

### Compte-rendu

#### Journée REX LCSQA HAP

Date : 04 juillet 2016

Horaires : 09h30 - 16h30

Lieu : LNE

#### Participants :

ALBINET Alexandre – INERIS (Animateur)  
BLANQUET Jean-Pierre – INERIS  
CABILLIC Julie – LNE (Animateur)  
ECALLE Damien – Laboratoire D'Hygiène de la Ville de Paris  
FALLOT Carine – LNE (Animateur)  
FRANCOIS Marjorie – Micropolluants Technologie  
GOURMAUD Marie-Jeanne – IANESCO  
LALERE Béatrice – LNE  
MARROT Chantal – LD31  
POIRIER Carole – Alpha Chimie  
PUY DUPIN Aurore – IANESCO  
RIO Caroline – Laboratoire Interrégional de Chimie

Cette journée a permis de faire un retour d'expérience des CIL, HAP dans l'air ambiant, organisées depuis 2004. Le but était de fournir des informations et d'échanger avec l'ensemble des laboratoires prestataires des AASQA afin de permettre d'améliorer leurs pratiques et la mise en œuvre du référentiel applicable (NF EN 15549, XP/TS 16645, Guide méthodologique HAP 2015) assurant la qualité des données minimale requise selon la Directive 2004/107/CE.

### 1. BILAN DES CIL HAP LCSQA

***Cf présentation : REX CIL HAP 2016\_Bilan CIL.pdf***

- Rappel du contexte réglementaire sur la surveillance des HAP dans l'air ambiant et

dans les dépôts atmosphériques (Directive européenne 2004/107/CE),

- Rappel des référentiels applicables.

Remarque : le guide méthodologique pour la surveillance HAP dans l'air ambiant et dans les dépôts n'était pas connu de tous. Il convient de rappeler aux AASQA qu'elles doivent le diffuser à leurs laboratoires prestataires car il constitue un élément du référentiel applicable en France.

- Rappel sur le but et l'organisation des CIL depuis 2004 (matériaux d'essais, étude d'homogénéité et stabilité, analyses statistiques),
- Bilan des CIL HAP pour les étalons : bons résultats dans l'ensemble,
- Bilan des CIL HAP pour les filtres : dégradation des résultats et donc des incertitudes de mesures depuis 2010. La préparation des échantillons (extraction entre autres) est une étape clé de la bonne qualité des analyses).
- Retour sur les mauvais résultats obtenus lors CIL 2015 pour le MRC (matériau de référence certifié, poudre NIST, PM<sub>10</sub>) Les résultats obtenus ont montré une sous-estimation, par l'ensemble des participants, de 40%, en moyenne, des concentrations en benzo[a]pyrène par rapport aux valeurs certifiées. Ces résultats étaient préoccupants car ils mettaient en évidence soit un réel problème de mise en œuvre ou les limites techniques des normes, soit, une remise en cause des valeurs de concentrations indiquées dans le certificat d'analyse du MRC. Ainsi, un travail spécifique à ce MRC a été réalisé par le LCSQA (INERIS et LNE) et le GIE LIC afin d'évaluer la pertinence de son utilisation et/ou de comprendre les difficultés rencontrées pour son analyse lors de la CIL HAP 2015.
- Des essais ont été réalisés avec une prise d'essai de 30 mg, à différentes températures et avec différents solvants : ASE DCM (100, 120°C) Toluène (120, 150°C) ; 100 bars et 3 cycles. Les résultats de ces travaux n'ont pas montré de problèmes particuliers. Pour la majorité des composés, les valeurs obtenues sont en accord avec les valeurs certifiées et de référence indiquées dans le certificat d'analyse du MRC, aux incertitudes près. Cependant, pour deux composés (fluoranthène et benzo[b]fluoranthène) la dispersion des résultats obtenus est importante. Les mauvais résultats obtenus lors de la CIL 2015 peuvent être justifiés par une prise d'essai trop faible car inférieure à celle recommandée dans le certificat du MRC (problème d'homogénéité). Ces résultats font l'objet d'une note LCSQA 2016 [**A. Albinet, J. Cabillic, C. Rio, 2016** ; Evaluation d'un matériau de référence certifié (MRC) PM<sub>10</sub> pour l'analyse des HAP dans l'air ambiant ; à venir sur le site web LCSQA)].

## 2. RETOUR SUR LES QUESTIONNAIRES ET ADEQUATION AVEC LES NORMES ET GUIDE METHODOLOGIQUE - ECHANGES AVEC LES PARTICIPANTS

---

Un état des lieux des pratiques et un rappel sur les recommandations du guide méthodologique HAP 2015 et des spécifications de la norme EN NF 15549 et XP CEN/TS 16645 sont faits.

***Cf présentation : REX CIL HAP 2016\_Questionnaire\_vf***

- **Extraction :**

- 2 méthodes utilisées : ASE (8 laboratoires) et Soxhlet (1 laboratoire).
- Solvants utilisés :
  - EDE : Hexane (mélange issu d'une ancienne méthode US-EPA),
  - DCM,
  - MeOH: DCM puis
  - DCM:Ace (méthode spécifique multi-résidus),
- Les méthodes utilisées suivent globalement les recommandations du guide méthodologique et des normes,
- Rappel des règles de remplissage de la cellule : 1 seul filtre haut volume (diamètre 150 mm) ou jusqu'à 10 filtres bas/moyen volume (diamètre 47 mm),
- Regroupement des extraits de filtres individuels possible,
- La combinaison mousse + filtre ou le regroupement d'extrait mousse + filtre n'est PAS AUTORISÉ.

- **Analyse :**

- 6 laboratoires mettent en œuvre l'HPLC-Fluorescence et 3 la GC/MS,
- Seuls 2 laboratoires utilisent un MRC étalon. Il faut faire attention à la fréquence d'utilisation,

**Remarque** : il convient d'utiliser les étalons internes pour la GC/MS correspondant aux composés ciblés.

- Un exposé sur les MRC est fait pour rappeler l'importance de la traçabilité des mesures et la différence entre un MRC et un MR (matériau de référence). Il a été souligné qu'un matériau vendu avec un certificat n'est pas forcément un MRC. Il est nécessaire que dans le certificat soit mentionné une valeur et son incertitude mais également la démonstration de la traçabilité.

- **Contrôle qualité :**

- *Dérive de l'étalonnage :*
  - 2 niveaux de concentration (bas et haut), solutions indépendantes de l'étalonnage, tous les 10 échantillons au minimum. La TS CEN/XP 16645 admet une dérive maximale  $\leq 5\%$ . Cette valeur a été jugée trop faible par les laboratoires présents et impossible à tenir. Un sondage va être réalisé afin de déterminer une valeur plus réaliste qui sera intégrée au guide méthodologique de surveillance des HAP.
- *Etalons de capacité d'extraction :*
  - Une attention particulière est apportée sur l'utilisation du 2-MFlt en tant qu'étalon interne ou étalon interne de capacité d'extraction en HPLC-Fluorescence. En effet, celui-ci n'est pas adapté car il est déjà très abondant à l'état naturel dans les PM.
  - Il existe un vide dans les critères d'acceptabilité et d'actions en conséquence pour les rendements de récupération d'étalon interne

d'extraction :

- 120% > TR > 80 % : Résultats valides. Pas de correction à apporter.
- < 70% : action corrective
- < 50% : rejet de l'échantillon
- Que faire pour les rendements compris entre 80%et70% ainsi que les rendements >120 %

Ces actions pourraient être définis et indiqués dans le guide méthodologique HAP.

Remarque : La définition des étalons interne dans la norme et la spécification technique n'est pas souvent très claire. Plusieurs définitions différentes circulent dans les normes et dépendent des traductions. Une confusion est faite entre surrogate = étalon interne pour la quantification et internal standard = étalon interne de contrôle de récupération des surrogates.

○ *Rendement d'extraction :*

- Il est indiqué que l'analyse des MRC matrice (poussières) doit être faire tous les 6 mois (5 répliques minimum) ou de façon régulière 1/mois avec un minimum de 10/an.
- Acceptabilité : 120%>TR>80% vs valeurs certifiées
- Il convient d'ajouter des filtres blancs pour les essais de détermination des rendements d'extraction (même nombre que pour l'analyse des échantillons).

○ *Blancs d'analyse / filtre laboratoires :*

- Un blanc d'analyse à réaliser à chaque lot ou nouveaux réactifs et ceci tous les 50 échantillons avec comme critère d'acceptabilité des concentrations < LQ
- Les blancs de filtres de laboratoire sont à réaliser pour chaque lot avec un même nombre de filtres que pour l'analyse des échantillons et une acceptabilité avec des concentrations <LQ. Les critères de correction des valeurs sont rappelés. Si <LQ, pas de correction à faire ; si>LQ, correction à faire mais recherche des causes à réaliser et action corrective à mettre en place.
- La LQ minimum à atteindre est rappelée et exprimée en ng/m<sup>3</sup> (0.04 ng/m<sup>3</sup>). Ainsi, selon le type de prélèvement (préleveur haut, moyen ou bas débit) les LQ en quantité par échantillon à atteindre sont différentes (de 1 à 29 ng/filtre). Cette information est donc importante pour les laboratoires et doit figurer dans le cahier des charges des AASQA à l'attention des laboratoires.

- **Incertitudes de mesures :**

- Rappel sur l'intérêt des incertitudes de mesures : elles permettent de quantifier la qualité des données, aider à la prise de décision, aider à la comparabilité des résultats par rapport à une valeur de référence ou un autre laboratoire.
- La méthodologie de calcul et les paramètres à prendre en compte sont rappelés : définition du mesurande, description de la méthode d'analyse,

- prise en compte de toutes les sources d'incertitudes (méthode des 5M).
- 2 approches sont proposées et indiquées dans le guide méthodologique HAP :
  - Modèle mathématique,
  - Approche globale.
- Expression du résultat avec son incertitude avec un facteur d'élargissement  $k$  pris en général égal à 2 ce qui signifie un niveau de confiance de 95%. Deux chiffres significatifs sont à préciser.
- Présentation de la norme NF EN 11352 (2013) pour l'approche globale dans le domaine de l'eau. Celle-ci pourrait être applicable au domaine de l'air et serait peut-être à intégrer dans les futurs guides de calcul des incertitudes LCSQA. Elle comprend :
  - La contribution de la reproductibilité intra laboratoire + biais
  - L'utilisation des données de validation de méthode

Le logiciel Mukit (SYKE) est présenté. Il est téléchargeable gratuitement sur internet et permet d'effectuer aisément le calcul des incertitudes selon la norme NF EN 11352.

#### - Rendu des résultats :

Une liste des éléments essentiels à préciser dans les comptes rendus des résultats d'analyse des laboratoires à destination des AASQA est donnée. Ils sont listés ci-dessous :

- Préciser le référentiel pour la réalisation des analyses
- Date extraction et analyse
- Méthodes d'extraction et d'analyse
- Type d'étalonnage
- LQ
- Résultats blancs analytiques / filtres : seront utilisés par les AASQA
- Taux de récupération de l'étalon de contrôle d'extraction
- Taux de récupération du MRC correspondant aux échantillons analysés
- Méthode d'évaluation des incertitudes de mesure
- Incertitude de mesure composée relative ( $k=2$ ) à chaque échantillon

### 3. CARTOGRAPHIE ET TENDANCES LONG TERME (1998-2011) DES HAP EN FRANCE

---

*Cf présentation : Cartography and long term trends\_1998-2011\_of PAHs in France\_Alexandre ALBINET\_INERIS\_EAC\_2012 vf.pdf*

A la demande des laboratoires, une présentation d'utilisation des résultats d'analyse des HAP et donc des concentrations atmosphériques en France est faite. Ainsi, les résultats de l'étude 2011 sur la cartographie et les tendances à long terme des HAP en France sont présentés. Ces résultats sont disponibles dans le rapport LCSQA : **Albinet, A., Beauchamp, M., Harel, G. and Malherbe, L., 2012.** Surveillance des HAP - Concentrations atmosphériques des HAP au niveau national (France) : cartographie et tendances sur le long terme. LCSQA-INERIS: <http://www.lcsqa.org/rapport/2011/ineris/concentrations-atmospheriques-hap-niveau-national-france-cartographie-tendances->.

#### 4. CONCLUSIONS DE LA JOURNEE

---

- La journée a été très intéressante et avec des échanges très riches aussi bien pour les laboratoires que pour les membres du LCSQA. Ce type de journée est à renouveler après chaque CIL HAP pour rapporter les résultats directement aux laboratoires car le message depuis les AASQA n'est pas bien retranscrit.
- Les laboratoires demandent un premier retour en fin d'année sur le contrôle continu des laboratoires organisés en 2016. La présentation des résultats finaux sera aussi faite directement auprès des laboratoires.