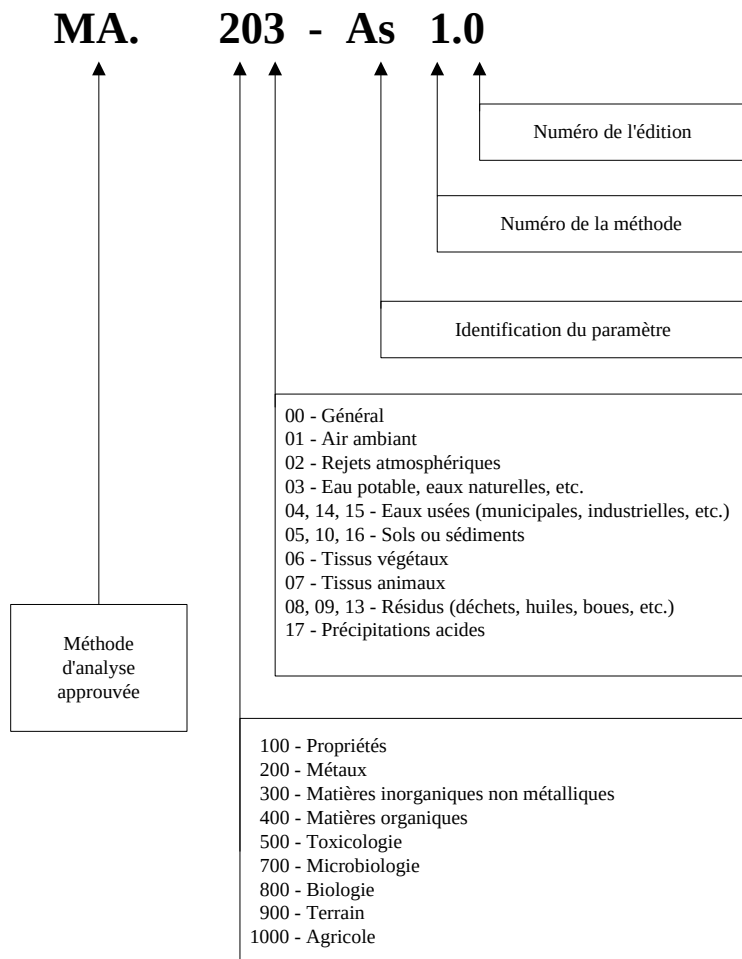


MA. 403 - HPA 4.1
Édition : 2003-02-20
Révision : 2006-12-18 (2)

Méthode d'analyse

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

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques, extraction au dichlorométhane : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 403 – HPA 4.1, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 23 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. FIABILITÉ	6
3.1 Interférence	6
3.2 Limite de détection	7
3.3 Limite de quantification	8
3.4 Sensibilité	8
3.5 Fidélité	9
3.6 Justesse	11
3.7 Récupération	11
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	12
5. APPAREILLAGE	12
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	13
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	18
7.1 Extraction et purification	18
7.2 Dosage	20
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	22
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	23
10. BIBLIOGRAPHIE	23

INTRODUCTION

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques constitués de deux ou de plusieurs noyaux benzéniques et dont les deux noyaux benzéniques adjacents se partagent au moins deux atomes de carbone. Des hétérocycles et des hydrocarbures alicycliques peuvent également être présents. En général, les HAP se divisent en deux groupes : les HAP à faible poids moléculaire (2 et 3 noyaux benzéniques) et les HAP 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. Cependant, quelques membres de la famille des HAP ont la propriété de se volatiliser ou de sublimer à la température de la pièce.

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. Il existe peu de doute, dans la documentation pertinente, en ce qui concerne le pouvoir cancérigène de certains HAP chez l'humain.

Le règlement sur la qualité de l'eau potable stipule que l'eau potable ne doit pas contenir plus de 0,01 µg/l de benzo(a)pyrène.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des HAP dans l'eau potable, les eaux souterraines et les eaux de surface.

Le domaine d'application pour chacun des HAP est inscrit dans le tableau qui suit.

Paramètres	Limite inférieure (LDP)* (µg/l)	Limite supérieure (µg/l)
Naphthalène	0,005	1,0
Acénaphthylène	0,002	1,0
Acénaphthène	0,002	1,0
Fluorène	0,004	1,0
Phénanthrène	0,002	1,0
Anthracène	0,003	1,0
Fluoranthène	0,002	1,0
Pyrène	0,002	1,0
Benzo(c)phénanthrène	0,002	1,0
Benzo(a)anthracène	0,002	1,0
Chrysène	0,003	1,0
Benzo(b)fluoranthène	0,004	1,0
Benzo(k)fluoranthène	0,004	1,0
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	0,007	1,0
Benzo(e)pyrène	0,004	1,0

* La LDP est la limite de détection pratique, soit celle qui est transmise avec les résultats.

Paramètres	Limite inférieure (LDP)* (µg/l)	Limite supérieure (µg/l)
Benzo(a)pyrène	0,004	1,0
Pérylène	0,004	1,0
3-Méthylcholanthrène	0,004	1,0
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,004	1,0
Dibenzo(a,h)anthracène	0,004	1,0
Benzo(g,h,i)peryène	0,002	1,0
Dibenzo(a,l)pyrène	0,01	1,0
Dibenzo(a,e)pyrène	0,01	1,0
Dibenzo(a,i)pyrène	0,01	1,0
Dibenzo(a,h)pyrène	0,01	1,0

Des échantillons plus concentrés peuvent aussi être dosés par dilution appropriée des extraits.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

L'échantillon est extrait avec du dichlorométhane selon la technique d'extraction liquide-liquide. L'extrait est concentré à faible volume sous jet d'argon; le volume final désiré est ajusté avec de l'acétate d'éthyle.

Les HAP sont séparés par une colonne de chromatographie en phase gazeuse. L'utilisation d'un spectromètre de masse comme détecteur permet l'identification et la confirmation des HAP. La concentration de chaque HAP contenue dans l'échantillon est calculée en comparant la surface des pics de l'échantillon avec celle de la solution étalon.

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 ».

3.1 INTERFÉRENCE

Plusieurs substances peuvent causer des interférences. La procédure de purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer. Cependant, pour certains types d'échantillons, une dilution de l'extrait sera nécessaire afin d'être en mesure de doser adéquatement les HAP.

3.2 LIMITE DE DÉTECTION

Les limites de détection pour les HAP sont inscrites dans le tableau qui suit.

Paramètres	Limite de détection (LDM*) (µg/l)	Limite de détection (LDP**) (µg/l)
Naphthalène	0,005	0,005
Acénaphthylène	0,001	0,002
Acénaphthène	0,001	0,002
Fluorène	0,004	0,004
Phénanthrène	0,002	0,002
Anthracène	0,003	0,003
Fluoranthène	0,002	0,002
Pyrène	0,002	0,002
Benzo(c)phénanthrène	0,002	0,002
Benzo(a)anthracène	0,002	0,002
Chrysène	0,003	0,003
Benzo(b)fluoranthène	0,003	0,004
Benzo(k)fluoranthène	0,003	0,004
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	0,007	0,007
Benzo(e)pyrène	0,002	0,004
Benzo(a)pyrène	0,001	0,004
Pérylène	0,002	0,004
3-Méthylcholanthrène	0,004	0,004
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,002	0,004
Dibenzo(a,h)anthracène	0,001	0,004
Benzo(g,h,i)peryène	0,002	0,002
Dibenzo(a,l)pyrène	0,001	0,01
Dibenzo(a,e)pyrène	0,002	0,01
Dibenzo(a,i)pyrène	0,003	0,01
Dibenzo(a,h)pyrène	0,004	0,01

* La LDM est la valeur obtenue lors du traitement statistique tel que décrit dans le document DR-12-VMC.

** La LDP est la limite de détection pratique, soit celle qui est transmise avec les résultats.

3.3 LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification pour les HAP sont inscrites dans le tableau qui suit.

Paramètres	Limite de quantification (LQM) (µg/l)
Naphthalène	0,02
Acénaphthylène	0,005
Acénaphthène	0,003
Fluorène	0,01
Phénanthrène	0,006
Anthracène	0,01
Fluoranthène	0,007
Pyrène	0,007
Benzo(c)phénanthrène	0,008
Benzo(a)anthracène	0,005
Chrysène	0,01
Benzo(b)fluoranthène	0,01
Benzo(k)fluoranthène	0,009
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	0,02
Benzo(e)pyrène	0,006
Benzo(a)pyrène	0,003
Pérylène	0,006
3-Méthylcholanthrène	0,01
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,007
Dibenzo(a,h)anthracène	0,004
Benzo(g,h,i)peryène	0,006
Dibenzo(a,l)pyrène	0,005
Dibenzo(a,e)pyrène	0,005
Dibenzo(a,i)pyrène	0,01
Dibenzo(a,h)pyrène	0,01

3.4 SENSIBILITÉ

La sensibilité est calculée à partir de la moyenne d'injection de solutions étalons à des concentrations de 500, 1 000 et 2 000 µg/l pour les composés d'intérêt.

Paramètres	Sensibilité (surface/conc. (µg/l))
Naphthalène	2 228
Acénaphthylène	2 059
Acénaphthène	1 316
Fluorène	1 411
Phénanthrène	1 937
Anthracène	1 812
Fluoranthène	1 874
Pyrène	1 994
Benzo(c)phénanthrène	1 084

Paramètres	Sensibilité (surface/conc. (µg/l))
Benzo(a)anthracène	1 449
Chrysène	1 583
Benzo(b)fluoranthène	1 235
Benzo(k)fluoranthène	1 711
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	640
Benzo(e)pyrène	1 296
Benzo(a)pyrène	1 340
Pérylène	1 625
3-Méthylcholanthène	488
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	146
Dibenzo(a,h)anthracène	621
Benzo(g,h,i)peryène	1 242
Dibenzo(a,l)pyrène	1 131
Dibenzo(a,e)pyrène	1 185
Dibenzo(a,i)pyrène	979
Dibenzo(a,h)pyrène	1 292

3.5 FIDÉLITÉ

3.5.1 Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) est inscrite dans le tableau qui suit.

Paramètres	Valeur moyenne (µg/l)	Réplicabilité (µg/l)
Naphthalène	0,012	± 0,001
Acénaphthylène	0,0095	± 0,0003
Acénaphthène	0,0101	± 0,0002
Fluorène	0,0201	± 0,0009
Phénanthrène	0,0098	± 0,0004
Anthracène	0,0087	± 0,0007
Fluoranthène	0,0112	± 0,0005
Pyrène	0,0107	± 0,0005
Benzo(c)phénanthrène	0,0100	± 0,0006
Benzo(a)anthracène	0,0111	± 0,0004
Chrysène	0,0199	± 0,0008
Benzo(b)fluoranthène	0,0192	± 0,0008
Benzo(k)fluoranthène	0,0182	± 0,0006
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	0,0352	± 0,0016
Benzo(e)pyrène	0,0110	± 0,0005
Benzo(a)pyrène	0,0102	± 0,0003
Pérylène	0,0093	± 0,0005
3-Méthylcholanthène	0,017	± 0,001
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,0164	± 0,0006
Dibenzo(a,h)anthracène	0,0078	± 0,0003
Benzo(g,h,i)peryène	0,0102	± 0,0005

Paramètres	Valeur moyenne (µg/l)	Réplicabilité (µg/l)
Dibenzo(a,l)pyrène	0,0087	± 0,0004
Dibenzo(a,e)pyrène	0,0067	± 0,0004
Dibenzo(a,i)pyrène	0,0103	± 0,0007
Dibenzo(a,h)pyrène	0,015	± 0,001

3.5.2 Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures (n = 10) est inscrite dans le tableau qui suit.

Paramètres	Valeur moyenne (µg/l)	Répétabilité (µg/l)
Naphthalène	0,94	± 0,02
Acénaphthylène	0,95	± 0,04
Acénaphthène	0,93	± 0,02
Fluorène	0,91	± 0,03
Phénanthrène	0,94	± 0,04
Anthracène	0,94	± 0,03
Fluoranthène	0,93	± 0,02
Pyrène	0,92	± 0,03
Benzo(c)phénanthrène	0,89	± 0,04
Benzo(a)anthracène	0,90	± 0,04
Chrysène	0,93	± 0,02
Benzo(b)fluoranthène	0,94	± 0,05
Benzo(k)fluoranthène	0,95	± 0,02
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	0,87	± 0,05
Benzo(e)pyrène	0,95	± 0,02
Benzo(a)pyrène	0,95	± 0,02
Pérylène	0,94	± 0,03
3-Méthylcholanthrène	0,93	± 0,07
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,97	± 0,06
Dibenzo(a,h)anthracène	0,95	± 0,03
Benzo(g,h,i)peryène	0,96	± 0,05
Dibenzo(a,l)pyrène	0,96	± 0,04
Dibenzo(a,e)pyrène	0,99	± 0,04
Dibenzo(a,i)pyrène	0,96	± 0,05
Dibenzo(a,h)pyrène	0,90	± 0,06

3.5.3 Reproductibilité

Aucune donnée statistique n'est disponible.

3.6 JUSTESSE

Lors d'essais (n = 10), la justesse est inscrite dans le tableau qui suit.

Paramètres	Valeur attendue (µg/l)	Valeur obtenue (µg/l)	Justesse (%)
Naphthalène	0,2	0,182	91
Acénaphthylène	0,2	0,179	90
Acénaphthène	0,2	0,199	99
Fluorène	0,2	0,149	75
Phénanthrène	0,2	0,198	99
Anthracène	0,2	0,175	87
Fluoranthène	0,2	0,205	98
Pyrène	0,2	0,203	99
Benzo(c)phénanthrène	1,0	0,892	89
Benzo(a)anthracène	0,2	0,208	96
Chrysène	0,2	0,185	93
Benzo(b)fluoranthène	0,2	0,202	99
Benzo(k)fluoranthène	0,2	0,190	95
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	0,5	0,350	70
Benzo(e)pyrène	0,5	0,466	93
Benzo(a)pyrène	0,2	0,164	82
Pérylène	1,0	0,770	77
3-Méthylcholanthrène	1,0	0,728	73
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	0,2	0,184	92
Dibenzo(a,h)anthracène	0,2	0,159	80
Benzo(g,h,i)peryène	0,2	0,199	99
Dibenzo(a,l)pyrène	1,0	0,936	94
Dibenzo(a,e)pyrène	0,5	0,449	90
Dibenzo(a,i)pyrène	1,0	0,933	93
Dibenzo(a,h)pyrène	1,0	0,571	57

3.7 RÉCUPÉRATION

Lors d'essais (n = 3), le taux de récupération des HAP par cette procédure d'extraction est inscrit dans le tableau qui suit.

Paramètres	Valeur ajoutée (µg/l)	Pourcentage de récupération (%)
Naphthalène	200	96
Acénaphthylène	200	90
Acénaphthène	200	91
Fluorène	200	90
Phénanthrène	200	93
Anthracène	200	80
Fluoranthène	200	90
Pyrène	200	90

Paramètres	Valeur ajoutée (µg/l)	Pourcentage de récupération (%)
Benzo(c)phénanthrène	200	81
Benzo(a)anthracène	200	80
Chrysène	200	86
Benzo(b)fluoranthène	200	97
Benzo(k)fluoranthène	200	89
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	200	94
Benzo(e)pyrène	200	92
Benzo(a)pyrène	200	89
Pérylène	200	88
3-Méthylcholanthrène	200	81
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	200	92
Dibenzo(a,h)anthracène	200	81
Benzo(g,h,i)peryène	200	90
Dibenzo(a,l)pyrène	200	71
Dibenzo(a,e)pyrène	200	56
Dibenzo(a,i)pyrène	200	70
Dibenzo(a,h)pyrène	200	64

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre de 1 litre ambré ou recouvert de papier d'aluminium, exempt de contaminants, contenant 5 ml de H₂SO₄ 10 N. Placer une feuille d'aluminium sur le goulot afin d'empêcher tout contact entre l'échantillon et le bouchon de plastique. Conserver à l'obscurité à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 7 jours.

Le pH est vérifié lors de la réception de l'échantillon. S'il n'est pas à ≤ 2 , un ajustement sera fait avec du H₂SO₄ 10 N.

5. APPAREILLAGE

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

5.1. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS) comprenant :

5.1.1. Chromatographe en phase gazeuse de marque Hewlett Packard, modèle 5890 série II

5.1.2. Spectromètre de masse de marque Hewlett Packard, modèle 5971 ou 5972

5.1.3. Contrôleur de marque Hewlett Packard, modèle 7673

5.1.4. Échantillonneur de marque Hewlett Packard, modèle 7673

- 5.1.5. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 30 m $\times$ 0,25 mm Di, de type DB-5 MS, dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 μ m
- 5.1.6. Station de travail servant au contrôle des instruments et au traitement des données
- 5.2. Colonne de type silice (Si) 0,5 gramme
- 5.3. Évaporateur rotatif sous vide
- 5.4. Système d'évaporation sous jet d'argon
- 5.5. Microbalance dont la sensibilité est de 0,01 mg

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

L'eau purifiée est de l'eau déminéralisée traitée sur charbon de bois activé.

- 6.1. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Dichlorométhane, CH_2Cl_2 (CAS n° 75-09-2)
- 6.3. Toluène, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}_3$ (CAS n° 108-88-3)
- 6.4. Acétate d'éthyle, $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ (CAS n° 141-78-6)
- 6.5. Sulfate de sodium Na_2SO_4 (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le sulfate de sodium en le chauffant à 650-700 °C pendant une nuit. Laisser refroidir à la température de la pièce et conserver dans un contenant de verre fermé.

- 6.6. Benzo(e)pyrène (CAS n° 192-97-2)
- 6.7. 7,12-Diméthylbenzo(a)anthracène (CAS n° 57-97-6)
- 6.8. Pérylène (CAS n° 198-55-0)
- 6.9. 3-Méthylcholanthrène (CAS n° 56-49-5)
- 6.10. Dibenzo(a,e)pyrène (CAS n° 192-65-4)
- 6.11. Benzo(c)phénanthrène (n° CAS non disponible)
- 6.12. Dibenzo(a,l)pyrène (CAS n° 191-30-0)
- 6.13. Dibenzo(a,i)pyrène (CAS n° 189-55-9)

- 6.14. Dibenzo(a,h)pyrène (CAS n° 189-64-0)
- 6.15. Dibenzo(a,i)pyrène-d₁₄ (CAS n° 189-55-9)
- 6.16. Fluorène-d₁₀ (CAS n° 86-73-7)
- 6.17. 2,2',3,3',4,4',5,6,6' nonachlorobiphényle, IUPAC 207 (CAS n° 52663-79-3)
- 6.18. Solution saturée de sulfate de sodium

Dans un ballon de 1 litre contenant environ 600 ml d'eau purifiée, dissoudre 300 g de Na₂SO₄ préalablement traité au four une nuit à 700 °C. Jauger à 1 litre avec de l'eau purifiée.

- 6.19. Solution étalon de HAP (Supelprime HC PAH mix 16 n° 4-8905)

HAP	Concentration (mg/l)
Naphthalène (CAS n° 91-20-3)	2 000
Acénaphthylène (CAS n° 208-96-8)	2 000
Fluorène (CAS n° 86-73-7)	2 000
Acénaphthène (CAS n° 83-32-9)	2 000
Phénanthrène (CAS n° 85-01-8)	2 000
Anthracène (CAS n° 191-26-4)	2 000
Fluoranthène (CAS n° 206-44-0)	2 000
Pyrène (CAS n° 129-00-0)	2 000
Benzo(a)anthracène (CAS n° 56-55-3)	2 000
Chrysène (CAS n° 218-01-9)	2 000
Benzo(b)fluoranthène (CAS n° 205-99-2)	2 000
Benzo(k)fluoranthène (CAS n° 207-08-9)	2 000
Benzo(a)pyrène (CAS n° 50-32-8)	2 000
Dibenzo(a,h)anthracène (CAS n° 53-70-3)	2 000
Indéno(1,2,3-cd)pyrène (CAS n° 193-39-5)	2 000
Benzo(g,h,i)pérylène (CAS n° 191-24-2)	2 000

Faire une solution de 200 mg/l en prenant 1 ml de cette solution et jauger à 10 ml avec du toluène.

- 6.20. Solution étalon de HAP deutérés n° 1 (Supelco n° 4-8902)

HAP	Concentration (mg/l)
Naphthalène-d ₈ (CAS n° 1146-65-2)	2 000
Acénaphthène-d ₁₀ (CAS n° 15067-26-2)	2 000
Phénanthrène-d ₁₀ (CAS n° 1517-22-2)	2 000
Chrysène-d ₁₂ (CAS n° 1719-03-5)	2 000
Pérylène-d ₁₂ (CAS n° 1520-96-3)	2 000

Faire une solution de 160 mg/l en prenant 2 ml de cette solution et compléter à 25 ml avec de l'acétate d'éthyle.

6.21. Solution d'acide sulfurique 10 N commerciale

6.22. Solution étalon de 2,2',3,3',4,4',5,6,6' nonachlorobiphényle de 100 mg/l (étalon d'injection)

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0100 g de 2,2',3,3',4,4',5,6,6' nonachlorobiphényle dans environ 30 ml d'acétate d'éthyle. Compléter à 100 ml avec de l'acétate d'éthyle.

6.23. Solution étalon de pérylène de 200 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0020 g de pérylène dans environ 5 ml de toluène. Compléter à 10 ml avec du toluène.

6.24. Solution étalon de 7,12-diméthylbenzo(a)anthracène de 200 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0020 g de 7,12-diméthylbenzo(a)anthracène dans environ 5 ml de toluène. Compléter à 10 ml avec du toluène.

6.25. Solution étalon de benzo(e)pyrène de 200 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0020 g de benzo(e)pyrène dans environ 5 ml de toluène. Compléter à 10 ml avec du toluène.

6.26. Solution étalon de 3-méthylcholanthrène de 200 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0020 g de 3-méthylcholanthrène dans environ 5 ml de toluène. Compléter à 10 ml avec du toluène.

6.27. Solution étalon de benzo(c)phénanthrène de 200 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0020 g de benzo(c)phénanthrène dans environ 5 ml de toluène. Compléter à 10 ml avec du toluène.

6.28. Solution étalon de dibenzo(a,l)pyrène de 200 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0020 g de dibenzo (a,l) pyrène dans environ 5 ml de toluène. Compléter à 10 ml avec du toluène.

6.29. Solution étalon de dibenzo(a,e)pyrène de 200 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0020 g de dibenzo(a,e)pyrène dans environ 5 ml de toluène. Compléter à 10 ml avec du toluène.

6.30. Solution étalon de dibenzo(a,i)pyrène de 200 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0020 g de dibenzo(a,i)pyrène dans environ 5 ml de toluène. Compléter à 10 ml avec du toluène.

6.31. Solution étalon de dibenzo(a,h)pyrène de 200 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0020 g de dibenzo(a,h)pyrène dans environ 5 ml de toluène. Compléter à 10 ml avec du toluène.

6.32. Solution étalon de dibenzo(a,i)pyrène-d₁₄ de 200 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0020 g de dibenzo(a,i)pyrène-d₁₄ dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter à 10 ml avec de l'acétate d'éthyle.

6.33. 6.33 Solution étalon de fluorène-d₁₀ de 200 mg/l

Utiliser une solution étalon commerciale ou la préparer comme suit : dissoudre 0,0020 g de fluorène-d₁₀ dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter à 10 ml avec de l'acétate d'éthyle.

6.34. Solution étalon combinée de HAP pour l'étalonnage

Effectuer les dilutions nécessaires dans l'acétate d'éthyle afin d'obtenir une solution aux concentrations suivantes :

Préparer cette solution pour chaque série d'analyse.

Solution étalon	Concentration finale (mg/l)
Naphthalène	2
Acénaphthylène	2
Fluorène	2
Acénaphthène	2
Phénanthrène	2
Anthracène	2
Fluoranthène	2
Pyrène	2
Benzo(a)anthracène	2
Chrysène	2
Benzo(b)fluoranthène	2
Benzo(k)fluoranthène	2
Benzo(a)pyrène	2
Dibenzo(a,h)anthracène	2
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	2
Benzo(g,h,i)pérylène	2
Benzo(e)pyrène	2
7,12-Diméthylbenzo(a)anthracène	2
Pérylène	2

Solution étalon	Concentration finale (mg/l)
Dibenzo(a,e)pyrène	2
Dibenzo(a,i)pyrène	2
Dibenzo(a,h)pyrène	2
3-Méthylcholanthrène	2
Naphthalène-d ₈	2
Acénaphthène-d ₁₀	2
Phénanthrène-d ₁₀	2
Chrysène-d ₁₂	2
Pérylène-d ₁₂	2
2,2',3,3',4,4',5,6,6' Nonachlorobiphényle	10
Dibenzo(a,i)pyrène-d ₁₄	4
Benzo(c)phénanthrène	2
Dibenzo(a,l)pyrène	2
Fluorène-d ₁₀	2

6.35. Solution étalon combinée de HAP pour l'ajout des HAP natifs (étalon ajout HAP)

Effectuer les dilutions nécessaires dans l'acétate d'éthyle afin d'obtenir une solution aux concentrations suivantes :

Solution étalon	Concentration finale (mg/l)
Naphthalène	10
Acénaphthylène	10
Fluorène	10
Acénaphthène	10
Phénanthrène	10
Anthracène	10
Fluoranthène	10
Pyrène	10
Benzo(a)anthracène	10
Chrysène	10
Benzo(b)fluoranthène	10
Benzo(k)fluoranthène	10
Benzo(a)pyrène	10
Dibenzo(a,h)anthracène	10
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	10
Benzo(g,h,i)peryène	10
Benzo(e)pyrène	10
7,12-Diméthylbenzo(a)anthracène	10
Pérylène	10
Dibenzo(a,e)pyrène	10
Dibenzo(a,i)pyrène	10
Dibenzo(a,h)pyrène	10
3-Méthylcholanthrène	10
Benzo(c)phénanthracène	10
Dibenzo(a,l)pyrène	10

6.36. Solution étalon combinée de HAP pour l'ajout des HAP deutérés (étalon d'extraction HAP deutérés)

Préparer une solution contenant les concentrations suivantes avec de l'acétate d'éthyle.

Solution étalon	Concentration finale (mg/l)
Naphthalène-d ₈	20
Acénaphthène-d ₁₀	20
Phénanthrène-d ₁₀	20
Chrysène-d ₁₂	20
Pérylène-d ₁₂	20
Dibenzo(a,i)pyrène-d ₁₄	40
Fluorène-d ₁₀	20

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 EXTRACTION ET PURIFICATION

NOTE - Protéger les échantillons de la lumière directe.

7.1.1 Préparation des échantillons et des contrôles

7.1.1.1 Échantillons de contrôle

Pour chaque série d'échantillons, préparer des échantillons de contrôle dans des ampoules de 2 litres en verre ou en téflon (fréquence d'insertion selon le document DR-12-SCA-01).

Méthode de préparation des blancs et des ajouts dosés.

Contrôle	Eau (ml)	H ₂ SO ₄ 10 N (cf. 6.21) (ml)	Solution Na ₂ SO ₄ saturée (cf. 6.18) (ml)	Étalon ajout HAP 10 mg/l (cf. 6.35) (µl)	Étalon d'extraction HAP deutérés 20 mg/l (cf. 6.36) (µl)
Blanc	1 000	5	30	-	20
Ajout	1 000	5	30	40	20

– Ajouter 100 ml de dichlorométhane.

- Passer ensuite à l'étape 7.1.2.

7.1.1.2 Échantillons

- Noter le niveau des échantillons sur la bouteille et mesurer le volume à la fin de l'analyse.
- Transférer l'échantillon au complet dans une ampoule à décantation de 2 litres en verre ou en téflon.
- Ajouter 20 µl de la solution étalon d'extraction HAP deutérés (cf. 6.36) (20 mg/l dans l'acétate d'éthyle).
- Ajouter environ 30 ml de la solution de Na₂SO₄ saturée (cf. 6.18).
- Rincer le contenant avec 100 ml de dichlorométhane et verser dans l'ampoule.

7.1.2 Extraction

- Agiter les ampoules pendant 2 minutes et laisser reposer jusqu'à la séparation des deux phases (centrifuger en cas de forte émulsion).
- Recueillir la phase organique dans un ballon à évaporation de 500 ml, surmonté d'un Büchner contenant du Na₂SO₄ (cf. 6.5).
- Répéter l'extraction deux autres fois avec des portions de 100 ml de dichlorométhane.
- Évaporer jusqu'à environ 1 ml dans un bain-marie à environ 35 °C à l'aide d'un évaporateur rotatif.
- Transférer l'extrait dans un tube de 15 ml jaugé à 0,2 ml. Rincer le ballon avec du dichlorométhane.
- Concentrer sous jet d'argon jusqu'à environ 0,5 ml dans un bain-marie, à environ 35 °C.
- Si l'extrait est coloré, il sera alors purifié sur gel de silice. Dans ce cas, poursuivre à l'étape 7.1.3. Sinon, suivre les étapes suivantes.
- Effectuer un transfert de solvant vers l'acétate d'éthyle.
- Concentrer sous jet d'argon dans un bain-marie jusqu'à environ 0,1 ml
- Ajouter 20 µl de la solution étalon d'injection 2,2',3,3',4,4'5,6,6' nonachlorobiphényle à 100 mg/l (cf. 6.22)
- Jauger à 0,2 ml avec de l'acétate d'éthyle.
- Transférer dans un vial ambre avec ou sans « insert ».

7.1.3 Purification (si nécessaire)

- Conditionner chaque colonne Si (0,5 g) à l'aide de deux portions successives de 2 ml de dichlorométhane.

NOTE - Ne pas laisser sécher l'absorbant avant l'étape suivante.

- Passer l'extrait à travers la colonne Si (0,5 g) et éluier avec deux portions successives de 1,5 ml de dichlorométhane. Recueillir l'éluat dans un tube à centrifugation en verre gradué de 5 ml (étalonné à 0,2 ml).
- Concentrer sous jet d'argon dans un bain-marie à environ 35 °C jusqu'à environ 0,1 ml
- Ajouter 20 µl de la solution étalon d'injection 2,2',3,3',4,4',5,6,6' nonachlorobiphényle à 100 mg/l (cf. 6.22) :
- Jauger à 0,2 ml avec de l'acétate d'éthyle.
- Transférer dans un vial ambre avec ou sans « insert ».

7.2 DOSAGE

- Analyser les solutions étalons et les extraits sur un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse.
- Les conditions chromatographiques et les paramètres d'acquisition sont les suivants :

Gaz porteur :

Hélium, 1 ml/minute

Injection :

Mode :	automatique, split-splitless (1 minute) avec pressure-pulse (35 lb/po ² ; 0,7 minute)
Volume :	1 µl
Température :	250 °C

Colonne chromatographique :

Type :	DB-5MS
Longueur :	30 m
Diamètre :	0,25 mm Di
Épaisseur de la phase stationnaire :	0,25 µm

Programmation de température :

Température initiale : 100 °C, pendant 1 minute
Rampe : 10 °C/minute
Température finale : 300 °C, pendant 16 minutes

Interface :

Température : 300 °C

Temps de rétention approximatif et masses enregistrées en mode ions sélectifs pour les HAP

HAP	Temps de rétention approximatif (minute)	Groupe	Masses enregistrées (m/z)		
			Tgt	Q1	Q2
Naphthalène-d ₈ *	3,94	1	136	-	-
Naphthalène	3,98	1	128	129	127
Acénaphthène-d ₁₀ *	7,60	2	164	-	-
Acénaphthylène	7,25	2	152	150	151
Acénaphthène	7,67	2	153	154	151
Fluorène-d ₁₀ *	8,76	3	174	176	-
Fluorène	8,83	3	166	165	164
Phénanthrène-d ₁₀ *	10,97	4	188	-	-
Phénanthrène	11,01	4	178	176	179
Anthracène	11,11	4	178	176	179
Chrysène-d ₁₂ *	17,20	6	240	-	-
Fluoranthène	13,80	5	202	200	203
Pyrène	14,31	5	202	200	203
Benzo(c)phénanthrène	16,70	6	228	226	229
Benzo(a)anthracène	17,16	6	228	226	229
Chrysène	17,26	6	228	226	229
2,2',3,3',4,4',5,6,6' Nonachlorobiphényle**	18,97	7	196	197	232
Pérylène-d ₁₂ *	20,31	9	264	-	-
Benzo(b)fluoranthène	19,55	8	252	250	253
Benzo(k)fluoranthène	19,60	8	252	250	253
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	19,63	8	241	239	256
Benzo(e)pyrène	20,09	9	252	250	253
Benzo(a)pyrène	20,18	9	252	250	253
Pérylène	20,36	9	252	250	253
3-Méthylcholanthrène	20,97	9	268	252	267

* : étalon d'extraction

** : étalon d'injection

HAP	Temps de rétention approximatif (minute)	Groupe	Masses enregistrées (m/z)		
			Tgt	Q1	Q2
Indéno(1,2,3-cd)pyrène	22,43	10	274	276	277
Dibenzo(a,h)anthracène	22,51	10	278	276	279
Benzo(g,h,i)pérylène	23,00	10	276	274	277
Dibenzo(a,i)pyrène-d ₁₄ *	28,03	11	316	-	-
Dibenzo(a,l)pyrène	26,39	11	302	300	303
Dibenzo(a,e)pyrène	27,66	11	302	300	303
Dibenzo(a,i)pyrène	28,17	11	302	303	300
Dibenzo(a,h)pyrène	28,44	11	302	303	300

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données. La concentration de chaque HAP contenu dans l'échantillon est corrigée par l'étalon d'extraction correspondant. Dans le tableau de la section 7.2, chaque étalon deutéré est utilisé pour corriger les HAP qui le suivent. La concentration de chaque HAP est calculée de la façon suivante :

$$A = E \times \frac{X}{Y} \times \frac{Y'}{X'}$$

où

- A : concentration de chaque HAP contenu dans la solution dosée (µg/l);
- E : concentration de chaque HAP contenu dans la solution étalon combinée pour l'étalonnage (µg/l);
- X : surface de chaque HAP de l'échantillon;
- Y : surface de l'étalon deutéré correspondant de l'échantillon;
- X' : surface de chaque HAP de la solution étalon;
- Y' : surface de l'étalon deutéré correspondant de la solution étalon.

Les résultats de chaque HAP sont exprimés en µg/l d'après l'équation suivante :

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

où

- C : concentration de chaque HAP contenu dans l'échantillon (µg/l);
- A : concentration de chaque HAP contenu dans la solution dosée (µg/l);
- V : volume initial de l'échantillon analysé (ml);
- v : volume final de l'échantillon analysé (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit.

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'intervalle de ± 2 écarts types calculé à partir de la moyenne de tous les résultats obtenus pour ces échantillons de contrôle, ou être à l'intérieur de l'intervalle, valeur moyenne ± 40 %.
Ajout dosé	Le résultat doit être égal à ± 25 % de la valeur attendue.
Blanc	Lorsqu'il y a un résultat positif d'un des HAP et jusqu'à concurrence de 10 fois la limite de détection, il sera soustrait du résultat des échantillons.
Solution étalon	Un écart de 25 % est accepté entre les valeurs de la nouvelle et de l'ancienne solution étalon.
Étalons d'extraction	La récupération doit se situer entre 30 et 130 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

CANADIAN COUNCIL OF RESOURCE AND ENVIRONMENT MINISTERS, Canadian Water Quality Guidelines, Ottawa, March 1987.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

McNEELY, R.N., V.P. NEIMANIS et L. DWYER, Références sur la qualité des eaux, Guide des paramètres de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Ottawa, 100 p., 1980.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL CANADA, Polycyclic Aromatic Hydro-carbons in the Aquatic Environment : Formation, Sources, Fate and Effects on Aquatic Biota, Associate Committee on Scientific Criteria for Environmental Quality, Ottawa, 1983.