

Méthode d'analyse

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

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.

La limite de détection méthodologique est respectivement de l'ordre de 0,03 µg/l et 0,01 mg/kg par HAP. La limite de détection dans un échantillon de type air ambiant (mousse) et de type rejets à l'atmosphère (résine) sont de l'ordre de 0,05 µg par HAP. La limite de détection pour le benzo(a)pyrène dans l'eau potable est de l'ordre de 0,003 µg/l.

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 (DCM) ou d'hexane après l'ajout d'étalons de recouvrement. Pour les échantillons extraits au DCM et subséquemment purifiés sur gel de silice, un transfert de solvant du DCM vers l'hexane est réalisé.

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. Le résultat obtenu est rapporté corrigé en fonction de la récupération de l'étalon de recouvrement associé à un groupe de HAP.

Un train d'échantillonnage de rejets à l'atmosphère est constitué d'une buse et sonde, d'un filtre, d'une résine et d'un barboteur. Les composantes sont extraites séparément selon la matrice et combinées avant le dosage.

3. 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 photo réaction 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.

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.

Les données ci-après sont présentées à titre de renseignement seulement.

Échantillon	Volume ou poids échantillonné	Volume ou poids analysé	Conservation	Délai de conservation
Aqueux				
eau usée	800 ml	800 ml	Environ 4 °C	28 jours
eau souterraine	800 ml	800 ml	Environ 4 °C	14 jours
eau potable (BAP)	800 ml	800 ml	Environ 4 °C	7 jours
résidu liquide	800 ml	10 - 800 ml	Environ 4 °C	6 mois
Solide				
sol, sédiment, résidu solide	100 – 500 g	1 – 20 g	Congélateur Environ 4 °C	6 mois 14 jours
Rejet à l'atmosphère	N/A	entier	Congélateur	2 mois
Air ambiant	200 - 2 000 m ³	entier	Congélateur	2 mois

5. MATÉRIEL ET 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. Agitateur rotatif de type « Rollacell » à environ 54 tours par minute
- 5.5. Évaporateur rotatif sous vide de type « Rotavap »
- 5.6. Système d'évaporation sous jet d'azote de type « N-evap »
- 5.7. Système d'extraction accéléré de solvant de type « ASE »
- 5.8. Système d'extraction de type « mélangeur à peinture »

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 µm, traitée sur charbon activé et déminéralisée.

- 6.1. Sulfate de sodium anhydre, Na₂SO₄ (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le Na₂SO₄ en le chauffant à 650 °C pendant une nuit, laisser refroidir au dessiccateur, puis transférer dans un contenant en verre.

6.1.1. Colonne de Na₂SO₄ : dans une colonne d'environ 2.5 cm de diamètre, mettre environ 5 cm de Na₂SO₄.

6.2. 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.

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

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

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

6.6. Hexane, C₆H₁₄ (CAS n° 110-54-3)

6.7. Solutions d'étalons de recouvrement à 100 ng/μl et 10 ng/μl

Les solutions des étalons de recouvrement sont préparées à partir de solutions commerciales diluées dans l'isooctane.

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

6.8. Solution d'étalons volumétriques 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
Acénaphthylène-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 quant. (m/z)	Ions de conf. (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
Acénaphthylène	208-96-8	I2, S2	152,1	151,1	5,46
Acénaphtène	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

Étalons de dosage	CAS n°	Groupe	Ions de quant. (m/z)	Ions de conf. (m/z)	Temps de rétention approx. (min.)
7,12-Diméthylbenzo(a)anthracène	57-97-6	I6, S5	256,1	241,1	10,37
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 les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour 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 (verrerie, pinces, laine de verre, Na_2SO_4 , etc.) doit préalablement être décontaminé avec le ou les solvants appropriés.

7.1.1. Décontamination des mousses pour air ambiant (PUF) et de la résine pour les rejets à l'atmosphère

- La décontamination des mousses et de la résine se fait avec le système d'extraction accéléré de solvant (ASE). Voir le document de référence s'y rattachant.
- Lorsque le cycle d'extraction est complet, retirer les mousses délicatement et les faire sécher sous la hotte, dans des béciers 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.
- Pour la résine, lorsque le cycle du ASE est complété, retirer la résine et la conserver dans un pot en verre ambré préalablement décontaminé au congélateur.

7.1.2. Décontamination des filtres de téflon pour air ambiant

- Décontaminer les filtres de téflon 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 et conserver au dessiccateur.

7.2. EXTRACTION DES HAP

7.2.1. Échantillons solides

- 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. Éviter les particules supérieures à 5 mm.
- 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. Attendre 5 minutes avant d'ajouter l'eau afin de laisser refroidir les échantillons.
- Ajouter 25 ml d'eau, puis centrifuger à environ 1600 tr/min durant 2 minutes.
- Prendre une aliquote de 0,5 ml de la portion organique et poursuivre avec la purification telle que décrite en 7.3.

7.2.2. Échantillons liquides

- Introduire un volume connu d'échantillon homogénéisé, de préférence 800 ml, dans une bouteille ambrée de 1 litre.
- Dans un vial contenant environ 0.5 ml d'acétone, ajouter 50 µl de la solution combinée d'étalon de recouvrement de 10 ng/µl. Mélanger et ajouter quantitativement à l'échantillon en rinçant 2 fois avec une petite quantité d'acétone.
- Ajouter 100 ml de dichlorométhane à la bouteille contenant l'échantillon.
- Agiter les bouteilles légèrement et laisser échapper la surpression. 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 contenu du 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 et dont la pression est ajustée selon le type de solvant utilisé.
- Si l'échantillon n'a pas besoin de purification, passer l'étape 7.3.3.
- Si l'échantillon doit être purifié, effectuer le changement de solvant en ajoutant 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.

7.2.3. Échantillons liquides organiques

- Peser précisément environ 1 g d'échantillon dans un ballon ou un tube pré-jaugé à 10 ml avec hexane. Ajouter 100 µl de la solution d'étalons de recouvrement à 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 7.3.

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 rapporter aux différentes natures de la composition du train. Si la résine doit être extraite, suivre la procédure d'extraction par solvant accéléré (ASE).
- Ajouter de façon uniforme, et directement sur la résine, 100 µl de la solution d'étalons de recouvrement à 10 ng/µl.
- Lorsque le cycle d'extraction est complet, évaporer l'extrait 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 26 °C et dont la pression est ajustée selon le type de solvant utilisé.
- 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.

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 afin d'évaluer le poids des particules si ce dernier est requis.
- Déterminer le débit moyen par la lecture de la charte si disponible ou utiliser le volume fournit. Enregistrer les résultats 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 la cellule d'extracteur ASE en se référant au document interne.

- Ajouter de façon uniforme et directement sur une des deux mousses 100 µl de la solution d'étalons de recouvrement à 10 ng/µl.
- Lorsque le cycle d'extraction est complet, évaporer l'extrait 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 26 °C et dont la pression est ajustée selon le type de solvant utilisé.
- 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.

7.3. PURIFICATION DES EXTRAITS

7.3.1. Préparation de la colonne de purification

- Si nécessaire, enlever le coton qui se trouve à l'embouchure d'une pipette sérologique en verre de 10 ml. Cette pipette devient la colonne de purification.
- Insérer de la laine de verre et la faire descendre jusqu'au bas de la pipette, sans trop la compacter.
- Placer un récipient sous la pipette pour récolter les solvants.
- Sous hotte, mesurer approximativement 3 g de gel de silice (à l'aide de la cuillère prévue à cet effet) et verser dans un bécher. Y ajouter juste assez de DCM pour le mouiller.
- Transférer quantitativement le contenu du bécher dans la colonne de purification en rinçant le fond avec des petites quantités de DCM.
- Laisser écouler le DCM jusqu'à ce que son niveau rejoigne celui du gel de silice.
- Ajouter l'équivalent d'environ 1 ml de Na₂SO₄ et ajouter environ 4 ml de DCM.
- Attendre que le DCM cesse de s'écouler de la colonne.
- Conditionner la colonne avec 18 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.
- Déposer la solution à purifier sur la colonne en plaçant la pipette le plus près possible de la surface de packaging de la colonne.
- Rincer le ballon ou le vial 2 fois avec environ 1 ml d'hexane du cylindre gradué et transférer sur la colonne de purification.

- Faire 2 autres rinçages de la même façon qu’au point précédent et laisser s’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 et laisser s’écouler 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 tube conique de 15 ml préalablement calibré avec de l’isooctane au volume désiré sous la colonne et le nommer **Fraction 2**.
- Mesurer **14 ml de DCM** 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. Préparation finale pour analyse au GC-MS

7.3.3.1 Échantillons de matières solides et de matières liquides aqueuses

- Ajouter 250 µl d’isooctane à la fraction de purification et concentrer l’extrait sous un jet d’azote 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.

7.3.3.2 Échantillons résidus organiques, de filtre et de mousses (air ambiant) et résine (rejet à l’atmosphère)

- Ajouter 500 µl d’isooctane à la fraction de purification et concentrer l’extrait sous un jet d’azote 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.

7.4. DOSAGE

7.4.1. Conditions d’utilisation des instruments

Conditions d’utilisation du chromatographe en phase gazeuse

Mode d’injection	« pulse splitless »
Liner	De type <i>Ultra Inert, splitless, single taper, glass wool</i>
Température de l’injecteur	300 °C
Pression du pulse	53 psi jusqu’à 0,9 min
Volume d’injection	1 µl

Colonne	Colonne de type DB-EUPAH de 30 m × 0,25 mm DI avec une phase stationnaire de 0,25 µm
Débit	Constant à environ 1,4 ml/min ou 47,9 cm/s
Programmation de température	<u>Initiale :</u> 80 °C durant 1 minute <u>1^{er} palier de programmation :</u> Taux : 35 °C/min Final : 320 °C pour 0 minutes <u>2^e palier de programmation :</u> Taux : 3 °C/min Final : 335 °C pour 10 minutes

Conditions du spectromètre de masse

Mode d'ionisation	impact électronique
Type de source	EI source
Mode d'acquisition	Ions sélectifs
Température de la ligne de transfert	300 °C
Température de la source	340 °C
Température du quadripôle	150 °C (pour instruments Agilent)

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 vérifiées et ajustées 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 de départ ou lors de changements majeurs

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. Un minimum de quatre points est nécessaire. Les courbes sont faites lors de l'implantation de la méthode d'analyse, lors de tout changement chromatographique de nature à changer ces courbes d'étalonnage ou lorsque les étalons de vérification ne répondent plus aux critères d'acceptabilité.

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. Lorsque les étalons des niveaux vérifiés ne répondent pas aux critères d'acceptabilité, refaire une nouvelle courbe d'étalonnage.

La valeur de la concentration de l'étalon injecté entre chaque série d'échantillons doit se situer à $\pm 25 \%$ 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)pyrene.

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

La courbe d'étalonnage pour le benzo(a)pyrene est la même que celle des HAP. Un étalon à 0,005 ng/ μ l est injecté lors de la séquence pour vérifier que la LDM de 0,003 μ g/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/ μ l
- 3- Étalon de 0,5 ng/ μ l
- 4- Étalon de 0,01 ng/ μ l
- 5- Étalon de 0,02 ng/ μ l
- 6- Étalon de 0,05 ng/ μ l
- 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/ μ l
- 11- Série d'échantillons (entre 1 et 8)
- 12- Étalon de 5 ng/ μ l

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES HAP

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 la valeur attendue 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 (ng/μl);
- V : volume final de l'extrait analysé (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

Pour les échantillons liquides aqueux, les résultats sont exprimés en μg/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 (μg/l);
- A : concentration des HAP contenus dans l'extrait injecté (ng/μl);
- 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 :

Courbe d'étalonnage	L'écart type relatif (RSD) $\pm 15\%$ si facteur de réponse $R^2 \geq 0,990$ si régression linéaire
Étalon de vérification HAP	$\pm 25\%$ pour 85 % des HAP
Étalon de vérification BAP	$\pm 20\%$
Blanc de méthode	\leq LQM, sinon il est soustrait
Étalons de recouvrement	20 à 130 %
Duplicata	$\pm 30\%$ pour 70 % des HAP (si > 10 LDM)
Matériaux de référence	Graphiques de contrôle ($\pm 3 \sigma$)