

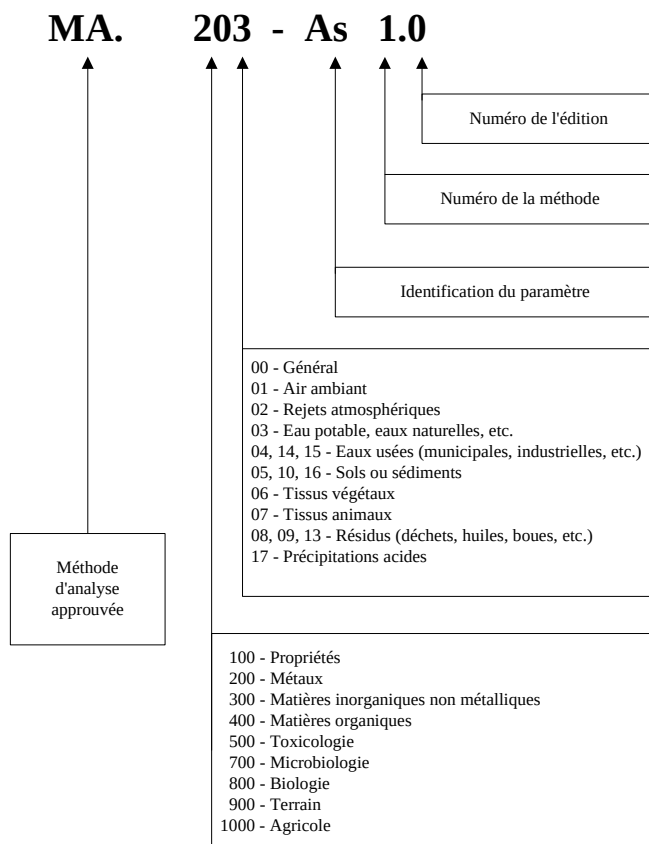
Méthode d'analyse



MA. 400 – HAP 1.1

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

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 : 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 des Parcs du Québec, 2011, 27 p.

Historique de la méthode

Cette méthode a d'abord été rédigée dans le contexte de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Cependant, elle peut aussi bien s'appliquer pour l'analyse de divers milieux environnementaux dont les matières liquides aqueuses (eaux en général, rejets liquides aqueux, etc.), les matières solides (sols, sédiments, etc.) ainsi que les rejets dans l'air (rejets dans l'atmosphère et dans l'air ambiant). Cette méthode a également été modifiée afin de satisfaire aux exigences associées au suivi des rejets liquides aqueux des alumineries. Elle remplace aussi la méthode MA 408 - HAP 1.0, élaborée pour le dosage de matrices visées par le *Règlement sur les matières dangereuses*.

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	11
7.1. Préparation du matériel	11
7.2. Extraction des HAP	12
7.3. Purification des extraits	20
8. DOSAGE	21
9. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	25
9.1. Critères d'identification des HAP	25
9.2. Calcul des résultats	25
10. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	26
11. BIBLIOGRAPHIE	27

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.

Il existe peu de doute dans la documentation pertinente en ce qui concerne le pouvoir cancérigène de certains HAP chez l'humain. Cependant, il y a peu de preuves épidémiologiques ou cliniques.

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 0,1 et 5,0 ng/µl de HAP.

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 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/alumine.

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.

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.

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 réfrigérateur à environ 4 °C. Cette précaution est de mise étant donné la photosensibilité de certains HAP.

Les échantillons doivent être conservés selon les recommandations décrites (en fonction de la matrice et du règlement) dans la section *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale* du site Internet du CEAEQ. Lorsqu'une matrice n'est couverte par aucun de ces cahiers, le CEAEQ peut donner l'information aux clients qui en font la demande.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un contrôleur de pression électronique et d'un injecteur « on column » 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-5MS (ou l'équivalent) 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 »)
- 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 »)

NOTE – Toute la verrerie est lavée selon le document de référence interne DR-09-04-COL-01, intitulé : « Instructions de lavage ».

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, 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, MgSO_4 (CAS n° 7487-88-9)

Traiter le MgSO_4 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)

- 6.4. Oxyde d'aluminium – activité 1 (70 à 230 Mesh) (CAS n° 1344-28-1)

- 6.5. Cartouches pour l'extracteur à plaque chauffante (de type « Soxhlet »)

Décontaminer les cartouches à l'extracteur à l'aide de dichlorométhane (cf. 6.7) pendant au moins quatre heures (une nuit de préférence).

- 6.6. Acétone, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (CAS n° 67-64-1)

- 6.7. Dichlorométhane, CH_2Cl_2 (CAS n° 75-09-2)

- 6.8. Isooctane, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (CAS n° 540-84-1)

- 6.9. Benzène, C_6H_6 (CAS n° 71-43-2)

- 6.10. Hexane, C_6H_{14} (CAS n° 110-54-3)

6.11. Solution d'étalons de recouvrement à 100 ng/µl (surrogates)

Une solution mère à environ 1mg/ ml de chacun des étalons de recouvrement est préparée selon le tableau suivant, puis un mélange de ces solutions est par la suite préparé dans l'isooctane afin d'obtenir une concentration d'environ précisément 100 ng/µl de chacun des étalons de recouvrement.

Étalons de recouvrement	CAS n°	Pesées (mg)	Solvants utilisés CH ₂ Cl ₂ -benzène 1 : 1 V/V (ml)	Conc. Initiale (mg/ ml)	Conc. finale (ng/µl) dans isooctane
Acénaphthène-D ₁₀	15067-26-2	25	25	1	100
Anthracène-D ₁₀	1719-06-8	25	25	1	100
Pyrène-D ₁₀	1718-52-1	25	25	1	100
Chrysène-D ₁₂	1719-03-5	25	25	1	100
Benzo(a)pyrène-D ₁₂	63466-71-7	25	25	1	100
Dibenzo(a,h)anthracène-D ₁₄	13250-98-1	25	25	1	100

6.12. Solution d'étalons volumétriques (standards internes) à 10 ng/µl

Une solution mère à environ 0,5 mg/ ml de chacun des étalons volumétriques est préparée selon le tableau suivant, puis un mélange de ces solutions est par la suite préparé dans l'isooctane afin d'obtenir une concentration d'environ précisément 10 ng/µl de chacun des étalons volumétriques.

Étalons volumétriques	CAS n°	Pesées (mg)	Solvants utilisés CH ₂ Cl ₂ - Benzène (1 : 1 V/V) (ml)	Conc. Initiale (mg/ ml)	Conc. finale (ng/µl) dans Isooctane
Naphtalène ₈	1146-65-2	12,5	25	0,5	10
Acénaphthylène-D ₈	93951-97-4	12,5	25	0,5	10
Phénanthrène-D ₁₀	1517-22-2	12,5	25	0,5	10
Fluoranthène-D ₁₀	93951-69-0	12,5	25	0,5	10
Benzo(a)anthracène-D ₁₂	1718-53-2	12,5	25	0,5	10
Benzo(e)pyrène-D ₁₂	205440-82-0	12,5	25	0,5	10
Benzo(g,h,i)pérylène-D ₁₂	93951-66-7	12,5	25	0,5	10

6.13. Solution mère des étalons de dosage à 500 (ou 250) ng/µl

Cette solution est soit obtenue à l'aide d'un mélange de HAP disponible commercialement ou à partir des produits en poudre. Les HAP obtenus par des mélanges commerciaux sont à environ précisément 500 ng/µl chacun alors que les HAP obtenus à partir de poudre sont à environ précisément 250 ng/µl chacun dans la solution finale. Le solvant de la solution mère est un mélange de dichlorométhane-benzène 1 : 1 V/V.

Étalons de dosage	CAS n°	Concentration (ng/µl)
Naphtalène	91-20-3	500
2-Méthylnaphtalène	91-57-6	500
1-Méthylnaphtalène	90-12-0	500
2-Chloronaphtalène	91-58-7	250
1-Chloronaphtalène	90-13-1	250
Acénaphtylène	208-96-8	500
1,3-Diméthylnaphtalène	575-41-7	500
Acénaphène	83-32-9	500
2,3,5-Triméthylnaphtalène	2245-38-7	500
Fluorène	86-73-7	500
Phénanthrène	85-01-8	500
Anthracène	120-12-7	500
Carbazole	86-74-8	500
Fluoranthène	206-44-0	500
Pyrène	129-00-0	500
2-méthyl fluoranthène	33543-31-6	500
Benzo(c)phénanthrène	195-19-7	500
Benzo(c)acridine	225-51-4	250
Benzo(a)anthracène	56-55-3	500
Chrysène	218-01-9	500
3-Méthyl chrysène	3351-31-3	250
2-Méthyl chrysène	3351-32-4	250
5-Méthyl chrysène	369-72-43	500
6-Méthyl chrysène	170-58-57	500
4-Méthyl chrysène	335-13-02	250
1-Nitropyrene	5522-43-0	250
Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	500
Benzo(j)fluoranthène	205-82-3	500
Benzo(k)fluoranthène	207-08-9	500
7,12-Diméthylbenzo(a)anthracène	57-97-6	500
Benzo(e)pyrène	192-97-2	500
Benzo(a)pyrène	50-32-8	500
Pérylène	198-55-0	500
3-Méthylcholanthrène	56-49-5	500
Dibenzo(a,h)acridine	226-36-8	500
Dibenzo(a,i)anthracène	224-41-9	250
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	193-39-5	500
Dibenzo(a,h)anthracène	53-70-3	500
Dibenzo(a,c)anthracène	215-58-7	250
7H-Dibenzo(c,g)carbazole	194-59-2	250
Benzo(g,h,i)pérylène	191-24-2	500
Anthanthrène	191-26-4	250
Dibenzo(a,l)pyrène	191-30-0	500
Dibenzo(a,e)fluoranthène	53-85-75-1	250
Coronène	19-10-71	500
Dibenzo(a,e)pyrène	19-26-54	500
Dibenzo(a,i)pyrène	189-55-9	500
Dibenzo(a,h)pyrène	189-64-0	500

6.14. Solutions pour l'étalonnage du GC/MS

Préparer cinq solutions à partir des solutions mères suivantes : solution étalon de recouvrement à 100 ng/μl, solution d'étalons volumétriques à 10 ng/μl et solution mère des étalons de dosage à 500 ng/μl. Le solvant utilisé est l'isooctane. La concentration indiquée pour les différents niveaux d'étalonnage est approximative et à titre indicatif. Chaque solution contient les étalons de dosage et les étalons de recouvrement aux concentrations indiquées ainsi que 2,0 ng/μl pour chacun des étalons volumétriques.

Étalons de dosage	Concentration (ng/μl)				
Naphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2-Méthylnaphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
1-Méthylnaphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2-Chloronaphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
1-Chloronaphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Acénaphtylène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
1,3-Diméthylnaphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Acénaphène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2,3,5-Triméthylnaphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Fluorène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Phénanthrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Anthracène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Carbazole	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Fluoranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2-Méthyl fluoranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(c)phénanthrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(c)acridine	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(a)anthracène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Chrysène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
3-Méthyl chrysène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2-Méthyl chrysène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
5-Méthyl chrysène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
6-Méthyl chrysène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
4-Méthyl chrysène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
1-Nitropyrene	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(b)fluoranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(j)fluoranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(k)fluoranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
7,12-Diméthylbenzo(a)anthracène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(e)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(a)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Pérylène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
3-Méthylcholanthrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,h)acridine	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,i)anthracène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,h)anthracène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,c)anthracène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
7H-Dibenzo(c,g)carbazole	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(g,h,i)peryène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0

Étalons de dosage	Concentration (ng/μl)				
Anthranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,l)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,e)fluoranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Coronène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,e)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,i)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,h)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0

Étalons de recouvrement	Concentration (ng/μl)				
Acénaphthène-D ₁₀	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Anthracène-D ₁₀	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Pyrène-D ₁₀	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Chrysène-D ₁₂	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(a)pyrène-D ₁₂	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,h)anthracène-D ₁₄	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0

Étalons volumétriques	Concentration (ng/μl)				
Naphtalène-D ₈	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Acénaphthylène-D ₈	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Phénanthrène-D ₁₀	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Fluoranthène-D ₁₀	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Benzo(a)anthracène-D ₁₂	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Benzo(e)pyrène-D ₁₂	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Benzo(g,h,i)pérylène-D ₁₂	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

6.15. Solution des étalons de récupération pour l'étalonnage du mélange oxyde d'aluminium/gel de silice (purification sur colonne)

Cette solution est préparée à partir de la solution mère des étalons de dosage (cf. 6.13). La concentration visée pour les HAP naturels est précisément d'environ 20 ng/μl par HAP.

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 l'extraction et la conservation des échantillons et les extraits de HAP est 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 (cf. 6.7) (2 mousses/extracteur).
- 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.
- 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.
- Conserver une mousse pour effectuer un test de vérification, qui consiste en une extraction à l'extracteur avec du dichlorométhane telle que décrite à la section 7.2.1.1. Prendre soin d'ajouter les étalons de recouvrement (cf. 6.11) sur cette mousse avant de faire la vérification.

NOTE – La mousse utilisée pour vérifier la procédure de décontamination des mousses est jointe aux autres mousses à l'étape d'extraction 7.1.1

7.1.2. Décontamination des filtres de téflon pour air ambiant

- Décontaminer les filtres de téflon (par exemple type EMFAB TX40HI20-ww) en rinçant trois fois à l'hexane les deux côtés du filtre. Mettre ensuite ceux-ci au four à 110 °C pour une nuit (minimum 8 heures). Mettre au dessiccateur et peser jusqu'à poids constant.
- Envelopper dans du papier d'aluminium neuf.

NOTE – Si des filtres de fibre de verre sont utilisés à la place des filtres de téflon, décontaminez-les selon la même procédure. Les filtres de verre peuvent être portés à une température plus élevée (environ 300 °C).

7.2. EXTRACTION DES HAP

Tous les extraits et les échantillons doivent être à l'abri de la lumière, soit par l'utilisation d'un contenant ambré ou l'ajout d'un papier d'aluminium.

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 MgSO_4 (cf. 6.2). 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 MgSO_4 et en tenir compte lors de la préparation du blanc de méthode.
- Transférer tout l'échantillon ainsi traité dans une cartouche prédécontaminée pour extracteur Soxhlet et ajouter 25 μl de la solution combinée d'étalon de recouvrement de 100 ng/ μl (cf. 6.11) sauf les échantillons assimilés aux matières dangereuses (RMD)¹ (voir note).

NOTE – Étant donné les nombreuses dilutions anticipées, il est inutile d'ajouter l'étalon de recouvrement dans les échantillons assimilés à des matières dangereuses.

- Ajouter 300 ml de dichlorométhane (cf. 6.7) 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.

7.2.1.2. Évaporation et transfert de solvant à la suite de l'extraction à l'extracteur à plaque chauffante de type « Soxhlet »

Si nécessaire, passer les extraits sur une colonnette de Na_2SO_4 (voir préparation de la colonnette à 6.1.1).

- Pour **les échantillons solides excluant les matières dangereuses** : 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 2 ml.
- Pour **les échantillons solides assimilés à des matières dangereuses (RMD)** : évaporer l'extrait du ballon à environ 75 ml, transférer dans un ballon jaugé de 100 ml et compléter au trait de jauge avec dichlorométhane. Prendre 1 ml (du ballon jaugé de 100 ml), ajouter 20 ml d'hexane et évaporer à environ 2 ml.
- Dans les deux cas : passer à la purification des extraits selon la procédure décrite en 7.3.

¹ RMD : Selon le Règlement sur les matières dangereuses.

7.2.2. Échantillons liquides

Échantillons liquides aqueux : se référer à l'édition courante de la méthode MA.400 –SPE-BPC/Clbz/HAP 1.0 pour l'extraction et la purification de ces échantillons.

La section 7.2.2.1 traite des échantillons aqueux exceptionnels pour lesquels la méthode MA. 400 – SPE-BPC/Clbz/HAP 1.0 ne serait pas applicable. Dans ces cas particuliers et très rares, le lecteur se référera à la section 7.2.2.1. Cette section est d'abord et avant tout rendue disponible à titre d'information.

7.2.2.1. Extractions à l'agitateur rotatif (Rollacell)

Pour les matières liquides aqueuses excluant les matières dangereuses :

- 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 25 µl de la solution combinée d'étalon de recouvrement de 100 ng/µl (cf. 6.11). 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.

Pour les matières liquides assimilées à des matières dangereuses (RMD) :

- Transférer 100 ml de l'échantillon bien homogénéisé dans une bouteille **ambrée** de 1 litre à goulot étroit.
- Ne pas ajouter d'étalon de recouvrement. (voir note à 7.2.1.1).
- Ajouter 40 ml de dichlorométhane (cf. 6.7) à la bouteille contenant l'échantillon.

Pour toutes les matières liquides (aqueuses et matières dangereuses) :

- 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 de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant une nuit.
- Transférer le liquide dans une ampoule à décantation de 250 ml ou 1 litre selon le cas et laisser décanter.

- Assécher la phase organique (phase inférieure) en la faisant passer à travers la colonnette de Na_2SO_4 (cf. 6.1.1) et récupérer dans un ballon à évaporation de 500 ml ou de 250 ml selon le cas.

7.2.2.2. Évaporation et transfert de solvant

Pour les échantillons liquides (aqueux) excluant ceux assimilés à des matières dangereuses (RMD) :

- Évaporer sous vide le ballon de 500 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 2 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).

- Concentrer l'extrait recueilli sous jet d'azote jusqu'à l'obtention d'un volume approximatif de 100 µl.
- Ajouter 100 µl de la solution d'étalon volumétrique à 10 ng/µl (cf. 6.12).
- Et compléter à 500 µl avec l'isooctane.
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.4.

Pour les échantillons (aqueux) assimilés à des matières dangereuses (RMD) :

- Évaporer l'extrait sous 100 ml, transférer dans un ballon de 100 ml et compléter au trait de jauge avec du dichlorométhane.
- Prendre 1 ml du ballon de 100 ml, ajouter 20 ml d'hexane et reprendre l'évaporation jusqu'à environ 2 ml.
- Poursuivre l'analyse par la purification de l'extrait telle que décrite en 7.3.

7.2.3. Matières liquides organiques assimilées aux matières dangereuses (RMD)

- Peser précisément environ 1 g d'échantillon dans une éprouvette de 30 ml jaugée à 10 ml (bouchon avec septum en téflon).
- Compléter au trait de jauge avec l'hexane (cf. 6.10).
- Procéder à la purification de l'extrait telle que décrite en 7.3.

7.2.4. HAP dans l'air

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

- Train d'échantillonnage, composés de 4 parties, soit la buse et la sonde, le filtre, la résine et le barboteur. (Utilisé pour les rejets à l'atmosphère (cheminées entre autres).)
- Trio formé de deux 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 chaque composante du train d'échantillonnage, préparer un témoin et le traiter de la même manière que les échantillons.

A) Traitement de la buse et de la sonde

- Placer un ballon à fond plat de 500 ml décontaminé au four à 110 °C pendant 1 heure.
- Mettre le ballon dans le dessiccateur pendant 4 heures.
- Peser précisément le ballon et y transférer l'échantillon en rinçant le contenant avec de l'acétone.
- Évaporer l'échantillon à sec à l'aide de l'évaporateur rotatif (la température du bain doit être ajustée entre 25 et 30 °C) et placer le ballon au dessiccateur pendant 4 heures.
- Peser le ballon afin de déterminer le poids des particules.
- Transférer quantitativement avec du dichlorométhane le résidu solide dans une cartouche d'extracteur de type « Soxhlet » prédécontaminée.
- Ajouter 25 µl de la solution combinée d'étalons de recouvrement de 100 ng/µl (cf. 6.11).
- Extraire à l'extracteur de type « Soxhlet » avec 300 ml de dichlorométhane.
- Recueillir l'extrait dans un ballon à évaporation de 500 ml

Évaporation et transfert de solvant :

- Évaporer sous vide l'extrait 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 et reprendre l'évaporation jusqu'à environ 2 ml.
- Poursuivre l'analyse par la purification de l'extrait telle que décrite en 7.3.

B) Traitement du filtre

- Placer le filtre prépesé au dessiccateur pendant environ 4 heures et le peser.
- Déterminer le poids des particules retenues sur le filtre en soustrayant le poids du filtre avant l'échantillonnage.
- Plier le filtre en trois, tout en gardant les particules vers l'intérieur.
- Ajouter 25 µl de la solution combinée d'étalons de recouvrement de 100 ng/l (cf. 6.11). Bien prendre soin d'ajouter lentement la solution afin d'éviter qu'elle ne passe au travers le filtre et n'ait pas le temps de se déposer sur celui-ci.
- Extraire à l'aide de l'extracteur de type « Soxhlet » avec 300 ml de dichlorométhane (cf. 6.7).
- Recueillir l'extrait dans un ballon à évaporation de 500 ml.

Évaporation et transfert de solvant :

- Évaporer sous vide l'extrait 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 reprendre l'évaporation jusqu'à 2 ml.
- Poursuivre l'analyse par la purification de l'extrait telle que décrite en 7.3.

C) Traitement de la résine

- Transférer la résine dans une cartouche d'extracteur de type « Soxhlet » prédécontaminée.
- Rincer le contenant de l'échantillon avec de l'acétone (cf. 6.6).
- Ajouter, sur la résine, 25 µl de la solution combinée d'étalons de recouvrement de 100 ng/µl (cf. 6.11).

IMPORTANT : Si la résine utilisée est du Tenax, ne pas utiliser le dichlorométhane mais plutôt l'hexane pour l'extraction car ce solvant est incompatible avec le Tenax. Lorsque la résine utilisée est le XAD-2, le solvant à utiliser est le dichlorométhane.

- Ajouter 300 ml de dichlorométhane dans un ballon à fond plat de 500 ml et effectuer le montage.
- Recueillir l'extrait dans un ballon à évaporation de 500 ml et si nécessaire faire passer l'extrait à travers une colonnette de Na₂SO₄ (cf. 6.1).

Évaporation et transfert du solvant :

- 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 26 °C.
- Ajouter 20 ml d'hexane dans le ballon et reprendre l'évaporation jusqu'à environ 2 ml.
- Poursuivre l'analyse selon la procédure décrite en 7.3.

D) Traitement du barboteur (phase aqueuse)

- Noter le volume de l'échantillon et le transférer dans une bouteille d'extracteur rotatif **si nécessaire**.
- Ajouter 25 µl de la solution combinée d'étalons de recouvrement de 100 ng/µl (cf. 6.11) dans une éprouvette qui contient environ 1 ml d'acétone (cf. 6.6). Mélanger le contenu de l'éprouvette.
- Ajouter quantitativement cette solution d'étalon de recouvrement à l'échantillon.
- Rincer l'éprouvette avec une petite quantité d'acétone, ajouter à l'échantillon et bien agiter la bouteille.
- Ajouter 100 ml de dichlorométhane dans la bouteille d'extraction et brasser légèrement afin d'enlever la surpression.
- Extraire à l'extracteur rotatif de type « Rollacell » pendant une nuit.
- Transvider dans une ampoule à décanter et laisser les phases se séparer.
- Récupérer la phase organique dans un ballon à fond plat de 500 ml en la séchant sur une colonnette de Na₂SO₄ (cf. 6.1.1).
- Extraire la phase aqueuse avec une autre portion de 100 ml de dichlorométhane (cf. 6.7) et recueillie dans le même ballon.

Évaporation et changement de solvant :

- Évaporer l'extrait sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à un volume d'environ 2 ml, dont la température ne dépasse pas 26 °C.
- Ajouter 20 ml d'hexane dans le ballon et reprendre l'évaporation jusqu'à un volume d'environ 2 ml.
- Poursuivre l'analyse selon la procédure décrite en 7.3.

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

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 à poids constant 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) dans le formulaire FO-09-01-COL-041 qui permet la détermination du volume échantillonné.

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** 25 µl de la solution d'étalons de recouvrement à 100 ng/µl (cf. 6.11).
- Ajouter 900 ml de dichlorométhane (cf. 6.7) et compléter le montage de l'appareil à reflux tout en évitant l'exposition à la lumière (rayons ultraviolets).
- 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.

Évaporation et changement de solvant :

- 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 2 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

- Préparer le mélange gel de silice (*cf.* 6.3)/oxyde d'aluminium (*cf.* 6.4) en mélangeant ces deux adsorbants dans des proportions 2 : 1 P/P, et faire tourner ce mélange sur l'agitateur rotatif de type « Rollacell » environ de 2 à 3 heures.
- Pour les utilisations subséquentes du même pot préparé préalablement, mélanger ces deux adsorbants en faisant tourner ce pot environ une heure à l'agitateur rotatif de type « Rollacell ».
- Placer une petite quantité de laine de verre (*cf.* 6.5) à la base d'une colonne de purification d'environ 40 cm de hauteur et 1 cm de diamètre.
- Ajouter environ 20 ml d'hexane dans la colonne de purification.
- Peser 10 g du mélange gel de silice/oxyde d'aluminium dans un bécher, ajouter un petit volume d'hexane pour mouiller le tout et couler ce mélange dans la colonne, bien tasser et rincer le bécher jusqu'à ce que tout le mélange soit entraîné.
- Ajouter l'équivalent de 1 cm Na_2SO_4 dans la colonne, laisser écouler l'hexane tout en évitant que le Na_2SO_4 ne vienne à sec.

7.3.2. Étalonnage du mélange gel de silice/oxyde d'aluminium

IMPORTANT – Le mélange des deux adsorbants doit être réétalonné tous les 3 mois ou lorsque l'un des lots des adsorbants est épuisé.

- Placer délicatement 50 μl de la solution des étalons de recouvrement des HAP À 20 $\text{ng}/\mu\text{l}$ (*cf.* 6.15) à la surface de la colonne de purification (*cf.* 7.3.1). Éluer tel que décrit à la section 7.3.3.1.
- La concentration attendue pour les HAP individuels est précisément d'environ 2 $\text{ng}/\mu\text{l}$.
- La récupération attendue pour les HAP doit se situer entre 80 et 120 % pour 90 % des composés.

7.3.3. Purification

Pour les matières liquides organiques :

- Placer 1 ml de la solution préparée en 7.2.3 (éprouvette jaugée de 10 ml) à la surface de la colonne de purification.

Pour tous les autres types d'échantillons :

- Placer l'extrait d'environ 2 ml (cf. 7.2.1.2, 7.2.2.2 et 7.2.4), à la surface de la colonne de purification.

7.3.3.1. Élution

- Dans un cylindre, mesurer 30 ml d'hexane. Rincer 2 à 3 fois le ballon (extrait d'échantillons) avec de petites quantités d'hexane tout en évitant que le Na_2SO_4 ne vienne à sec. Attendre que la solution pénètre la colonne et éluer avec le reste d'hexane. Refermer le robinet lorsque l'hexane arrive à environ 0,5 cm de la surface de Na_2SO_4 . Cette première fraction recueillie peut être jetée puisque les HAP sont retenus jusqu'à présent sur la colonne.
- Ajouter ensuite 70 ml de dichlorométhane (cf. 6.7), ouvrir le robinet et laisser la colonne s'égoutter complètement en utilisant un débit d'environ 3 ml/min. Conserver cette fraction contenant les HAP et poursuivre l'analyse.

7.3.3.2. Évaporation finale des extraits purifiés

- Évaporer cette dernière fraction jusqu'à un volume approximatif de 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas 26 °C.
- Concentrer l'extrait sous un jet d'azote jusqu'à l'obtention d'un volume inférieur à **environ 200 µl** en rinçant et en transférant avec **le dichlorométhane**.
- Ajouter 100 µl de la solution d'étalon volumétrique à 10 ng/µl (cf. 6.12) et compléter à 500 µl avec l'isooctane (cf. 6.8).
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 8.

8. DOSAGE

Conditions d'utilisation des instruments

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

INJECTEUR : « On column »

COLONNE : Colonne de type DB-5MS d'une longueur de 30 m × 0,25 mm Di avec une phase stationnaire de 0,25 µm

Débit constant d'environ 1 ml/min ou 37 cm/s

Température initiale : 90 °C durant 1 minute

1^{er} palier de programmation :

Taux : 10 °C/min

Final : 180 °C

2^e palier de programmation :

Taux : 5 °C/min

Final : 310 °C pendant 10 minutes

VOLUME D'INJECTION : 1 µl

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

Mode d'ionisation : impact électronique

Mode d'acquisition : ions sélectifs

Interface : directe à 290 °C

Multiplicateur : tel que requis

Tableau récapitulatif des conditions d'analyse (ions d'acquisition et temps de rétention)

Nom du composé	Étalon de recouvrement utilisé	Étalon volumétrique utilisé	Ions de quantification (m/z)		Temps de rétention approximatif (min)
		Naphtalène-D ₈	136,15	134,15	5,30
	Acénaphthène-D ₁₀	Idem	164,00	162,00	9,01
Naphtalène	Idem	Idem	128,10	127,10	5,33
2-Méthylnaphtalène	Idem	Idem	142,05	141,05	6,69
1-Méthylnaphtalène	Idem	Idem	142,05	141,05	6,92
2-Chloronaphtalène	Idem	Idem	162,00	164,00	7,72
1-Chloronaphtalène	Idem	Idem	162,00	164,00	7,79
		Acénaphthylène-D ₈	160,10	158,10	8,61
Acénaphthylène	Idem	Idem	152,05	150,15	8,64
1,3-Diméthylnaphtalène	Idem	Idem	156,0	155,0	8,25
Acénaphthène	Idem	Idem	153,10	154,10	9,07
2,3,5-Triméthylnaphtalène	Idem	Idem	170,0	155,0	9,99
Fluorène	Idem	Idem	166,10	165,10	10,24
		Phénanthrène-D ₁₀	188,15	184,15	12,73
	Anthracène-D ₁₀	Idem	188,15	184,15	12,87
Phénanthrène	Idem	Idem	178,05	176,05	12,79
Anthracène	Idem	Idem	178,0	176,0	12,92
Carbazole	Idem	Idem	167,05	166,05	13,53
		Fluoranthène-D ₁₀	212,20	208,10	16,85
	Pyrène-D ₁₀	Idem	212,0	208,0	17,66
Fluoranthène	Idem	Idem	202,20	200,10	16,91
Pyrène	Idem	Idem	202,10	200,20	17,73
2-Méthyl Fluoranthène	Idem	Idem	216,15	215,15	18,79
		Benzo(a)anthracène D ₁₂	240,20	236,20	22,78
	Chrysène-D ₁₂	Idem	240,20	236,20	22,93

Nom du composé	Étalon de recouvrement utilisé	Étalon volumétrique utilisé	Ions de quantification (m/z)		Temps de rétention approximatif (min)
Benzo(c)phénanthrène	Idem	Idem	228,15	226,15	22,00
Benzo(c)acridine	Idem	Idem	229,20	228,20	22,14
Benzo(a)anthracène	Idem	Idem	228,15	226,15	22,86
Chrysène	Idem	Idem	228,15	226,15	23,03
3-Méthyl chrysène	Idem	Idem	242,15	241,15	24,81
2-Méthyl chrysène	Idem	Idem	242,15	241,15	24,93
4+5+6-Méthyl chrysène	Idem	Idem	242,15	241,15	25,13
1-Nitropyrene	Idem	Idem	247,10	201,0	25,13
		Benzo(e)pyrène-D ₁₂	264,15	260,15	28,35
	Benzo(a)pyrène-D ₁₂	Idem	264,15	260,15	28,35
Benzo(b+j)fluoranthène*	Idem	Idem	252,10	250,10	27,42
Benzo(k)fluoranthène*	Idem	Idem	252,10	250,10	27,51
7,12-Diméthyl Benzo(a)anthracène	Idem	Idem	256,15	241,15	27,59
Benzo(e)pyrène	Idem	Idem	252,10	250,10	28,44
Benzo(a)pyrène	Idem	Idem	252,10	250,10	28,62
Pérylène	Idem	Idem	252,10	250,10	28,95
3-Méthylcholanthrène	Idem	Idem	268,15	252,10	30,22
		Benzo(g,h,i)peryène-D ₁₂	288,20	284,20	33,40
	Dibenzo(a,h)anthracène-D ₁₄	Idem	292,20	288,20	32,75
Dibenzo(a,h)acridine	Idem	Idem	279,15	278,15	32,06
Dibenzo(a,j)anthracène	Idem	Idem	278,20	276,10	32,43
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	Idem	Idem	276,15	274,10	32,69
Dibenzo(a,c)+(ah)anthracène	Idem	Idem	278,10	276,10	32,87
7H-Dibenzo(c,g)carbazole	Idem	Idem	267,15	265,15	33,47
Benzo(g,h,i)peryène	Idem	Idem	276,10	274,15	33,48
Anthanthrène	Idem	Idem	276,10	274,15	33,90
Dibenzo(a,l)pyrène	Idem	Idem	302,15	300,15	37,23
Dibenzo(a,e)fluoranthène	Idem	Idem	302,15	300,15	37,41
Coronène	Idem	Idem	298,15	300,15**	38,31
Dibenzo(a,e)pyrène	Idem	Idem	302,15	300,15**	38,43
Dibenzo(a,i)pyrène	Idem	Idem	302,15	300,15	38,88
Dibenzo(a,h)pyrène	Idem	Idem	302,15	300,15	39,13

* Ces analytes sont rapportés ensemble sur le certificat d'analyse.

** Cet ion ne sert qu'à la confirmation et ne peut servir à la quantification puisqu'il est commun au coronène et au Dibenzo(a,e)pyrène, composés dont les temps de rétention sont quasi identiques. Le rapport ionique de l'ion de quantification versus cet ion ne sera pas acceptable si le coronène et le dibenzo(a,e)pyrène sont présents dans l'extrait. Dans ce cas, l'analyste ne doit pas appliquer un critère d'acceptabilité sur les rapports ioniques des ions ciblés pour ces deux composés.

Calibration du spectromètre de masse (tuning)

Avant de procéder à toute série de dosage des échantillons, faire une calibration du spectromètre de masse à l'aide du perfluorotributylamine (PFTBA). Ce composé est utilisé afin de calibrer le spectromètre de masse. 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 à moins que plus d'une séquence ne soit réalisée à l'intérieur de 24 heures. Les balises utilisées pour valider cette calibration sont disponibles dans le logiciel du fabricant de l'instrument.

Étalonnage

Étalonnage lorsque les conditions instrumentales ont changé :

Étalonner le GC/MS à l'aide des cinq solutions d'étalonnage 0,1, 0,2, 0,5, 2,0 et 5,0 ng/μl (niveaux 1 à 5) (cf. 6.14). 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. La régression linéaire est préférable, le facteur de réponse moyen vient en second lieu et la régression quadratique doit servir en dernier lieu.

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 corrélation 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.

Vérification de la courbe d'étalonnage lorsque les conditions instrumentales n'ont pas changé :

Injecter les étalons de HAP parmi les niveaux 5, 4, 3, 2 et 1. 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.

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- Étalon de 2 ng/μl (2 x)
- 2- Étalon de 0,5 ng/μl
- 3- Étalon de 0,1 ng/μl
- 4- Blanc de méthode

- 5- Éléments de contrôle de la qualité
- 6- Série d'échantillons (entre 1 et 8)
- 7- Étalon de 0,2 ng/µl
- 8- Série d'échantillons (entre 1 et 8)
- 9- Étalon de 5 ng/µl
- etc.

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.

9. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

9.1. 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.

9.2. CALCUL DES RÉSULTATS

Les HAP sont dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues par l'analyse des cinq 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 8 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 8 précise quels sont les HAP qui sont corrigés avec la récupération d'un étalon de recouvrement spécifique. Les HAP et leur étalon de recouvrement spécifique sont balisés par des zones en gris sur ce tableau. 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, ainsi que pour toutes les matières dangereuses, 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 au besoin*) 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 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.

10. 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 :

Le blanc de la méthode doit être inférieur à la limite de quantification.

Le pourcentage de récupération des étalons de recouvrement doit se situer entre 20 et 110 %. La correction des HAP à l'aide de la récupération des étalons de recouvrement est appliquée seulement si ce pourcentage de récupération est situé dans cet intervalle. Dans le cas contraire, une mention est inscrite sur le certificat, spécifiant que le résultat est rapporté non corrigé.

Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicata ou répliqués ne doivent pas différer de plus de 30 % entre eux pour 70 % des composés lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de détection.

En ce qui concerne les matériaux de référence et matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis dans les chartes de contrôle.

Résumé des critères instrumentaux : le détail de ces critères est aux sections 8 et 9.1.

11. BIBLIOGRAPHIE

- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, *Détermination des biphényles polychlorés, des chlorobenzènes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques : extraction et purification sur phase solide (SPE) et dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse*, MA. 400 – SPE – BPC/Clbz/HAP 1.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition en cours, [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA400SPEBPCClbzHAP10.pdf>].
- 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 des Parcs du Québec, [En ligne]. http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/guides_ech.htm
- 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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/lignesdir_sca01.pdf]
- CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/dr12vmc.pdf>]
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, *Semi-volatile organic compounds by GC/MS Cap Col - Method 8270C et 8270D*, SW-846, 1996 et 1998.