

RAPPORT D'ETAPE

Convention ONEMA-LNE n°1187/09 – document DMSI/4 – page 1/14

Développement et validation d'une méthode de référence pour le dosage des HAP dans les eaux (Travaux en lien avec le mandat M424 du CEN)

Rédacteurs : Julie CABILLIC – Christelle STUMPF

Date d'émission : Janvier 2010

**La reproduction de ce document n'est autorisée que sous sa forme intégrale
Il comporte 14 pages**

Développement et validation d'une méthode de référence pour le dosage des HAP dans les eaux

Titre : Amélioration des techniques d'analyses – Développement et validation d'une méthode de référence pour le dosage des HAP dans l'eau

Auteur : Laboratoire National de métrologie et d'Essais

Sujet (mots-clés) : Hydrocarbures aromatiques polycycliques, Normes de Qualité Environnementales, dosage dans l'eau, Directive Cadre Eau

Résumé : La directive cadre sur l'eau impose la surveillance des substances chimiques dans les eaux, biotes et sédiments. Il existe un besoin d'amélioration pour répondre aux objectifs de surveillance aux niveaux requis par les textes réglementaires à des coûts acceptables. Le CEN a engagé le Mandat M424 en vue de valider et normaliser des méthodes de référence capable d'atteindre les niveaux de concentration prévus par les Normes de Qualité Environnementales (NQE) pour cinq familles de substances dangereuses prioritaires, « orphelines » de méthodes d'analyse DCE compatibles. Le LNE, ainsi que le BRGM et l'INERIS, ont été choisis pour réaliser ces travaux. Le LNE est plus particulièrement engagé dans le dosage des HAP. Il a développé une méthode d'analyse de ces composés dans l'eau à des teneurs aux seuils des NQE par extraction sur phase solide suivie de la dilution isotopique associée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse. La méthode a été validée pour des concentrations de 40 ng/L de chaque composé, mais la limite de quantification de cette méthode a été démontrée au niveau de 2 ng/L pour 5 des 7 HAP de la DCE.

Contributeurs :

Date de publication : 2010-01-18

Type : Texte

Format : .pdf

Identifiant :

Langue : FR

Couverture géographique :

Couverture temporelle :

Droits d'usage : domaine public

URL :

RESUME DE L'ETUDE

Les laboratoires en charge de la surveillance du milieu se trouvent confrontés aux performances des méthodes analytiques qui ne sont pas toujours compatibles avec les normes de qualité environnementales (NQE) de la directive 2008/105/CE [1]. Des méthodes analytiques pour certaines substances sont au stade de validation au niveau des instances normatives ou pré-normatives et la France doit être présente dans ces essais, autant pour défendre certaines pratiques déjà déployées en France que pour transférer aux prestataires les méthodes normalisées.

Le Comité Européen de Normalisation (CEN) a engagé le Mandat M424 relatif au développement et à la normalisation de méthodes d'analyse « DCE compatible » dont l'objectif est la recherche de méthodes robustes (applicables jusqu'à 0,5 g/l en MES : concept de l'analyse « whole water » dans lequel il n'y a pas de séparation par filtration) pour les cinq familles de substances dangereuses prioritaires, « orphelines » de méthodes d'analyse DCE compatibles.

Le LNE a été retenu avec le BRGM et l'INERIS en France, pour participer à ces travaux. Le LNE est plus particulièrement engagé dans l'action 1 du groupe de travail sur la détermination des HAP dans l'eau (WP3) : optimisation d'une méthode d'extraction des HAP dans l'eau pour répondre aux niveaux requis par la DCE (tableau 1).

Nom de la substance	Numéro CAS	NQE-MA	NQE-MA	NQE-CMA	NQE-CMA
		Eaux de surface intérieures	Autres eaux de surface	Eaux de surfaces intérieures	Autres eaux de surface
Fluoranthène	206-44-0	0.1	0.1	1	1
Naphtalène	91-20-3	2.4	1.2	sans objet	sans objet
Benzo(a)pyrène	50-32-8	0.05	0.05	0.1	0.1
Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	$\Sigma=0.03$	$\Sigma=0.03$	sans objet	sans objet
Benzo(k)fluorathène	207-08-9				
Benzo(g,h,i)perylène	191-24-2	$\Sigma=0.002$	$\Sigma=0.002$	sans objet	sans objet
Indeno(1,2,3-cd)pyrène	193-39-5				

Remarques: Valeurs exprimées en µg/L
 MA : moyenne annuelle
 CMA : concentration maximale admissible

Tableau 1 : Norme de Qualité Environnementale pour les sept HAP (Directive 2008/105/CE)

Dans un premier temps, le travail du LNE a été d'adapter la méthode d'analyse des HAP par la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG/SM), disponible au laboratoire [2].

Dans un deuxième temps, la méthode d'extraction sur phase solide des HAP dans l'eau développée dans le cadre du programme AQUAREF 2008, a été également optimisée pour pouvoir atteindre la quantification des concentrations de HAP aux niveaux exigés par la directive 2008/105/CE. A d'aussi faibles teneurs, cette étape est délicate puisque la perte de composés (phénomènes de dégradations, adsorption sur les parois...) ou la pollution de l'échantillon (qualité des réactifs, désorption...) ont un impact direct sur le résultat d'analyse. Il a donc été nécessaire de prendre toutes les précautions possibles pour optimiser le rendement de l'analyse.

Ce rapport présente la première étape des travaux réalisés dans le cadre du Mandat 424. La méthode d'extraction par SPE suivie d'une analyse par CG/SM a été validée pour des échantillons d'eau du robinet et d'eau Evian, dopés au niveau de 40 ng/L. L'étude des LQ démontre que cette méthode permet d'atteindre le 1/3 des NQE, sauf pour le benzo(ghi)pérylène et l'indeno(123-cd)pyrène, donc à fortiori permet d'atteindre la NQE d'une grande partie des HAP de la DCE. Les travaux sont à poursuivre pour la validation de cette méthode avec des échantillons d'eau dopés avec des matières en suspension (jusqu'à 0,5 g/l en MES) en abaissant encore le seuil de quantification pour les deux HAP ayant la NQE la plus basse, afin de répondre aux exigences de la DCE.

Ce rapport d'étape a été réalisé dans le cadre du partenariat ONEMA – LNE 2009, au titre de l'action 1.2 (ex 2.1) «Amélioration des méthodes d'analyses» du domaine «chimie» du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2009.

Suite du rapport page suivante

SOMMAIRE

RAPPORT D'ETAPE	1
RESUME DE L'ETUDE.....	3
1. CONTEXTE.....	6
2. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ANALYSE DES HAP DANS L'EAU.....	6
3. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'EXTRACTION DES HAP DANS L'EAU	7
3.1 RAPPELS	7
3.2 TRAITEMENT PREALABLE DE L'ECHANTILLON	8
3.2.1. Adsorption des HAP.....	8
3.2.2. Déchloration de l'échantillon	8
3.2.3. Optimisation des blancs analyses.....	9
3.3 PROTOCOLE FINAL.....	10
3.4 CARACTERISATION ET VALIDATION DE LA METHODE PAR DI-CG/SM	10
3.4.1. Sélectivité.....	10
3.4.2. Limites de quantification	10
3.4.3. Justesse	11
3.4.4. Rendements d'extraction.....	12
4. CONCLUSION	13
5. BIBLIOGRAPHIE	14

1. CONTEXTE

Le Comité Européen de Normalisation (CEN) a engagé le Mandat M424 relatif au développement et à la normalisation de méthodes d'analyse « DCE compatible ». Son objectif est la recherche de méthodes robustes (applicables jusqu'à 0,5 g/l en MES : concept de l'analyse « whole water » dans lequel il n'y a pas de séparation par filtration) pour les cinq familles de substances dangereuses prioritaires, « orphelines » de méthodes d'analyse DCE compatibles.

Le LNE a été choisi avec le BRGM et l'INERIS en France pour participer à ces travaux. Le LNE est plus particulièrement engagé dans l'action 1 du groupe de travail sur la détermination des HAP dans l'eau (WP3) : optimisation d'une méthode d'extraction des HAP dans l'eau pour répondre aux niveaux requis par la DCE, réalisée avec une analyse par dilution isotopique associée à la CG/SM.

La méthode d'analyse par CG/SM et la méthode d'extraction sur phase solide des HAP dans l'eau développées dans le cadre du programme AQUAREF 2008 [2] ne conviennent pas pour des concentrations de HAP aux seuils des NQE. Ces méthodes ont donc été adaptées pour le dosage des HAP dans l'eau, dans un premier temps dépourvue de MES à de très faibles teneurs. Le travail a été réalisé en trois étapes :

- 1^{ère} étape : mise au point d'une méthode d'analyse des composés : la méthode recommandée dans le mandat M424 est la dilution isotopique par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse,
- 2^{ème} étape : mise au point de la technique d'extraction des composés dans l'eau : la SPE est une technique qui présente de nombreux avantages pour l'extraction des HAP dans l'eau. Son point fort pour l'analyse de traces est la possibilité d'extraire de grands volumes d'échantillon en adaptant la quantité de phase présente dans les cartouches. De plus, elle nécessite de faibles quantités de solvant (de l'ordre du millilitre). Cependant, à de faibles teneurs, le processus est délicat puisque la perte de composés (phénomènes de dégradations, adsorption sur les parois...) ou la pollution de l'échantillon (qualité des réactifs, désorption...) ont un impact direct sur le résultat d'analyse. Il a donc été nécessaire de prendre toutes les précautions possibles pour optimiser le rendement de l'analyse.
- 3^{ème} étape : validation de la méthode

2. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'ANALYSE DES HAP DANS L'EAU

Le LNE disposait d'une méthode chromatographique pour la détermination des HAP dans des solvants, mais elle a dû être révisée en vue d'atteindre les limites des NQE [1]. Une optimisation a donc été réalisée. Les différents paramètres influents du chromatographe (température de l'injecteur, programmation en température du four...) et du spectromètre de masse (température de la ligne de transfert et de la source) ont été optimisés. Les conditions retenues sont décrites ci dessous :

- Colonne capillaire de dimension : 0,25 mm, 60 m, 0,25 µm et de phase : 5% diphenyl, 95 % dimethyl polysiloxane (apolaire)
- Programmation de l'injecteur : 50°C pendant 1 minute
200°C/minute jusqu'à 300°C pendant 20 minutes
150°C/minute jusqu'à 50°C
- Volume d'injection : 5 µL
- Débit de gaz : 1,3 mL/minutes
- Injection en mode : splitless (évacuation du solvant avant injection des composés) qui permet d'injecter un volume important d'échantillon (5µL)

- Programmation de four : 35°C pendant 2 minutes
 8 °C/minute jusqu'à 220°C pendant 15 minutes
 3 °C/minute jusqu'à 250°C pendant 18,23 minutes
 100 °C/minute jusqu'à 290°C pendant 15,24 minutes
- Ligne de transfert : 270 °C
- Température de la source : 250°C

Au cours du développement de la dilution isotopique associée à la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, l'importance du choix des molécules marquées a été mise en évidence. En effet, pour les HAP marqués au deutérium, il existait une différence de comportement avec les HAP non marqués et les concentrations étaient surestimées. L'utilisation de composés marqués au ¹³C, plus stables que les composés deutérés, a permis de résoudre ce problème de surestimation [4, 5].

Pour l'identification des composés et la détermination de leur temps de rétention, des solutions indépendantes contenant chacune un HAP ou un composé HAP marqué ¹³C ont été analysées. Pour chaque composé, deux ions caractéristiques ont été définis pour la quantification par suivi des masses sélectionnées (tableau 2).

	Ions caractéristiques			
	Composés non marqués		Composés marqués	
	Ions de quantification	Ions de vérification	Ions de quantification	Ions de vérification
Naphtalène	128	129	67	134
Fluoranthène	200	202	206	208
Benzo[b]Fluoranthène	250	252	258	129
Benzo[k]Fluoranthène	250	252	258	129
Benzo[a]Pyrène	250	252	258	129
Indéno[123-cd]Pyrène	137	276	282	141
Benzo[ghi]Pérylène	137	276	282	141

Tableau 2 : ions caractéristiques des composés étudiés

3. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE D'EXTRACTION DES HAP DANS L'EAU

3.1 RAPPELS

La SPE, analogue de la chromatographie d'éluion, est basée sur l'utilisation de supports d'extraction de nature variée et permet la concentration de traces de molécules organiques dans les matrices aqueuses. Elle peut être décomposée en plusieurs étapes (figure 1) :

1. Conditionnement de la cartouche



2. Percolation de l'échantillon



3. Lavage séchage



4. Elution



5. Evaporation de l'extrait

6. Reprise dans un solvant compatible avec la méthode analytique

Figure 1 : description de l'extraction sur phase solide

En 2008 [2], des premiers essais avaient été réalisés pour optimiser la méthode d'extraction des HAP dans l'eau pour des concentrations dans l'échantillon de l'ordre de 100 ng/L. Au cours de ces nouveaux travaux, la même phase OASIS HLB a été retenue comme étant la plus adaptée à notre étude et les différentes étapes de la SPE ont été optimisées.

Le protocole retenu était le suivant :

- Cartouches SPE : OASIS HLB (copolymère synthétisé entre monomères hydrophile et lipophile), 6cc, 200mg,
- Conditionnement : 4 mL dichlorométhane, 4mL méthanol, 4mL eau ultra pure
- Percolation : 1 L d'échantillon (eau du robinet dopée)
- Lavage : eau ultra pure
- Séchage : sous flux d'azote pendant 15minutes
- Elution : 8 ml de dichlorométhane

Cependant, des problèmes ont été rencontrés lorsque les analyses ont été réalisées aux seuils des NQE de la Directive 2008/105/CE [1] (concentrations inférieures ou égales à 50 ng/L pour chaque composé, sauf pour fluoranthène et naphthalène plus élevées) et plus particulièrement pour le benzo[a]pyrène. A de telles concentrations, les phénomènes de dégradations et/ou de pertes de composés (adsorption sur les parois) ont un impact direct sur le rendement d'extraction. De la même manière, la qualité des blancs est très importante, car les pollutions entraînent une surestimation non négligeable de la concentration.

Différents traitements d'échantillon ont été testés afin d'améliorer l'efficacité de l'extraction des HAP dans l'eau et diminuer au maximum la valeur des blancs.

3.2 TRAITEMENT PREALABLE DE L'ECHANTILLON

3.2.1. Adsorption des HAP

Au cours du stockage ou de l'étape de percolation de l'échantillon (qui peut durer plus d'une heure), les HAP s'adsorbent sur les parois de la verrerie. C'est un problème pour l'optimisation de la méthode d'extraction et notamment pour la conservation des composés. En effet, les HAP sont des molécules dont l'affinité avec l'eau diminue lorsque le nombre de noyau aromatique augmente. Afin d'augmenter cette affinité des HAP avec l'eau au détriment du verre, un solvant organique comme un alcool, est ajouté à l'échantillon [6, 7, 8, 9, 10].

Un ajout de 2% de méthanol de haute qualité (pour minimiser les contaminations de l'échantillon) permettait de réduire l'adsorption des HAP sur les parois et donc d'augmenter significativement les rendements d'extraction (de 40% à 80% pour les composés lourds). Mais cette précaution ne suffit pas pour assurer la stabilité du Benzo[a]Pyrène puisque les rendements obtenus sont de l'ordre de 10% dans ces conditions (figure 2).

3.2.2. Déchloration de l'échantillon

Parallèlement au phénomène d'adsorption, les HAP peuvent subir des phénomènes d'oxydation et peuvent réagir avec des composés présents dans l'échantillon d'eau tel que le chlore (dans l'eau du robinet par exemple). L'ajout de différentes substances à notre échantillon d'eau dopé (50 ng/L pour chaque composé) a été testé pour permettre d'éviter ces phénomènes de dégradation des HAP :

- le mercapto éthanol (régulièrement utilisé comme antioxydant),
- le thiosulfate de sodium (régulièrement utilisé pour la déchloration) [11, 12].

Trois types d'échantillon d'eau du robinet (tous dopés à 50 ng/L pour chaque composé) ont été comparés :

- un échantillon sans ajout de thiosulfate de sodium,

- un échantillon avec ajout de mercaptoéthanol (20ml soit 2%)
- un échantillon avec ajout de thiosulfate de sodium (0.16g).

Les rendements ont été calculés par le rapport suivant :

concentration de l'extrait obtenu par SPE / concentration théorique de l'extrait obtenu (solution de référence) x100 (figure 2) :

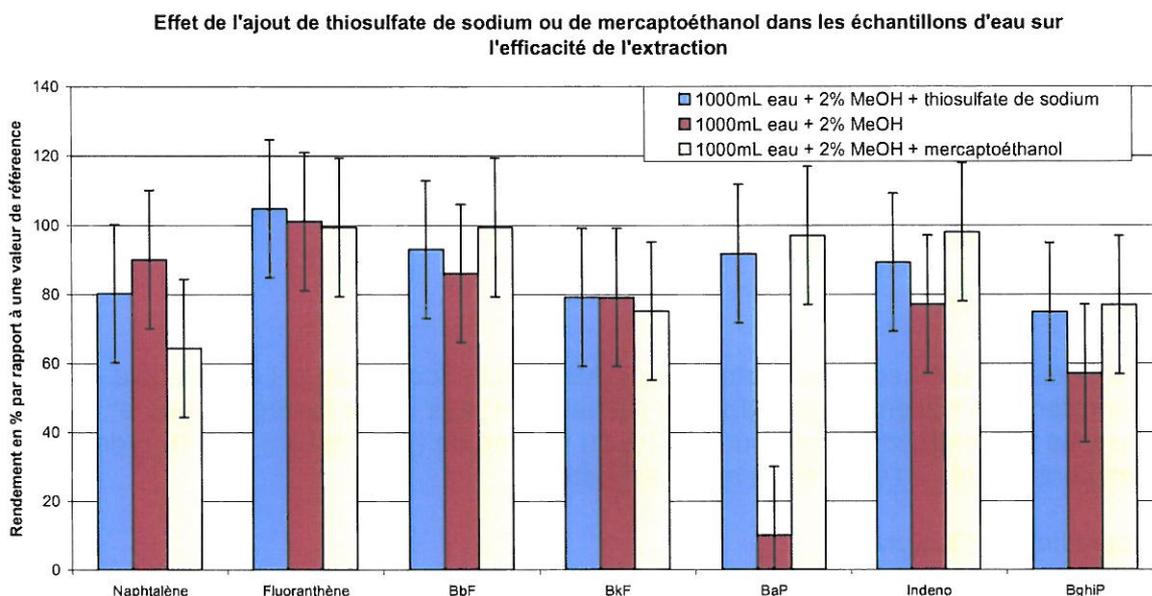


Figure 2 : effet de l'ajout de thiosulfate de sodium ou du mercaptoéthanol sur les rendements d'extraction pour des eaux d'eau du robinet dopées à 50 ng/L pour chaque composé (3 répétitions)

Pour les composés les plus légers (fluoranthène, benzo[b]fluoranthène (BbF) et benzo[k]fluoranthène (BkF)), les résultats obtenus, pour les échantillons avec et sans ajout d'une substance stabilisante, sont équivalents. Il n'y a pas d'amélioration significative des rendements obtenus.

Pour le naphtalène, s'il n'y a pas d'amélioration significative du rendement obtenu avec l'ajout de thiosulfate, l'ajout du mercaptoéthanol fait diminuer le résultat. Il y a peut être une dégradation du naphtalène avec l'ajout de mercaptoéthanol.

Au contraire, les rendements d'extraction obtenus pour les composés plus lourds ont été améliorés. Pour le benzo[a]pyrène, la différence est très importante de $6 \pm 20\%$ (sans thiosulfate de sodium) à $92 \pm 20\%$ (avec thiosulfate de sodium). Une amélioration des résultats pour les composés lourds (l'indéno[1,2,3-cd]pyrène et le benzo[ghi]pérylène) a aussi été observée.

En application de ces résultats, du thiosulfate de sodium sera ajouté maintenant dans tous nos échantillons d'eau pour contrer les effets de dégradation des HAP et plus particulièrement le benzo[a]pyrène. De plus, le mercaptoéthanol semble interférer avec le naphtalène et ce composé est très toxique.

3.2.3. Optimisation des blancs analyses

Les blancs de méthode sont très importants pour s'assurer que les résultats obtenus ne sont pas biaisés, au cours du cycle analytique, par une pollution de l'échantillon, de la verrerie, des réactifs analytiques... Ils sont d'autant plus importants lors de l'analyse au niveau de quelques dizaines de ng/L, car la moindre trace de composés risquerait de surestimer les concentrations attendues.

Les résultats des premiers essais ont montré que les blancs de méthode pouvaient contenir jusqu'à 25 ng/L de naphthalène (soit 50% de la concentration de dopage). Plusieurs dispositions ont donc été prises afin d'améliorer la qualité des blancs :

- stockage du matériel à l'abri de sources de HAP, utilisation de matériel propre à l'analyse de trace des HAP et mise en œuvre d'un protocole de lavage strict avant utilisation [11, 12] : la verrerie est lavée avec un détergent et de l'eau chaude et calcinée environ 4-5 heures au four à 400°C. Après refroidissement, la verrerie est bouchée hermétiquement et stocker dans un environnement propre.
- précautions lors de l'essai : éviter les pollutions liées au milieu ou à l'opérateur,
- s'assurer de la pureté des réactifs [11] (réaliser des blancs réactifs),
- travailler dans un endroit permettant d'éviter toutes contaminations croisées.

Ces précautions nous ont permis de diminuer significativement les pollutions résiduelles en naphthalène (inférieures à environ 5 ng/L).

3.3 PROTOCOLE FINAL

Les cartouches utilisées sont les cartouches OASIS HLB 6cc, 200mg. Le protocole d'extraction retenu comprend un traitement préalable de l'échantillon pour éviter la dégradation et l'adsorption des composés : du méthanol haute pureté (2% du volume de l'échantillon) et 0,16 g de thiosulfate de sodium sont ajoutés à l'échantillon avant extraction.

Le protocole final est le suivant :

Conditionnement : 4mL dichlorométhane, 4mL méthanol et 5 mL eau ultra pure
Percolation : 1000 mL d'échantillon d'eau + **2% MeOH + 0,16 g de Na₂S₂O₃**
Rinçage : 2 x 5 mL eau ultra pure (rinçage du flacon en verre)
Séchage : 15 minutes sous flux d'azote
Elution : 8mL dichlorométhane
Evaporation douce sous flux d'azote jusqu'à un volume de 300µL
Reprise dans 1mL de solvant

3.4 CARACTERISATION ET VALIDATION DE LA METHODE PAR DI-CG/SM

3.4.1. Sélectivité

La sélectivité de la méthode est assurée à la fois par la spécificité des temps de rétention et par la détection basée sur le suivi des ions de quantification et ions de vérification pour chacune des molécules ciblées. La sélectivité de la méthode a été vérifiée par l'injection individuelle de chacun des composés afin de vérifier l'absence d'interférents aussi bien avec les ions de quantification qu'avec les ions de confirmation. Le tableau 1 résume les ions sélectionnés pour chaque composé.

La méthode développée permet le dosage sélectif des composés d'intérêt.

3.4.2. Limites de quantification

Les limites de quantification ont été présumées en étudiant la linéarité sur plusieurs points de faibles concentrations (de 0,1 ng/L à 10 ng/L) et vérifiées selon la norme NF T90-210. Le protocole est le suivant : cinq échantillons d'eau d'Evian dopés à la LQ présumée ont été analysés dans des conditions de fidélité intermédiaire :

- cinq échantillons indépendants ont été préparés du fait de l'instabilité des HAP dans l'eau dans le temps,

- les échantillons ont été analysés sur cinq jours,
- chaque jour une nouvelle gamme étalon a été réalisée : 1xLQ, 2xLQ, 3xLQ et 5xLQ pour les différents composés.

Les valeurs obtenues sont résumées dans le tableau 3 :

Composés	Limite de quantification estimée (ng/L)
Naphtalène	2
Fluoranthène	2
Benzo[b]fluoranthène	2
Benzo[k]fluoranthène	2
Benzo[a]pyrène	2
Indéno[123,cd]pyrène	10
Benzo[ghi]pérylène	5

Tableau 3 : LQ présumée pour chaque composé

Remarque : les LQ obtenu pour l'indéno[123,cd]pyrène et le benzo[ghi]pérylène sont supérieures à leurs NQE (leur somme doit être égale à 2 ng/L).

3.4.3. Justesse

Comme il n'existe pas de matériau de référence certifié de HAP dans l'eau, une première évaluation de la justesse de notre méthode a été faite avec un échantillon d'eau du robinet dopé par gravimétrie à des concentrations d'environ 40 ng/L pour chaque composé. Les échantillons ont été analysés par dilution isotopique sur trois semaines : trois échantillons indépendants ont été analysés trois fois chaque semaine.

L'écart de justesse est alors évalué à partir de l'écart normalisé EN :

$$E_N = \frac{|\bar{x}_i - \bar{x}_{réf}|}{\sqrt{u_i^2 + u_{réf}^2}}$$

Avec : x_i : concentration mesurée en ng/L,
 u_i : incertitude type de x_i en ng/L,
 $x_{réf}$: valeur gravimétrique en ng/L,
 $u_{réf}$: incertitude type de $x_{réf}$ en ng/L.

Si :

EN > 2, l'écart est significatif

EN < 2, l'écart n'est pas significatif.

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4 :

Suite du rapport page suivante

	Xi	Xref	ui	uref	EN
Naphtalène	25,304	24,637	1,068	0,2749	0,605
Fluoranthène	11,330	11,700	0,569	0,1088	0,639
Benzo[b]fluoranthène	39,889	38,612	0,780	0,2245	1,572
Benzo[k]fluoranthène	36,963	37,180	0,469	0,1993	0,427
Benzo[a]pyrène	38,985	38,939	0,674	0,2117	0,064
Indeno[123,cd]pyrène	33,195	33,432	1,273	0,1856	0,184
Benzo[ghi]pérylène	34,805	34,274	0,734	0,312	0,666

Tableau 4 : écart de justesse obtenue par l'extraction SPE de 7 HAP dans l'eau du robinet

Les résultats obtenus sont, pour tous les composés, inférieurs à 2. La justesse de notre méthode est donc vérifiée au niveau de concentration de ce test.

3.4.4. Rendements d'extraction

La méthode a été validée avec des échantillons d'eau du robinet dopés par gravimétrie. Les teneurs dans l'échantillon sont d'environ 40 ng/L pour chaque composé. Pour la dilution isotopique, les molécules marquées utilisées sont des HAP marqués au ¹³C.

Les rendements ont été calculés en réalisant le rapport suivant : concentration de l'extrait obtenu par SPE / concentration théorique de l'extrait obtenu (solution de référence) x100 (tableau 5) :

	Naphtalène	Fluoranthène	BbF	BkF	BaP	Indeno	BghiP
Rendement en % par rapport à une valeur de référence	99.8	97	102.8	99.1	100.2	98.9	103.5
Incertitude (k=2)	8.6	10	4.2	2.8	3.7	7.7	4.3

Tableau 5 : extraction d'eau du robinet dopée (8 répétitions)

L'incertitude est déterminée à partir de la loi de propagation sur les paramètres intervenant dans le calcul du rendement et de la fidélité.

Les incertitudes obtenues pour le naphtalène et le fluoranthène sont plus élevées que pour les autres composés. En effet, ils sont présents en quantités non négligeables dans les blancs d'eau du robinet. Le rendement est donc estimé en prenant en compte la valeur de ces blancs et leurs incertitudes.

Ces résultats permettent de valider la méthode d'extraction des HAP dans l'eau par DI-CG/SM aux teneurs expérimentales. Tous les rendements obtenus sont proches de 100% (en prenant en compte les incertitudes de mesure).

Suite du rapport page suivante

4. CONCLUSION

Au cours de l'année 2009, une méthode d'analyse des HAP dans l'eau du robinet pour des teneurs de 40 ng/l, basée sur une extraction par SPE suivie d'une analyse par DI-CG/SM, a été validée.

Cependant, l'étude des LQ démontre que cette méthode permet d'atteindre le 1/3 des NQE, sauf pour le benzo(ghi)pérylène et l'indeno(123-cd)pyrène, donc à fortiori permet d'atteindre la NQE d'une partie des HAP de la DCE.

Ce nouveau développement, faisant suite aux travaux de 2008, ne permet pas encore d'atteindre toutes les valeurs de NQE demandées par la DCE, notamment les deux qui sont les plus basses, et sujettes à discussion de révision.

Ce rapport montre encore une fois que le traitement de l'échantillon est une étape délicate de l'analyse des HAP et plus particulièrement lorsqu'il s'agit d'analyse de traces. Il faut s'assurer que les composés recherchés ne soient pas dégradés, transformés et/ou adsorbés lors du processus d'extraction par des réactions d'oxydation par exemple. En effet, la perte de quelques nanogrammes de composés, peut avoir un grand impact sur le rendement d'extraction lorsque nous travaillons à d'aussi faibles teneurs. De même, les éventuelles pollutions, provenant du matériel et de la qualité des réactifs utilisés, doivent être réduites au maximum. La qualité des blancs est donc très importante pour ce genre d'analyse.

Au cours du développement de la dilution isotopique associée à la CG/SM, l'importance du choix des molécules marquées a été mis en évidence. Comme les molécules HAP marquées au deutérium avaient une différence de comportement avec les molécules HAP non marquées, ce sont les molécules HAP marquées au carbone 13 qui ont été retenues.

Les résultats présentés dans ce rapport proviennent de travaux préliminaires. Les prochains développements à réaliser dans le cadre du mandat du CEN (M424) consisteront à abaisser le niveau de quantification avec les mêmes performances que celles obtenues dans cette nouvelle étape et à valider la méthode pour des échantillons d'eau dopée avec des matières en suspension (jusqu'à 0,5 g/l) pour répondre aux exigences de la DCE. En effet, les HAP sont des composés peu polaires ayant un caractère lipophile, ils s'adsorbent donc facilement sur les particules en suspension (surtout les composés les plus lourds).

Paris, le 21 janvier 2010

Le responsable du
Pôle Chimie et Biologie



Sophie VASLIN-REIMANN

Suite du rapport page suivante

5. BIBLIOGRAPHIE

- [1] Directive 2008/105/CE du 16 décembre 2008 établissant les normes de qualité environnementale dans le domaine de l'eau.
- [2] Rapport d'étape « Etude de stabilité d'un matériau eau avec des concentrations proches des NQE (métaux, HAP) en vue de l'organisation d'un essai collaboratif », P.Fiscaro, J.Cabillic, Février 2009.
- [3] Extraction sur phase solide pour l'analyse des composés organiques, V. Pichon, Technique de l'Ingénieur, 10/12/2006
- [4] Comparison of the behavior of ¹³C- and deuterium labeled polycyclic aromatic hydrocarbons in analyses by isotope dilution mass spectrometry in combination with pressurized liquid extraction, N. Itoh, M. Numata, Y. Aoyagi, T. Yarita, Journal of chromatography A, 1138 (2007) 26-31.
- [5] Problems of PAH quantification by GC-MS method using isotope-labelled standards, L.Wolska, M. Gdaniec-Pietryka, P. Konieczka, J. Namiesnik, Talanta, 78 (2009) 730-735
- [6] Solid-Phase extraction and LC with fluorescence detection for analysis of PAHs in rainwater, O. Delhomme, E. Rieb, M. Millet, Chromatographia, 65 (2007) 163-171.
- [7] Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in precipitation using solid-phase extraction and column liquid chromatography, G. Kiss, Z. Varga-Puchony, J. Hlavay, Journal of Chromatography A, Volume 725, Issue 2, 23 February 1996, Pages 261-272.
- [8] Solid phase extraction of polycyclic aromatic compounds, R.M. Marcé, F. Borrull, Journal of chromatography A, 885 (2000) 273-290.
- [9] Application of solid phase extraction discs with glass fiber matrix to fast determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, I. Urbe, J. Ruana, Journal of chromatography A, 778 (1997) 337-345.
- [10] Solid Phase extraction with C30 bonded silica for analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in airborne particulate matters by gas chromatography-mass spectrometry, K. Li, H. Li, L. Liu, Y. Hashi, T. Maeda, J.M. Lin, Journal of chromatography A, 1154 (2007) 74-80.
- [11] Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in drinking water by liquid liquid extraction and HPLC with coupled ultraviolet and fluorescence detection, environmental monitoring systems laboratory office of research and development U.S. environmental protection agency Cincinnati, Ohio, J.W. Hodgeson, Method 550, july 1990.
- [12] Dosage de 15 hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans l'eau par HPLC avec detection par fluorescence après extraction liquide-liquide, NF EN ISO 17993, juillet 2004.

Fin du rapport