

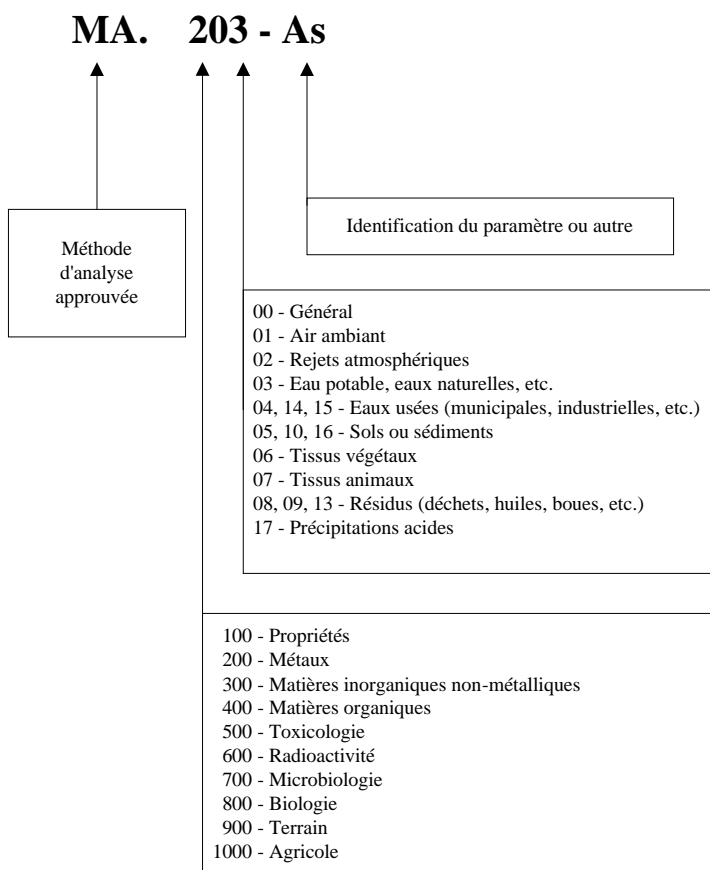
Méthode d'analyse



MA. 400 – HAP 1.1

Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques :
dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un
spectromètre de masse

Comment fonctionne la codification ?



Note – Les méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 ont deux chiffres à la fin de la codification de la méthode (ex. : MA. 203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième chiffre désigne le numéro de l'édition (4).

Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 400 – HAP 1.1, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2016, 21 p.

+ Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
2700, rue Einstein, bureau E.2.220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddelcc.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2016

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	4
1. DOMAINE D'APPLICATION	4
2. PRINCIPE ET THÉORIE	4
3. FIABILITÉ	5
3.1. Interférence	5
3.2. Limite de détection méthodologique	5
3.3. Limite de quantification méthodologique	6
4. CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Préparation du matériel	11
7.2. Extraction des HAP	11
7.3. Purification des extraits	15
7.4. Dosage	17
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	19
8.1. Critères d'identification des HAP	19
8.2. Calcul des résultats	19
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	20
10. BIBLIOGRAPHIE	21

INTRODUCTION

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques constitués de deux ou de plusieurs noyaux benzéniques dont les deux noyaux benzéniques adjacents se partagent au moins deux atomes de carbone. Des hétérocycles et des portions alicycliques peuvent également être présents dans la structure.

En général, les HAP se divisent en deux groupes : ceux à faible poids moléculaire (2 à 3 noyaux benzéniques) et ceux à poids moléculaire élevé (plus de 3 noyaux benzéniques). Ils se présentent sous forme de cristaux colorés avec des points de fusion et d'ébullition élevés, une faible pression de vapeur et une faible solubilité dans l'eau.

Les principales sources de rejet dans l'environnement sont les centrales thermiques, les alumineries, l'utilisation du bois comme combustible, les feux de forêt, l'incinération des déchets, les moteurs à combustion interne et l'industrie pétrochimique.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet l'identification et la quantification d'une quarantaine de HAP dans les quatre grands groupes de matrices suivants : matières solides (sols, sédiments, boues, matières dangereuses solides, etc.), matières liquides aqueuses (eaux en général, rejets liquides, matières liquides aqueuses dangereuses, etc.), matières liquides organiques (huiles, matières liquides organiques dangereuses, etc.) et rejets dans l'air (air ambiant et atmosphère).

Le domaine d'étalonnage utilisé pour le dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) se situe entre 0,01 et 5,0 ng/μl de HAP.

Lorsqu'il s'agit d'analyser le benzo(a)pyrène dans l'eau potable, le domaine d'étalonnage se situe entre 0,005 et 5,0 ng/μl.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination de la concentration des HAP s'effectue principalement en trois étapes.

La première étape consiste à extraire les HAP à l'aide de dichlorométhane ou d'hexane après l'ajout d'étalons de recouvrement (« surrogates »).

Dans la seconde étape, il y a transfert de solvant du dichlorométhane à l'hexane si les HAP sont purifiés sur colonne de gel de silice.

Finalement, dans la troisième étape, l'extrait est concentré puis analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) fonctionnant dans le mode d'acquisition d'ions sélectifs (« SIM »).

La concentration des HAP est déterminée par comparaison des surfaces chromatographiques obtenues à un temps de rétention donné entre l'échantillon et celles de chacun des étalons de

HAP, tout en tenant compte des surfaces obtenues pour les étalons volumétriques (standards internes). Le résultat obtenu est rapporté corrigé en fonction de la récupération de l'étalon de recouvrement associé à un groupe de HAP.

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*.

Les données statistiques (soit la limite de détection méthodologique (LDM), la limite de quantification méthodologique (LQM), la sensibilité, la répétabilité, la répliquabilité, la justesse et le pourcentage de récupération) ne sont pas contenues dans cette méthode, mais elles sont disponibles pour les clients qui en font la demande. Les LDM et LQM sont cependant mentionnées aux points 3.2 et 3.3 à titre indicatif.

3.1. INTERFÉRENCE

Les interférences peuvent être causées par des contaminants coextraits contenus dans l'échantillon, les solvants, les réactifs et la verrerie. Tous les solvants et les réactifs doivent être régulièrement vérifiés par l'analyse de blancs de méthode.

Les interférences causées par une contamination peuvent survenir lorsqu'un échantillon qui contient une faible concentration de HAP est dosé immédiatement après un échantillon dont la concentration en HAP est plus élevée.

La photoréaction de certains HAP peut entraîner une sous-estimation des concentrations initiales; cette dernière peut cependant être réduite si les contenants d'échantillons et d'extraits sont opaques, ambrés ou recouverts de papier d'aluminium.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION MÉTHODOLOGIQUE

La limite de détection méthodologique (LDM) de chacun des HAP a été évaluée pour les matières liquides aqueuses et les matières solides. Ces LDM sont respectivement de l'ordre de 0,05 µg/l et 0,01 mg/kg pour chaque HAP. La LDM pour chacun des HAP dans les matières dangereuses liquides et solides est fixée arbitrairement à 100 mg/kg, soit 10 % de la norme la plus sévère selon le *Règlement sur les matières dangereuses*. Compte tenu des LDM pour les matières liquides aqueuses et les matières solides (voir précédemment), cette LDM pour les matières dangereuses est facilement atteignable.

La LDM pour chacun des HAP a été évaluée dans un échantillon de type « rejets dans l'air » (rejets à l'atmosphère ou air ambiant). Une matrice dite « rejets à l'atmosphère » a été utilisée afin de valider les rejets dans l'air. La LDM est de l'ordre de 0,05 µg par HAP.

La LDM pour le benzo(a)pyrène dans l'eau potable est de l'ordre de 0,003 µg/l.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION MÉTHODOLOGIQUE

La limite de quantification méthodologique (LQM) de chacun des HAP a été évaluée pour les matières liquides aqueuses et les matières solides respectivement. Ces LQM sont respectivement de l'ordre de 0,15 µg/l et 0,03 mg/kg pour chacun des HAP. La LQM pour chacun des HAP dans les matières dangereuses liquides et solides est fixée arbitrairement à 100 mg/kg, soit 10 % de la norme la plus sévère selon le *Règlement sur les matières dangereuses*. Compte tenu des LQM pour les matières liquides aqueuses et les matières solides (voir précédemment), cette LQM pour les matières dangereuses est facilement atteignable.

La limite de quantification méthodologique pour chacun des HAP a été évaluée pour un échantillon de type « rejets dans l'air » (rejets à l'atmosphère ou dans l'air ambiant). Une matrice dite « rejets à l'atmosphère » a été utilisée afin de valider les rejets dans l'air. La LQM est de l'ordre de 0,15 µg par HAP.

La LQM pour le benzo(a)pyrène dans l'eau potable est de l'ordre de 0,01 µg/l.

4. CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre ambré. Placer une feuille d'aluminium sur le goulot afin d'empêcher tout contact entre l'échantillon et le bouchon de plastique. Si les contenants de verre ne sont pas ambrés, recouvrir les contenants de papier d'aluminium. Dans le cas des mousses et des filtres pour l'air ambiant, recouvrir d'un papier d'aluminium les échantillons avant de les placer dans un **congélateur**. Cette précaution est de mise étant donné la photosensibilité de certains HAP.

Les échantillons doivent être conservés selon le *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale* du CEAEQ.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un contrôleur de pression électronique et d'un injecteur « splitless » couplé à un échantillonneur automatique
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 30 m et d'un diamètre interne de 0,25 mm, de **type DB-EUPAH (ou équivalent à la phase DB-17ms)** dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 µm
- 5.3. Spectromètre de masse permettant l'impact électronique et fonctionnant dans le mode d'acquisition d'ions sélectifs « SIM »
- 5.4. Logiciel permettant l'acquisition et le traitement des données provenant de l'instrument
- 5.5. Agitateur rotatif de type « Rollacell » à environ **54 tours par minute**
- 5.6. Évaporateur rotatif sous vide de type « Rotavap »

- 5.7. Système d'évaporation sous jet d'azote de type « N-evap »
- 5.8. Balance dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.9. Extracteur à plaque chauffante de type « Soxhlet »
- 5.10. Système d'extraction accéléré de solvant de type « ASE »
- 5.11. Système d'extraction de type « mélangeur à peinture »
- 5.12. Agitateur de type « Vortex »
- 5.13. Centrifugeuse
- 5.14. Dessiccateur
- 5.15. Bouteille en verre ambré de 40 ml de borosilicate avec septum de silicone TFE 22 mm et bouchon approprié
- 5.16. Pipettes automatiques à volumes variables
- 5.17. Ampoules à décantation de 1 l
- 5.18. Colonnnette de verre pour sulfate de sodium
- 5.19. Laine de verre
- 5.20. Pipettes en verre jetables de 10 ml
- 5.21. Cylindre gradué de 1 000 ml (tol. \pm 5,0 ml)
- 5.22. Tubes jetables de 15 ml avec bouchons en téflon

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, ou l'équivalent.

L'eau utilisée est filtrée sur une membrane de 5 μ m, traitée sur charbon activé et déminéralisée.

- 6.1. Sulfate de sodium anhydre, Na_2SO_4 (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le Na_2SO_4 en le chauffant à 650 °C pendant une nuit, laisser refroidir au dessiccateur, puis transférer dans un contenant en verre.

- 6.1.1. Préparer une colonnette de Na_2SO_4 : dans une colonnette d'environ 1 pouce de diamètre, mettre environ 5 cm de Na_2SO_4 .

6.2. Sulfate de magnésium anhydre, MgSO₄ (CAS n° 7487-88-9)

Traiter le MgSO₄ en le chauffant à 650 °C pendant une nuit, laisser refroidir au dessiccateur, puis transférer dans un contenant en verre.

6.3. Gel de silice (60 à 200 Mesh) (CAS n° 112926-00-8)

Traiter le gel de silice en le chauffant à 130 °C pendant au moins 16 heures pour en éliminer l'eau résiduelle. Le gel de silice ainsi traité se conserve un mois au dessiccateur.

6.4. Cartouches pour l'extracteur à plaque chauffante de type « Soxhlet »

6.5. Acétone, (CH₃)₂CO (CAS n° 67-64-1)

6.6. Dichlorométhane, CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)

6.7. Isooctane, (CH₃)₂CH(CH₂)₄CH₃ (CAS n° 540-84-1)

6.8. Hexane, C₆H₁₄ (CAS n° 110-54-3)

6.9. Solution d'étalons de recouvrement à 80 et 100 ng/μl (surrogates)

La solution d'étalon de recouvrement est faite à partir de solutions commerciales diluées dans l'isooctane de manière à obtenir une concentration finale de 80 ng/μl de 2-méthyl-naphthalène-D₁₀ et 100 ng/ul pour les autres composés.

Étalons de recouvrement	CAS n°
2-méthyl-naphthalène-D ₁₀	7297-45-2
Acénaphthène-d ₁₀	15067-26-2
Anthracène-d ₁₀	1719-06-8
Pyrène-d ₁₀	1718-52-1
Chrysène-d ₁₂	1719-03-5
Benzo(a)pyrène-d ₁₂	63466-71-7
Dibenzo(a,h)anthracène-d ₁₄	13250-98-1

6.10. Solution d'étalons volumétriques (standards internes) à 1000, 100 et 10 ng/μl

Une solution mère à environ 1000 ng/μl dans le dichlorométhane est préparée soit à partir de chacun des étalons volumétriques ou achetée déjà préparée. Cette solution mère est par la suite diluée dans l'isooctane pour obtenir une solution intermédiaire à une concentration de l'ordre de 100 et de 10 ng/μl.

Étalons volumétriques	CAS n°
Naphtalène-D ₈	1146-65-2
Acénaphtylène-D ₈	93951-97-4
Phénanthrène-D ₁₀	1517-22-2
Fluoranthène-D ₁₀	93951-69-0
Benzo(a)anthracène-D ₁₂	1718-53-2
Benzo(e)pyrène-D ₁₂	205440-82-0
Benzo(g,h,i)pérylène-D ₁₂	93951-66-7

6.11 Solutions des étalons de dosage à 0,01, 0,02, 0,05, 0,2, 0,5, 2,0, et 5,0 ng/μl

Ces solutions sont obtenues à l'aide de mélanges de HAP disponibles dans le commerce. Des solutions intermédiaires sont confectionnées à partir des mélanges commerciaux à environ 500, 250, 50 et 5 ng/μl pour obtenir les solutions variant de 0,01 à 5,0 ng/μl dans l'isooctane. Dans chacune des solutions, les étalons de recouvrement aux mêmes niveaux que les étalons de dosage, ainsi que les étalons volumétriques à 1,0 ng/μl ont été intégrés. Un étalon à 0,005 ng/μl est fait en plus pour l'analyse du benzo(a)pyrène dans l'eau potable.

Étalons de dosage	CAS n°	Groupe	Ions de quantification (m/z)		Temps de rétention approx. (min.)
Naphtalène	91-20-3	I1, S1	128,1	127,1	4,12
2-Méthylnaphtalène	91-57-6	I1, S1	142,1	141,1	4,59
1-Méthylnaphtalène	90-12-0	I1, S1	142,1	141,1	4,72
2-Chloronaphtalène	91-58-7	I1, S1	162,1	164,1	5,02
1-Chloronaphtalène	90-13-1	I1, S1	162,1	164,1	5,06
1,3-Diméthylnaphtalène	575-41-7	I2, S1	156,1	141,1	5,12
Acénaphtylène	208-96-8	I2, S2	152,1	151,1	5,46
Acénaphène	83-32-9	I2, S2	154,1	153,1	5,55
2,3,5-Triméthylnaphtalène	2245-38-7	I2, S1	170,1	155,1	5,66
Fluorène	86-73-7	I2, S3	166,1	165,1	5,91
Phénanthrène	85-01-8	I3, S3	178,1	176,1	6,75
Anthracène	120-12-7	I3, S3	178,1	176,1	6,77
Carbazole	86-74-8	I3, S3	167,1	166,1	7,06
Fluoranthène	206-44-0	I4, S4	202,1	200,1	7,69
Pyrène	129-00-0	I4, S4	202,1	200,1	7,92
2-méthyl fluoranthène	33543-31-6	I4, S4	216,1	215,1	7,95
Benzo(c)phénanthrène	195-19-7	I5, S4	228,1	226,1	8,77
Benzo(c)acridine	225-51-4	I5, S4	229,1	228,1	8,81
Benzo(a)anthracène	56-55-3	I5, S5	228,1	226,1	8,94
Chrysène	218-01-9	I5, S5	228,1	226,1	9,04
3-Méthyl chrysène	3351-31-3	I5, S5	242,1	241,1	9,35
2-Méthyl chrysène	3351-32-4	I5, S5	242,1	241,1	9,42
6-Méthyl chrysène	170-58-57	I5, S5	242,1	241,1	9,48
5-Méthyl chrysène	369-72-43	I5, S5	242,1	241,1	9,51
4-Méthyl chrysène	335-13-02	I5, S5	242,1	241,1	9,54
1-Nitropyrene	5522-43-0	I5, S4	247,1	200,1	9,78
Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	I6, S6	252,1	250,1	10,35
7,12-	57-97-6	I6, S5	256,1	241,1	10,37

Étalons de dosage	CAS n°	Groupe	Ions de quantification (m/z)		Temps de rétention approx. (min.)
Diméthylbenzo(a)anthracène					
Benzo(k)fluoranthène	207-08-9	I6, S6	252,1	250,1	10,39
Benzo(j)fluoranthène	205-82-3	I6, S6	252,1	250,1	10,44
Benzo(e)pyrène	192-97-2	I6, S6	250,1	252,1	10,97
Benzo(a)pyrène	50-32-8	I6, S6	252,1	250,1	11,06
Pérylène	198-55-0	I6, S6	252,1	250,1	11,29
3-Méthylcholanthrène	56-49-5	I6, S6	268,1	252,1	11,38
Dibenzo(a,h)acridine	226-36-8	I7, S6	279,1	278,1	12,72
Dibenzo(a,j)anthracène	224-41-9	I7, S6	278,1	276,1	12,81
Dibenzo(a,c)anthracène	215-58-7	I7, S7	278,1	276,1	13,08
Dibenzo(a,h)anthracène	53-70-3	I7, S7	278,1	276,1	13,19
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	193-39-5	I7, S6	276,1	274,1	13,24
Benzo(g,h,i)pérylène	191-24-2	I7, S7	276,1	274,1	14,09
Anthanthrène	191-26-4	I7, S7	276,1	274,1	14,49
7H-Dibenzo(c,g)carbazole	194-59-2	I7, S7	267,1	265,1	14,60
Dibenzo(a,e)fluoranthène	53-85-75-1	I7, S7	302,1	300,1	17,30
Dibenzo(a,l)pyrène	191-30-0	I7, S7	302,1	300,1	17,76
Dibenzo(a,e)pyrène	19-26-54	I7, S7	302,1	300,1	19,12
Coronène	19-10-71	I7, S7	300,1	298,1	19,53
Dibenzo(a,i)pyrène	189-55-9	I7, S7	302,1	300,1	20,03
Dibenzo(a,h)pyrène	189-64-0	I7, S7	302,1	300,1	20,55
Étalons recouvrements					
2-méthyl-naphthalène-D ₁₀ (S1)	7297-45-2	I1	152,1	150,1	4,56
acénaphthène-D ₁₀ (S2)	15067-26-2	I2	164,1	162,1	5,52
anthracène-D ₁₀ (S3)	1719-06-8	I3	188,1	184,1	6,75
pyrène-D ₁₀ (S4)	1718-52-1	I4	212,1	208,1	7,90
chrysène-D ₁₂ (S5)	1719-03-5	I5	240,1	236,1	9,00
benzo(a)pyrène-D ₁₂ (S6)	63466-71-7	I6	264,1	260,1	11,01
dibenzo(a,h)anthracène-D ₁₄ (S7)	13250-98-1	I7	292,1	288,1	13,09
Étalons volumétriques					
Naphtalène-D ₈ (I1)	1146-65-2	N/A	136,1	134,1	4,10
Acénaphthylène-D ₈ (I2)	93951-97-4	N/A	160,1	158,1	5,44
Phénanthrène-D ₁₀ (I3)	1517-22-2	N/A	188,1	184,1	6,73
Fluoranthène-D ₁₀ (I4)	93951-69-0	N/A	212,1	208,1	7,67
Benzo(a)anthracène-D ₁₂ (I5)	1718-53-2	N/A	240,1	236,1	8,91
Benzo(e)pyrène-D ₁₂ (I6)	205440-82-0	N/A	264,1	260,1	10,92
Benzo(g,h,i)pérylène-D ₁₂ (I7)	93951-66-7	N/A	288,1	284,1	14,04

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01*, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL

- Tout le matériel utilisé (verreries, pinces, laine de verre, Na₂SO₄, etc.) doit préalablement être décontaminé avec le ou les solvants appropriés.
- Afin de minimiser l'exposition à la lumière, toute la verrerie utilisée pour la conservation est ambrée ou enveloppée avec du papier d'aluminium.

7.1.1. Décontamination des mousses pour air ambiant (PUF)

- Dans des extracteurs à plaque chauffante de type « Soxhlet » de 11,5 cm, effectuer une extraction avec environ 900 ml de dichlorométhane pendant une nuit (2 mousses/extracteur). Répéter une deuxième fois.
- Retirer les mousses délicatement et les faire sécher sous la hotte, dans des béchers de 2 litres ou sur une grande feuille de papier aluminium décontaminée trois fois à l'hexane et trois fois au dichlorométhane.
- Lorsque les mousses sont sèches, les insérer dans les cylindres de transport (ces cylindres doivent avoir été lavés au préalable à l'aide de papier absorbant imbibé d'hexane). Envelopper ces cylindres avec du papier d'aluminium préalablement décontaminé et apposer une étiquette indiquant la date de décontamination. Les insérer dans des sacs de plastique et conserver au réfrigérateur ou au congélateur.

NOTE : La décontamination des mousses peut également être faite avec le système d'extraction accéléré de solvant. Voir le document interne s'y rattachant.

7.1.2. Décontamination des filtres de téflon pour air ambiant

- Décontaminer les filtres de téflon (par exemple type EMFAB TX40HI20-ww) ou de verre en rinçant trois fois à l'hexane les deux côtés du filtre. Mettre ensuite ceux-ci au four à 300 °C pour une nuit (minimum 8 heures). Mettre au dessiccateur et peser jusqu'à poids constant.
- Envelopper dans du papier d'aluminium neuf.

7.2. EXTRACTION DES HAP

7.2.1. Échantillons solides

7.2.1.1. Extraction à l'extracteur à plaque chauffante de type « Soxhlet »

- Peser précisément environ 10 g d'échantillon dans un bécher de 150 ml. Ajouter environ 10 g de MgSO₄. Mélanger jusqu'à l'obtention d'un matériel sec et laisser reposer environ 15 minutes à la température ambiante. Si le matériel est encore humide, rajouter un poids connu de MgSO₄ et en tenir compte lors de la préparation du blanc de méthode.

- Transférer tout l'échantillon ainsi traité dans une cartouche pour extracteur Soxhlet et ajouter 50 µl de la solution combinée d'étalon de recouvrement de 10 ng/µl.
- Ajouter 300 ml de dichlorométhane dans un ballon à fond plat de 500 ml et effectuer le montage de l'extracteur Soxhlet.
- Chauffer jusqu'à l'obtention d'un rythme d'environ 2 à 5 cycles/heure pendant une nuit.
- Laisser refroidir et transférer dans le ballon tout le dichlorométhane contenu dans le siphon ainsi que celui restant dans la cartouche. Retirer la cartouche et bien rincer le siphon avec du dichlorométhane. Récupérer ce rinçage dans le ballon.
- Si nécessaire, passer les extraits sur une colonnette de Na₂SO₄.
- Évaporer le ballon sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas environ 26 °C. Ajouter 20 ml d'hexane au ballon et évaporer à environ 1 ml.
- Passer à la purification des extraits selon la procédure décrite en 0.

7.2.1.2 Extraction au système d'extraction de type « mélangeur à peinture »

- Peser précisément environ 5 g d'échantillon dans une bouteille de 40 ml en verre ambrée et ajouter 50 µl de la solution combinée d'étalon de recouvrement de 100 ng/µl.
- Ajouter 5 ml d'acétone avec une pipette automatique et agiter à l'aide d'un agitateur « vortex » jusqu'à l'obtention d'une bonne dispersion de l'échantillon.
- À l'aide d'une pipette automatique, ajouter précisément 5 ml d'hexane et agiter avec l'agitateur « vortex ».
- Installer sur le mélangeur à peinture durant 30 minutes.
- Ajouter 25 ml d'eau, agiter à l'aide de l'agitateur « vortex » puis centrifuger à environ 1600 tr/min durant 2 minutes.
- Prendre un aliquote de 0,5 ml de la portion organique et poursuivre avec la purification tel que décrit en 7.3.

7.2.2. Échantillons liquides

7.2.2.1. Extraction à l'agitateur rotatif (Rollacell)

- Introduire un volume connu d'échantillon homogénéisé, de préférence 800 ml, dans une bouteille ambrée de 1 litre à goulot étroit.

- Dans un tube contenant environ 1 ml d'acétone, ajouter 50 µl de la solution combinée d'étalon de recouvrement de 10 ng/µl. Mélanger et ajouter à l'échantillon.
- Rincer deux fois le tube avec une petite quantité d'acétone, ajouter à l'échantillon et bien mélanger.
- Ajouter 100 ml de dichlorométhane à la bouteille contenant l'échantillon.
- Agiter les bouteilles légèrement et laisser échapper la surpression. Bien sécher le goulot de la bouteille, fermer hermétiquement et bien vérifier qu'il n'y a pas de fuite.
- Placer sur l'agitateur rotatif (Rollacell), ajuster la vitesse à environ 54 tr/min et laisser tourner pendant une nuit.
- Transférer le liquide dans une ampoule à décantation de 1 l et laisser décanter.
- Assécher la phase organique (phase inférieure) en la faisant passer à travers une colonnette de Na₂SO₄ et récupérer dans un ballon à évaporation de 250 ml.
- Évaporer sous vide le ballon de 250 ml jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas 26 °C.
- Ajouter 20 ml d'hexane dans le ballon et évaporer à environ 1 ml.
- Poursuivre l'analyse par la purification de l'extrait telle que décrite en 7.3.

NOTE – Si la purification de l'extrait n'est pas jugée nécessaire, passer directement à l'étape suivante (sans faire de transfert de solvant).

7.2.3. Échantillons liquides organiques

- Peser précisément environ 1 g d'échantillon dans une éprouvette de 30 ml jaugée à 10 ml (bouchon avec septum en téflon).
- Ajouter 50 µl de la solution d'étalons de recouvrement de 100 ng/µl.
- Compléter au trait de jauge avec l'hexane.
- Procéder à la purification de 1 ml de l'extrait telle que décrite en 0.

7.2.4. Échantillons d'air

Les modes d'échantillonnage pour les HAP dans l'air utilisés sont :

- **Train d'échantillonnage**, composé de 4 parties, soit la buse et la sonde, le filtre, la résine et le barboteur. Utilisé pour les rejets à l'atmosphère échantillonnés aux cheminées.

- **Ensemble de 2 mousses (PUF) et d'un filtre.** Utilisé pour l'analyse de l'air ambiant.

7.2.4.1. Train d'échantillonnage (rejets à l'atmosphère)

- Pour l'extraction des trains d'échantillonnage, se référer à la méthode pour les rejets à l'atmosphère.

7.2.4.2. Filtre et mousses de polyuréthane (PUF pour air ambiant)

7.2.4.2.1 *Préparation de l'échantillon*

- À la réception des échantillons, vérifier l'identification de chacune des composantes. Le filtre, comme les deux mousses de polyuréthane, devraient être emballés dans des feuilles d'aluminium.
- Ouvrir le papier aluminium contenant le filtre et le laisser sécher au dessiccateur durant un minimum de 6 heures, peser le filtre et noter ce poids sur l'enveloppe de réception du filtre afin d'évaluer le poids des particules.
- Déterminer le débit moyen par la lecture de la charte, enregistrer les résultats (poids et débit) **et calculer le volume échantillonné.**

7.2.4.2.2 *Extraction du filtre et des mousses de polyuréthane (PUF)*

- Introduire les deux mousses de polyuréthane et le filtre dans l'extracteur à plaque chauffante de type « Soxhlet ». (Note : Utiliser les gros appareils et les ballons de 1 000 ml)
- Ajouter de façon uniforme et directement **sur une des deux mousses** 100 µl de la solution d'étalons de recouvrement à 10 ng/µl.
- Ajouter 900 ml de dichlorométhane et compléter le montage de l'appareil à reflux.
- Extraire l'échantillon pendant une nuit au rythme d'un minimum de 1 cycle/heure.
- Laisser refroidir et recueillir l'extrait dans le ballon à évaporation de volume adéquat et bien rincer avec le dichlorométhane.
- Évaporer sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas environ 26 °C.
- Ajouter 20 ml d'hexane dans le ballon et reprendre l'évaporation jusqu'à un volume d'environ 1 ml.
- Poursuivre l'analyse selon la procédure décrite en 7.3.

NOTE : L'extraction du filtre et des mousses peut également être faite avec le système d'extraction accéléré de solvant. Voir le document interne s'y rattachant.

7.3. PURIFICATION DES EXTRAITS

7.3.1. Préparation de la colonne de purification

- Enlever le coton qui se trouve à l'embouchure d'une pipette de 10 ml.
- Insérer de la laine de verre et la faire descendre au bas de la pipette sans trop la compacter.
- Placer l'entonnoir à l'embouchure de la pipette de façon à ce que le côté le plus long de l'entonnoir touche l'intérieur de la pipette mais que le côté le plus court soit sorti de la pipette afin de laisser l'air s'échapper.
- Placer un récipient sous la pipette pour récolter les solvants.
- Peser 3 g de gel de silice dans un bécher et ajouter juste assez de dichlorométhane pour le mouiller.
- Verser le contenu du bécher dans la colonne à l'aide de l'entonnoir. Tout en gardant le bécher incliné au-dessus de l'entonnoir, rincer le fond avec des petites quantités de dichlorométhane à l'aide d'un flacon laveur.
- Laisser écouler le dichlorométhane jusqu'à ce que son niveau rejoigne celui du gel de silice.
- Ajouter l'équivalent d'environ 1 ml de Na_2SO_4 et ajouter environ 4 ml de dichlorométhane.
- Attendre que le dichlorométhane cesse de s'écouler de la colonne.
- Conditionner la colonne avec 3 portions de 6 ml d'hexane.

7.3.2. Purification

- Insérer un tube conique de 15 ml sous la colonne et le nommer **Fraction 1**.
- Mesurer 8 ml d'hexane dans un cylindre gradué.
- À l'aide d'une pipette pasteur, déposer la solution à purifier sur la colonne en plaçant la pipette pasteur le plus près possible de la surface de paquetage de la colonne.
- Rincer avec 0,5 ml d'hexane du cylindre gradué et transférer sur la colonne de purification.

- Faire un deuxième rinçage de la même façon qu’au point précédent.
- Laisser écouler l’hexane jusqu’à ce que son niveau rejoigne celui du gel de silice (l’écoulement s’arrête).
- Ajouter le reste de l’hexane du cylindre gradué.
- Laisser écouler l’hexane jusqu’à ce que son niveau rejoigne celui du gel de silice (l’écoulement s’arrête).
- Retirer le tube conique (cette **Fraction 1** peut être conservée pour d’autres applications).
- Insérer un autre tube conique de 15 ml sous la colonne et le nommer **Fraction 2**. Recouvrir le tube de papier d’aluminium.
- Mesurer 14 ml de dichlorométhane dans un cylindre gradué et verser doucement sur la colonne.
- Après l’écoulement, retirer le tube (**Fraction 2**) et conserver cette fraction contenant les HAP.

7.3.3. Évaporation finale des extraits purifiés

7.3.3.1. Échantillons solides, liquides aqueux et liquides organiques

- Concentrer l’extrait sous un jet d’azote jusqu’à l’obtention d’un volume inférieur à environ 300 µl.
- Ajouter 50 µl de la solution d’étalon volumétrique à 10 ng/µl et compléter à 500 µl avec l’isooctane.
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

7.3.3.2. Échantillons de filtre et de mousses de polyuréthane

- Concentrer l’extrait sous un jet d’azote jusqu’à l’obtention d’un volume inférieur à environ 600 µl.
- Ajouter 100 µl de la solution d’étalon volumétrique à 10 ng/µl et compléter à 1000 µl avec l’isooctane.
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

7.4. DOSAGE

7.4.1. Conditions d'utilisation des instruments

Les conditions d'utilisation du chromatographe en phase gazeuse sont les suivantes :

INJECTEUR :	« Splitless » poussé
COLONNE :	Colonne de type DB-EUPAH d'une longueur de 30 m × 0,25 mm Di avec une phase stationnaire de 0,25 µm
	Débit constant d'environ 1,4 ml/min ou 47,9 cm/s
	Température initiale : 80 °C durant 1 minute
	1 ^{er} palier de programmation :
	Taux : 35 °C/min
	Final : 320 °C
	2 ^e palier de programmation :
	Taux : 3 °C/min
	Final : 335 °C durant 10 minutes
VOLUME D'INJECTION :	1 µl

Les conditions d'utilisation du spectromètre de masse sont les suivantes :

Mode d'ionisation : impact électronique
Mode d'acquisition : ions sélectifs
Ligne de transfert : 300 °C
Source : 340 °C
Multiplicateur : tel que requis

7.4.2. Calibration du spectromètre de masse (*tuning*)

Faire une calibration du spectromètre de masse à l'aide du perfluorotributylamine (PFTBA). L'intensité relative et la résolution des ions de masse (m/z) 69, 219 et 502 sont vérifiés et ajustés au besoin. Ce réglage est effectué lors de l'analyse de toute nouvelle séquence d'échantillons ou au besoin. Les balises utilisées pour valider cette calibration sont disponibles dans le logiciel du fabricant de l'instrument **et dans le document de référence interne.**

7.4.3. Étalonnage

7.4.3.1. Étalonnage lorsque les conditions instrumentales ont changées

Étalonner le GC/MS **à l'aide des solutions d'étalonnage (niveaux 1 à 7)**. Pour ce faire, la régression quadratique ou linéaire ou le facteur de réponse moyen est utilisé selon la meilleure justesse obtenue lors de la relecture de l'étalon de plus bas niveau.

À noter que les points utilisés pour la construction des courbes de régression linéaire doivent être le plus près possible de celle-ci. Dans le cas de la courbe de régression linéaire, le facteur de détermination doit être supérieur à 0,99 pour au moins 90 % des composés présents dans le mélange des étalons de HAP. Pour l'utilisation du facteur de réponse moyen, l'écart type ne doit pas être supérieur à 25 % pour 85 % des composés. Un minimum de quatre points est nécessaire pour la régression linéaire et quadratique.

7.4.3.2. Vérification de la courbe d'étalonnage lorsque les conditions instrumentales n'ont pas changées

Injecter les étalons de HAP parmi les niveaux 1 à 7. L'étalon de niveau 1 ne sert qu'à s'assurer que l'instrument peut détecter ce niveau sans problème. Lorsque les étalons des niveaux vérifiés ne répondent pas aux critères d'acceptabilité (voir paragraphe suivant « Séquence de dosage »), il faut réinjecter tous les étalons afin d'établir une nouvelle courbe d'étalonnage.

7.4.3.3. Vérification de la courbe d'étalonnage pour le dosage du benzo(a)pyrène

La courbe d'étalonnage pour le benzo(a)pyrène est la même que celle des HAP. Un étalon à 0,005 ng/μl est injecté lors de la séquence pour vérifier que la LDM de 0,003 μg/l est toujours atteignable.

7.4.4. Séquence de dosage

Injecter les étalons, échantillons et éléments de contrôle de la qualité selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est élaborée à titre indicatif. L'ordre d'injection et le choix des étalons peuvent varier.

- 1- Isooctane
 - 2- Étalon de 2 ng/μl
 - 3- Étalon de 0,5 ng/μl
 - 4- Étalon de 0,01 ng/μl
 - 5- Étalon de 0,02 ng/μl
 - 6- Étalon de 0,05 ng/μl
 - 7- Blanc de méthode
 - 8- Éléments de contrôle de la qualité
 - 9- Série d'échantillons (entre 1 et 8)
 - 10- Étalon de 0,2 ng/μl
 - 11- Série d'échantillons (entre 1 et 8)
 - 12- Étalon de 5 ng/μl
- etc.

La valeur de la concentration de l'étalon injecté entre chaque série d'échantillons doit se situer à ± 25 % de la valeur attendue pour 85 % de l'ensemble des composés présents dans ce mélange à l'exception du 1-nitropyrene, coronène et du dibenzo(a,e)pyrène.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES HAP

Le rapport des temps de rétention obtenus pour chacun des deux ions choisis par HAP doit être égal à $1 \pm 5\%$ et le temps de rétention de chaque HAP ne doit pas être différent de plus de 0,2 minute par rapport au temps de rétention du même composé dans la solution d'étalonnage.

Le rapport ionique obtenu pour les deux ions choisis par HAP doit être égal à $\pm 25\%$ près de celui indiqué dans la méthode instrumentale (logiciel) à l'exception du 1-nitropyrene et les temps de rétention deux ions choisis pour la quantification ne doivent pas différer de plus de 0,04 minute entre eux.

8.2. CALCUL DES RÉSULTATS

Les HAP sont dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues par l'analyse des solutions étalons. La réponse des différents HAP parmi les solutions étalons est comparée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique. Le tableau à la section 6.11 associe les HAP et leur étalon volumétrique correspondant.

La teneur de chaque HAP est rapportée corrigée en fonction du taux de récupération de l'étalon de recouvrement qui lui est associé. Le tableau de la section 6.11 précise quels sont les HAP qui sont corrigés avec la récupération d'un étalon de recouvrement spécifique. Le certificat d'analyse doit spécifier si les résultats sont corrigés ou non corrigés. À l'occasion de dilutions élevées de l'extrait, il peut arriver que la détermination des étalons de recouvrement ne soit pas possible. Dans ce cas, les résultats des HAP sont rapportés non corrigés et une mention est inscrite sur le certificat d'analyse.

Pour les échantillons solides et les matières dangereuses solides, les résultats sont exprimés en mg/kg de HAP (sur une base sèche ou non) d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V}{Q} \times F$$

où

- C : concentration des HAP contenus dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration des HAP contenus dans l'extrait injecté (ng/μl);
- V : volume final de l'extrait analysé (ml);
- Q : poids d'échantillon analysé sur base sèche (g);
- F : facteur de dilution, si nécessaire;
- * : le pourcentage d'humidité est déterminé sur un autre sous-échantillon.

Pour les échantillons rejets à l'atmosphère et air ambiant, les résultats sont exprimés en μg de HAP d'après l'équation suivante :

$$C = A \times V \times F$$

où

- C : concentration des HAP contenus dans l'échantillon (μg);
- A : concentration des HAP contenus dans l'extrait injecté ($\text{ng}/\mu\text{l}$);
- V : volume final de l'extrait analysé (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

Pour les échantillons liquides aqueux, les résultats sont exprimés en $\mu\text{g}/\text{l}$ de HAP d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V}{Q} \times F$$

où

- C : concentration des HAP contenus dans l'échantillon ($\mu\text{g}/\text{l}$);
- A : concentration des HAP contenus dans l'extrait injecté ($\text{ng}/\mu\text{l}$);
- V : volume final de l'extrait analysé (ml);
- Q : volume d'échantillon analysé (l);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Critères des éléments de contrôle de la qualité :

Courbe d'étalonnage	$R2 \geq 0,990$
Étalon de vérification HAP	$\pm 25 \%$ pour 85 % des HAP
Étalon de vérification BAP	$\pm 20 \%$
Blanc de méthode	$\leq \text{LQM}$, sinon il est soustrait
Étalons de recouvrement	20 à 110 %
Duplicata	$\pm 30 \%$ pour 70 % des HAP (si $> 10 \text{ LDM}$)
Matériaux de référence	Graphiques de contrôle ($\pm 3 \sigma$)

10. BIBLIOGRAPHIE

NOTE - Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]