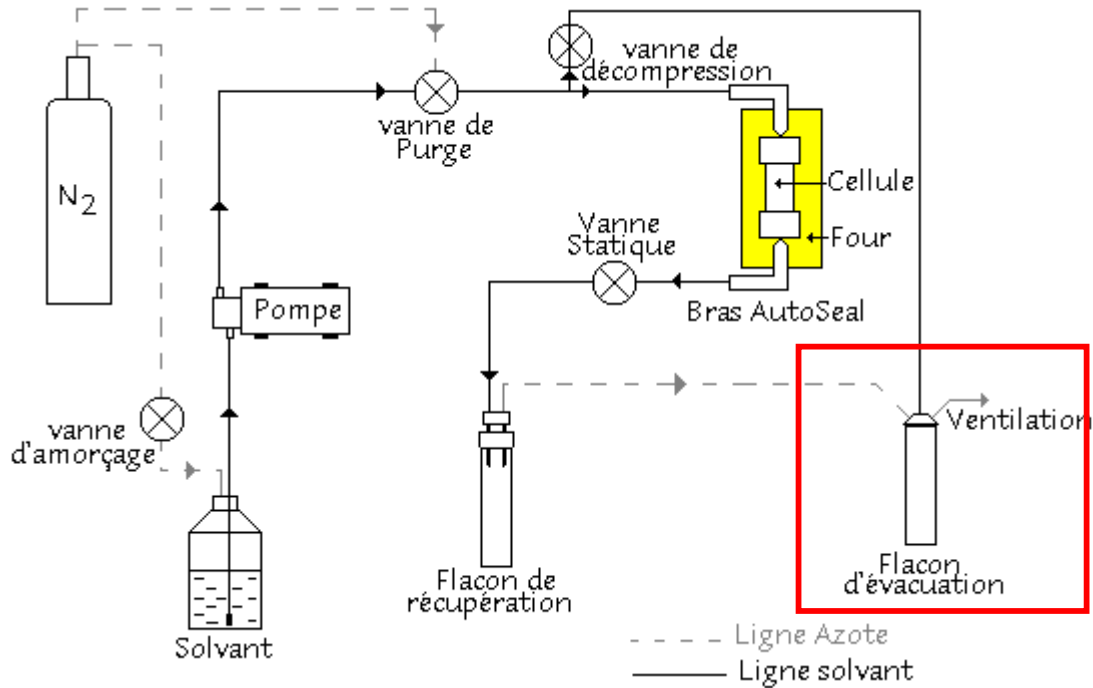


Figure 2 : Schéma de l'extracteur ASE 200

L'analyse du contenu du flacon d'évacuation a donc été réalisée afin de déterminer s'il contenait les composés étudiés. La perte de HAP lors de l'extraction est très faible (de l'ordre d'une centaine de picogramme par gramme) et donc difficilement quantifiable par GC/MS.

Les concentrations de HAP retrouvées ont donc été comparées :

1. Dans le flacon de récupération contenant l'extrait du SRM 1944 du NIST,
2. Dans le flacon de récupération contenant l'extrait du SRM 1944 du NIST auquel a été ajouté le contenu du flacon d'évacuation lors de l'extraction.

Ces essais ont permis de détecter la présence des HAP étudiés dans le contenu du flacon d'évacuation (cf. figure 3).

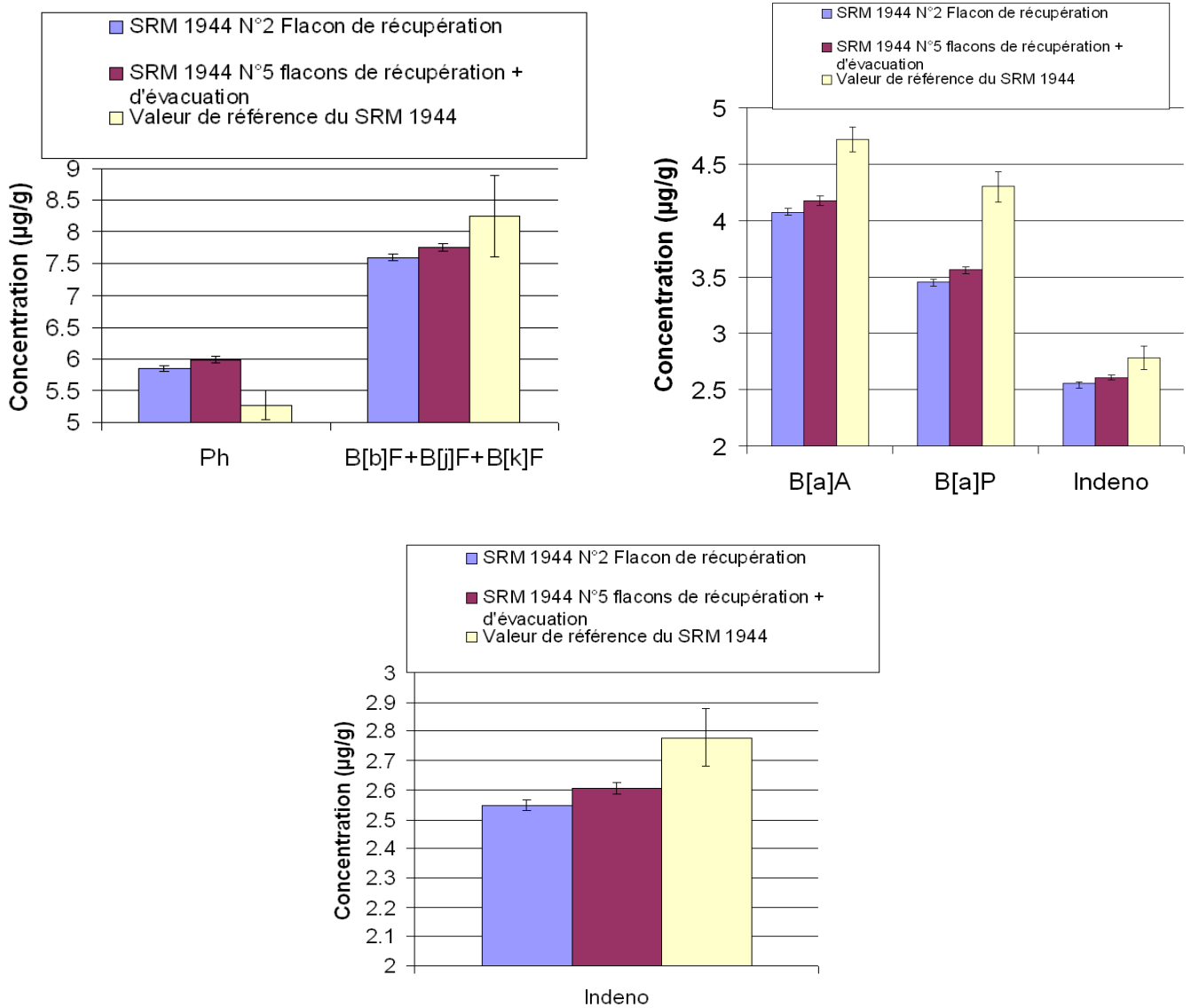


Figure 3 : Résultats obtenus après analyse du contenu du flacon de récupération

La concentration en HAP obtenus dans le mélange du contenu du flacon de récupération et du flacon d'évacuation est significativement plus élevée que dans le flacon de récupération seul. Ce constat pouvait expliquer la sous-estimation systématique des concentrations de nos échantillons après l'extraction ASE. Cependant, comme le montre la figure 3, l'écart avec la valeur de référence est encore significatif, excepté pour la somme des trois B[b]F, B[k]F et B[j]F.

Une maintenance de l'appareil a donc été réalisée afin de résoudre le problème rencontré.

Pour la suite des essais, il a été choisi de travailler avec un MRC plus représentatif des particules urbaines : le SRM 2585 du NIST « contaminants organiques dans la poussière de maison » avec les concentrations suivantes :

ü Phénanthrène :	1920 ± 20 µg/kg
ü Benzo[a]anthracène :	1160 ± 54 µg/kg
ü Benzo[b]fluoranthène :	2700 ± 90 µg/kg
ü Benzo[j]fluoranthène :	1320 ± 110 µg/kg
ü Benzo[k]fluoranthène :	1330 ± 70 µg/kg
ü Benzo[a]pyrène :	1140 ± 10 µg/kg
ü Indeno[1,2,3-cd]pyrène :	2080 ± 100 mg/kg
ü Dibenzo[a,c]anthracène :	183 ± 25 µg/kg
ü Dibenzo[a,h]anthracène :	301 ± 50 µg/kg

Une nouvelle recherche bibliographique nous a amenés à réaliser des essais supplémentaires qui ont également permis de vérifier l'impact de la maintenance de l'appareil sur les résultats.

Il est important de choisir un solvant ayant un pouvoir d'extraction suffisamment fort pour désorber les HAP des particules (cf . figure 4). Lors des essais précédents, les résultats obtenus étaient sous estimés par la perte d'une partie de l'extrait dans le flacon d'évacuation. Il a donc été choisi de tester le toluène, déjà utilisé lors des essais pour le choix du solvant d'extraction, après la maintenance de l'appareil.

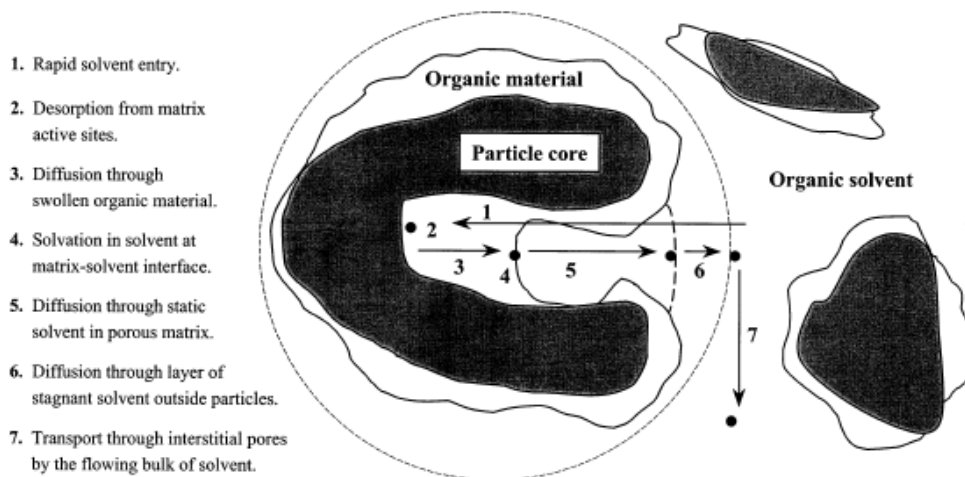


Figure 4 : Schéma de désorption des composés sur les particules (d'après Bjoerklund, 2000)

Le toluène a une température d'ébullition plus élevée que le dichlorométhane ; il est donc possible de l'utiliser avec une température d'extraction plus élevée. Ce critère est très important en extraction ASE puisque à température élevée le solvant a une capacité plus grande de solubiliser les analytes et un coefficient de diffusion plus élevé.

En parallèle, un essai a été réalisé avec le dichlorométhane, solvant jusque-là utilisé dans notre protocole.

Les résultats sont présentés sur la figure 5 ci-après.

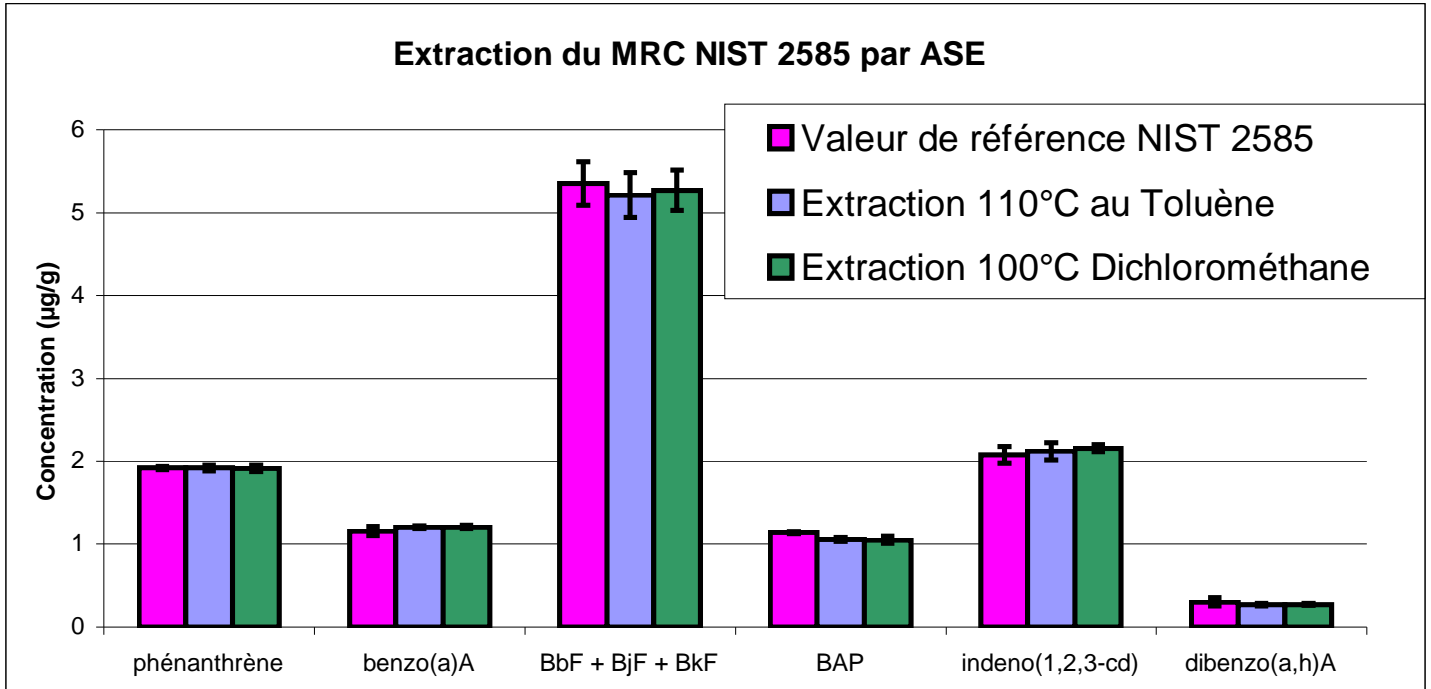


Figure 5 : Résultats obtenus après extraction du MRC 2585 du NIST

Pour tous les composés, les valeurs obtenues par extraction ASE du MRC NIST 2585 sont en accord avec les valeurs du certificat du matériel.

La méthode est donc validée pour l'analyse des HAP dans les particules et il a été décidé de retenir les paramètres d'extraction suivants d'après les pratiques de nos homologues (Laboratoires Nationaux de Métrologie) :

- ü Solvant d'extraction : toluène
- ü Température de la cellule : 110°C
- ü Pression : 140 bars
- ü Temps statique : 6 min
- ü Temps de chauffage : 6 min
- ü Volume de rinçage : 70% du volume de la cellule
- ü Temps de purge : 100 s

5. MODIFICATION DE LA METHODE D'ANALYSE

La méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a été validée avec l'utilisation d'une colonne HT-8 (8% phényl (equiv.) polycarbonate-siloxane). Cependant cette méthode avait des limites, car elle ne permettait pas de séparer le benzo[j]fluoranthène, le benzo[b]fluoranthène et le benzo[k]fluoranthène. Ces composés étaient alors analysés comme une somme de trois composés (cf. figure 6).

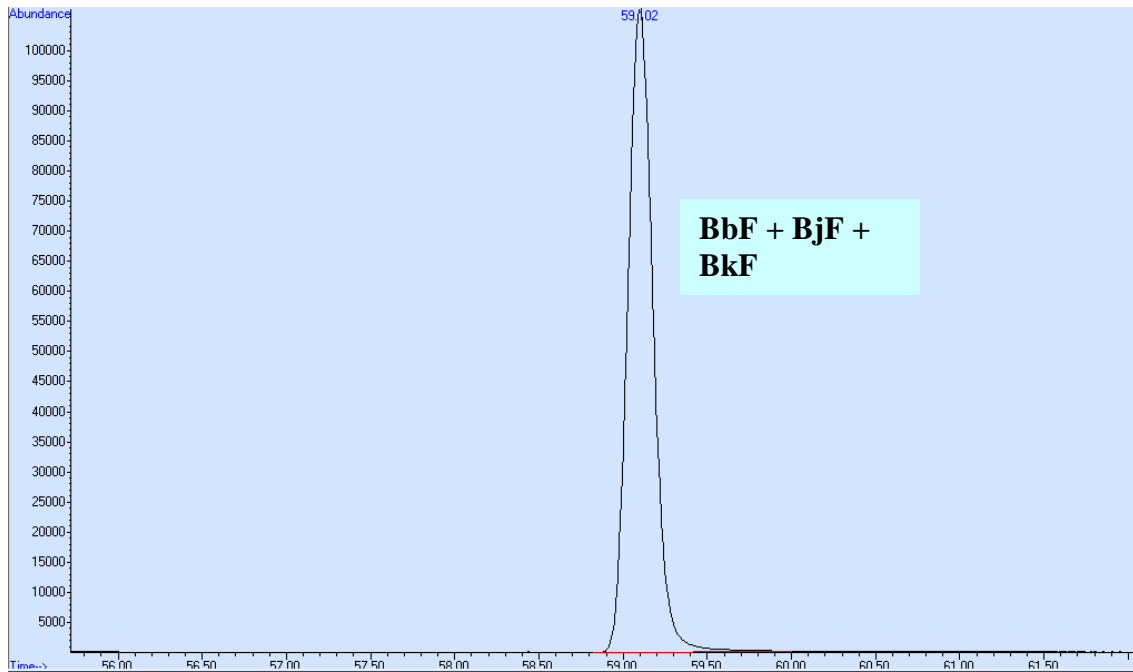


Figure 6 : Chromatogramme obtenu avec une colonne HT-8 dans des conditions optimisées

Suite à de nouvelles études, il s'est avéré que la colonne chromatographique de type copolymère de diphenyle (50%) diméthylsiloxane (50%) (DB-17) pouvait améliorer la séparation de certains composés. La capacité de cette colonne a donc été évaluée pour la séparation des composés qui coéluait avec la colonne HT-8 (cf. figure 7).

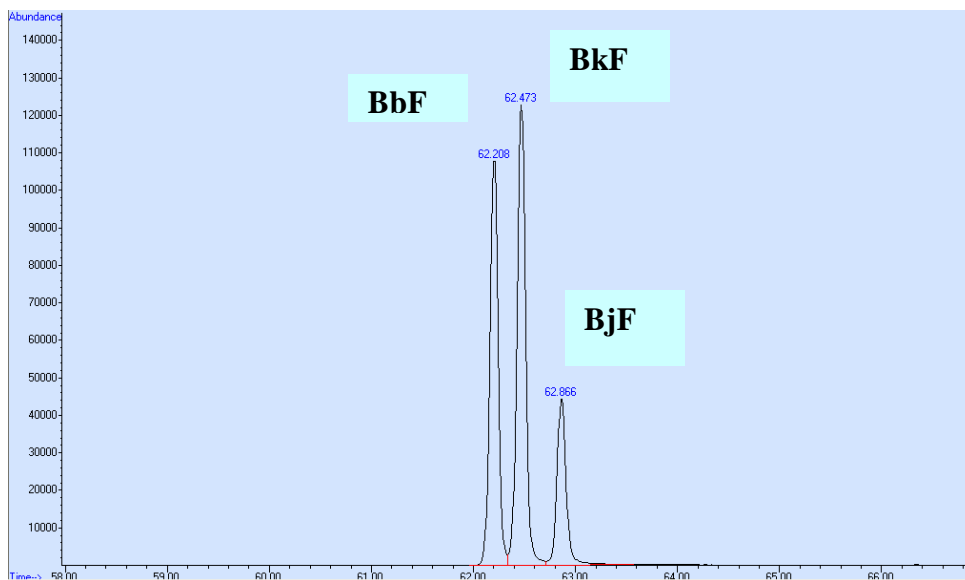


Figure 7 : Chromatogramme obtenu avec une colonne DB-17 dans des conditions optimisées

Au vu des résultats obtenus, la méthode chromatographique a donc été modifiée et validée avec la colonne DB-17.

6. ESSAI D'INTERCOMPARAISON ORGANISE PAR LE LCSQA-INERIS EN COLLABORATION AVEC LE LCSQA-LNE

6.1. OBJECTIF

Compte tenu des recommandations du groupe de travail travaillant sur les polluants de la IV^{ème} directive fille qui préconise la réalisation d'essais d'intercomparaison tous les deux ans, il a été décidé que le LCSQA-INERIS en collaboration avec le LCSQA-LNE organiserait une nouvelle comparaison entre les laboratoires analysant les HAP pour les AASQA en 2010.

Chaque participant a reçu les matériaux suivants :

- Û Quatre matériaux de référence certifiés (MRC) constitués de quatre solutions étalons de concentrations différentes préparées par le LCSQA-LNE ;
- Û Trois matériaux liquides (deux dans du dichlorométhane, un dans du toluène) préparés par le LCSQA-INERIS à partir d'un prélèvement réel sur filtre en quartz ;
- Û Quatre matériaux solides (morceaux de filtre) contenus dans des boîtes de Pétri préparés par le LCSQA-INERIS en réalisant des prélèvements réels sur filtre en quartz à l'aide d'un préleveur grand volume de type ANDERSEN, équipé d'une tête PM10, à un débit de 60 m³/h. Chaque filtre était découpé avec un emporte-pièce en 16 morceaux de 47 mm de diamètre.

Dans cet exercice d'exercice d'intercomparaison, l'objectif du LCSQA-LNE était :

- Û La préparation et la certification des solutions étalons qui sont décrites avec l'ensemble des résultats obtenus par les participants dans le rapport sur la surveillance des HAP, LCSQA-INERIS, 2010.
- Û L'analyse d'extraits et de filtres afin d'évaluer la méthode d'extraction et d'analyse des HAP finalisée en 2010 par le LCSQA-LNE sur des matrices réelles (cf. paragraphes 4 et 5).

Dans ce rapport, seuls sont rapportés les résultats obtenus par le LCSQA-LNE pour les extraits et les filtres ainsi que les résultats de l'exploitation statistique des données réalisée par le LCSQA-INERIS.

6.2. RESULTATS OBTENUS

Les résultats obtenus par le LCSQA-LNE lors de l'essai de comparaison interlaboratoire de 2010 sur les filtres sont reportés dans le tableau 1.

ng/mL		phénanthrène	benzo(a)A	benzo(b)F	benzo(k)F	benzo(j)F	BAP	indeno(1,2,3-cd)	dibenzo(a,h)A
Filtre F1	Concentration	360.92	170.46	330.93	121.72	177.01	153.04	214.88	16.45
	Incertitude (k=2)	6.10	5.16	6.64	4.31	3.85	5.75	5.52	6.88
Filtre F2	Concentration	106.47	162.90	138.41	55.19	95.75	112.19	108.36	< LQ
	Incertitude (k=2)	3.92	5.13	5.58	4.19	3.38	5.70	5.21	
Filtre F3	Concentration	22.16	140.31	147.86	58.01	100.34	114.54	115.48	< LQ
	Incertitude (k=2)	4.16	5.08	5.61	4.20	3.40	5.72	5.10	
Filtre F4	Concentration	19.63	133.83	123.77	50.07	89.42	125.72	102.84	< LQ
	Incertitude (k=2)	4.14	5.05	5.58	4.18	3.34	5.70	5.14	

Tableau 1 : Résultats obtenus par le LCSQA-LNE lors de l'essai de comparaison interlaboratoire de 2010

6.3. EXPLOITATION DES RESULTATS

L'exploitation statistique des résultats obtenus sur les 3 filtres est reportée dans le tableau 2 ci-après.

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Moyenne robuste \bar{x}^* en ng/ml</i>	<i>Ecart-type robuste de la moyenne s^* en ng/ml</i>	<i>CV_{rép} en %</i>	<i>Incertitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml</i>	<i>Ecart-type robuste $w^* = S_r$ (intralaboratoire) en %</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité SR %</i>
Benzo_a_anthracène	165,43	25,81	4,2%	9,73	4,0%	16%
Benzo_a_pyrène	134,05	38,34	3,9%	13,83	3,6%	29%
Benzo_b_fluoranthène	318,42	45,49	2,6%	18,95	3,3%	15%
Benzo_k_fluoranthène	122,15	17,60	2,1%	6,63	2,8%	15%
Dibenzo_a_h_anthracène	44,08	33,78	4,7%	13,35	7,9%	77%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	225,87	51,90	3,1%	18,73	3,1%	23%
Phénanthrène	337,42	114,64	3,5%	45,31	2,5%	34%
Benzo_j_fluoranthène	131,02	36,67	6,0%	18,71	4,1%	28%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	487,57	139,23	3,5%	50,24	4,1%	29%

Tableau 2 : Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le filtre 1

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Moyenne robuste x* en ng/ml</i>	<i>Ecart-type robuste de la moyenne s* en ng/ml</i>	<i>CVrèp en %</i>	<i>Incertitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml</i>	<i>Ecart-type robuste w* = Sr (intralaboratoire) en %</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité SR %</i>
Benzo_a_anthracène	154,07	25,76	4,3%	9,71	3,8%	17%
Benzo_a_pyrène	108,40	14,25	2,3%	4,94	1,5%	13%
Benzo_b_fluoranthène	136,58	13,73	2,5%	5,72	2,1%	10%
Benzo_k_fluoranthène	62,15	10,76	3,2%	4,06	3,3%	18%
Dibenzo_a,h_anthracène	26,50	17,00	5,2%	7,08	7,6%	64%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	112,90	17,08	5,6%	6,44	5,9%	16%
Phénanthrène	117,01	58,44	3,5%	24,35	3,4%	50%
Benzo_j_fluoranthène	77,52	12,15	6,1%	6,20	5,0%	16%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	247,95	58,98	3,6%	21,28	2,5%	24%

Tableau 3 : Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le filtre 2

<i>Substances ou Paramètres</i>	<i>Moyenne robuste x* en ng/ml</i>	<i>Ecart-type robuste de la moyenne s* en ng/ml</i>	<i>CVrèp en %</i>	<i>Incertitude type u_x de la valeur assignée en ng/ml</i>	<i>Ecart-type robuste w* = Sr (intralaboratoire) en %</i>	<i>Ecart-type de reproductibilité SR %</i>
Benzo_a_anthracène	143,79	20,49	3,7%	7,72	4,1%	15%
Benzo_a_pyrène	114,40	14,44	2,6%	5,00	3,1%	13%
Benzo_b_fluoranthène	156,74	32,16	3,6%	13,40	2,9%	21%
Benzo_k_fluoranthène	70,66	10,20	4,2%	3,84	4,0%	15%
Dibenzo_a,h_anthracène	24,91	13,85	6,2%	5,77	8,6%	56%
Indéno_1,2,3_c,d_pyrène	123,83	25,86	2,9%	9,75	3,1%	21%
Phénanthrène	47,53	36,28	3,1%	15,12	4,9%	76%
Benzo_j_fluoranthène	88,20	16,69	7,5%	8,52	9,5%	21%
B(j)F + B(k)F + B(b)F	290,97	36,96	3,7%	13,34	4,3%	13%

Tableau 4 : Résultats obtenus après traitement statistique (NF ISO 5725-5) pour le filtre 3

6.4. CONCLUSION

Cet essai interlaboratoire nous a permis de mettre en évidence une bonne adéquation des résultats du LCSQA-LNE avec la moyenne des résultats des laboratoires participants.

7. DEVELOPPEMENT DU MATERIAU DE REFENCE DE HAP DANS LES PARTICULES

La première étape de la mise au point de la méthode de dopage de particules avec les HAP a consisté à sélectionner la matrice.

Tout d'abord, plusieurs contacts ont été pris avec des industriels afin de monter une collaboration avec un producteur de particules qui serait capable de fabriquer des particules urbaines synthétiques représentant le mieux possible la matrice réelle. Ces contacts n'ont pas permis d'aboutir, car les propositions ne correspondaient pas à nos attentes (particules de latex...).

Les AASQA ont été ensuite contactées pour déterminer s'il leur était possible de collecter des particules réelles sous les ponts, dans les parkings... : cependant, il s'est rapidement avéré impossible de collecter une quantité suffisante de particules réelles pour l'étude de faisabilité et la production d'un MRC.

En conclusion, les différentes recherches effectuées n'ont pas permis d'identifier des particules réelles en quantité suffisante pour cette étude.

Il a donc été décidé de réaliser un mélange synthétique à base de silice, carbone..., en essayant de se rapprocher au mieux de la composition des particules urbaines.

Dans ce but, une étude bibliographique sur la composition des PM10 urbaines a été commencée en fin d'année 2010.

Les premiers résultats issus de cette recherche sont présentés ci-après.

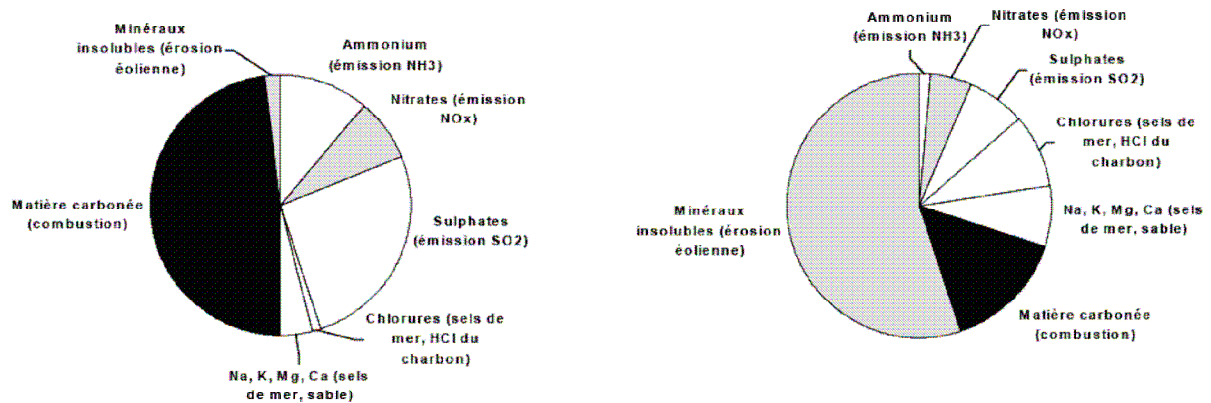


Figure I.5. Compositions typiques de particules urbaines (a) «Fine particle», (b) «Coarse particle» (Harrison et Jones, 1995).

Figure 8 : Compositions typiques de particules (thèse de Brice Temine-Roussel en 2006 à l'Université de Provence (Aix Marseille I))

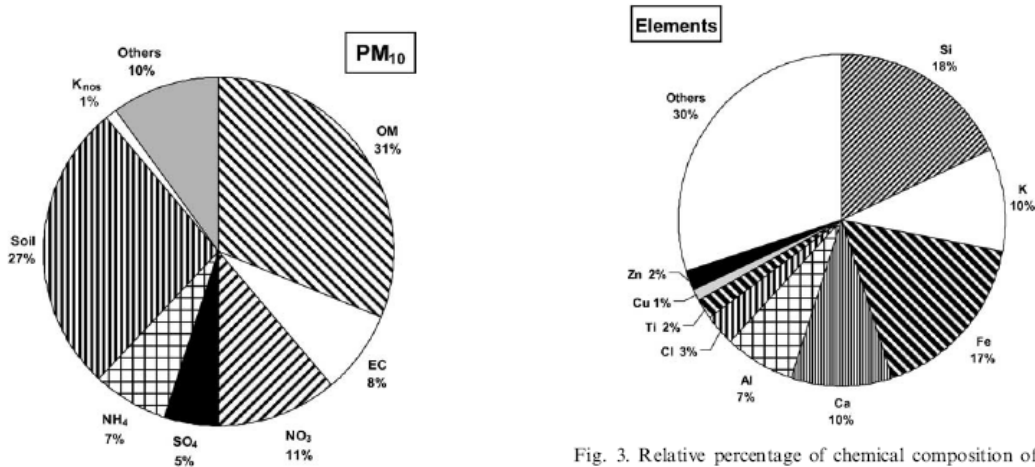


Fig. 3. Relative percentage of chemical composition of PM₁₀ within the city of Chillán between September 2001 and April 2003.

Figure 9 : Composition des PM₁₀ (J.E Celis et al. / Chemosphere 54 (2004) 541-550)

Ces différentes informations nous permettent d'établir un profil type des particules urbaines (d'après B. Temine-Roussel, thèse 2006) :

- ü Une fraction minérale, soluble dans l'eau,
- ü Une fraction minérale insoluble,
- ü Une fraction carbonée élémentaire (i.e. Elemental Carbon, ou black carbon), généralement de type graphite,
- ü Une fraction carbonée organique (i.e. Organic Carbon).

Compte tenu des caractéristiques physico-chimiques des HAP (faible solubilité dans l'eau), les fractions carbonées élémentaire et organique vont représenter leur support préférentiel de sorption. Ces fractions représentent de 10 à 70% de la fraction particulaire totale chez les particules fines (Turpin et al., 2000).

Le LCSQA-LNE s'appuiera sur ces données et sur l'ensemble de l'étude bibliographique pour choisir chaque type de particules qui seront ensuite mélangées dans des proportions à déterminer, puis dopées avec des HAP et enfin impactées sur un filtre.

8. CONCLUSION GENERALE

L'étude commencée en 2009 et poursuivie en 2010 a porté sur l'optimisation de l'étape d'extraction qui est une des étapes les plus délicates du processus d'analyse des HAP.

Les essais ont consisté à étudier un grand nombre de paramètres afin d'obtenir des rendements d'extraction maximaux. Les différents paramètres testés ont été les suivants : la température d'extraction, le type de solvant d'extraction, le type de matrice de remplissage... Mais également le type de composés marqués à utiliser pour la dilution isotopique : en effet, il a été montré que l'utilisation de composés marqués ¹³C était préférable aux composés marqués au deutérium.

Le LCSQA-LNE a souhaité analyser des extraits et des filtres lors de l'essai interlaboratoire organisé par le LCSQA-INNERIS en 2010 afin de tester la méthode sur des échantillons réels préparés par le LCSQA-INNERIS. Cet essai interlaboratoire nous a permis de mettre en évidence une bonne adéquation des résultats du LCSQA-LNE avec la moyenne des résultats des laboratoires participants.

En conclusion, l'ensemble des essais réalisés par le LCSQA-LNE depuis 3 ans pour optimiser les différents processus lui a permis de développer une méthode d'extraction ASE et une méthode d'analyse CG/SM fiables, reproductibles et validées. Une grande importance a été portée sur le développement de la méthode d'analyse dans le but de réduire au maximum les incertitudes sur les concentrations des HAP.

Par ailleurs, des recherches ont été entreprises concernant la deuxième étape du développement du MRC à savoir 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 un mélange de particules synthétiques dont la composition se rapproche le plus de celle des particules réelles.

9. PERSPECTIVES

En 2011, le LCSQA-LNE propose de poursuivre le développement des MRC pour les HAP de la façon suivante :

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

10. ANNEXE : PROGRAMME DE TRAVAIL 2010

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

Responsable de l'étude : LNE

Objectif

Les 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 (BaP) .

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 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 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 : 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 valeurs de référence lors d'essais inter laboratoires.

Contexte et travaux antérieurs

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 la 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 mettre en évidence que les MRC décrits ci-dessus sont utilisés régulièrement par les laboratoires d'analyses pour valider ou surveiller la justesse de leur méthode. Toutefois, bien qu'ils soient fabriqués en grande quantité, certaines références disparaissent des catalogues : ceci est le cas des MRC de particules dans l'air qui sont rarement renouvelés, contrairement à d'autres matrices comme les sédiments et les biotes.

De plus, il a été montré que seulement deux types de MRC 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.

La production d'un tel MRC comprend 2 étapes :

- Le développement de la méthode d'analyse permettant de caractériser le MRC,
- La mise au point de la méthode de dopage de particules avec les HAP.

Le LNE a d'abord travaillé sur le développement de la méthode analytique qui comprend 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. En parallèle, le LNE a participé à une campagne inter LNM qui a permis de mettre en évidence deux problèmes :

- Le comportement des HAP deutérés utilisés pour la dilution isotopique peut différer de celui des composés non marqués lors de la préparation de l'échantillon, ce qui peut entraîner une erreur de justesse de plus de 5 % : par conséquent, il a été développé et validé une nouvelle méthode basée sur l'utilisation des HAP marqués en ^{13}C .
- Lors de l'étape d'extraction par solvant chaud pressurisé, deux phénomènes peuvent intervenir : soit une dégradation des composés liée à la température dans la cellule, soit le solvant, la pression et/ou la température qui ne sont pas suffisants pour extraire la totalité des composés.

Le premier problème a pu être résolu en 2008, tandis que l'année 2009 a été consacrée à finaliser les conditions d'extraction afin d'atteindre un rendement proche de 100%.

L'IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements) qui est l'un des 7 laboratoires de la Commission Européenne a proposé de développer des Matériaux de Référence Certifiés (MRC) pour les HAP sous forme particulaire.

Lors de la 8^{ème} réunion AQUILA en juin 2006, l'IRMM a proposé d'organiser des exercices d'intercomparaison pour pouvoir sélectionner un matériau de référence pour les PM 10. Pour cela, il a sélectionné cinq matériaux afin de les tester en vue de la certification de l'un d'entre eux. En tant que Laboratoire National de Métrologie, le LNE se devait de s'engager au côté de l'IRMM en participant à ces exercices d'intercomparaison afin de pouvoir :

- En 2008, évaluer différents matériaux candidats pour devenir un MRC,
- En 2009, caractériser un matériau candidat PM 10.

Travaux proposés pour 2010

Comme il a été mentionné précédemment, la détermination des HAP dans les particules représente un véritable challenge analytique dont il est nécessaire de maîtriser les différentes étapes.

C'est pourquoi, nous nous proposerons en 2010 de sélectionner un MRC synthétique de particules dont les caractéristiques seront suffisamment bien décrites en terme de physico-chimie et qui permettra de valider le protocole analytique (évaluation de la perte des composés, blanc de laboratoire...). L'avantage 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 :

- Finalisation des paramètres de dopage : solvant, durée de contact, homogénéisation ;
- Choix des particules en fonction des difficultés analytiques et pour être le plus possible en adéquation avec les particules naturelles ;
- Etude de l'influence de la valeur de la concentration finale des particules sur le dopage ;
- Début de l'étude de stabilité.

Tous les deux ans, le LCSQA et en particulier l'INERIS organise un essai inter laboratoires (EIL) pour la détermination des HAP dans les particules. En 2010, le LNE fournira les solutions de référence certifiées pour évaluer les performances métrologiques des moyens analytiques des laboratoires :

- Réunion INERIS-LNE afin de définir les valeurs des concentrations adéquates pour cet EIL ;
- Préparation des solutions ;
- Vérification de l'homogénéité ;
- Certification des concentrations ;
- Envoi des solutions ;
- Vérification de la stabilité.

Lors du prochain EIL organisé par l'INERIS en 2010, il sera possible de fournir en plus des solutions de référence, un premier MRC synthétique.

Renseignements synthétiques

Titre de l'étude	Développement de matériaux de référence pour les HAP
Personne responsable de l'étude	Julie Cabillic - Béatrice Lalère
Travaux	Pluriannuels
Durée des travaux pluriannuels	4 ans (2007-2010)
Collaboration AASQA	Oui, à terme
Heures d'ingénieur	LNE : 200
Heures de technicien	LNE : 750
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 Rotavapor