

# Analyse ultra-rapide des HAP dans les matrices environnementales par GC/MS avec la colonne Rtx - XLB

Didier Cizaire - Responsable UT Chimie Organique - SGS MULTILAB - Evry - France

Dans le cadre de ses prestations d'analyses dans le domaine de l'environnement, SGS Multilab - Evry est amené à réaliser des dosages de HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) dans diverses matrices : eau, air, sol, boues, sédiments et déchets.

Dans un souci de constante recherche d'amélioration de la fiabilité de nos résultats et de nos délais d'analyse, nous nous sommes orientés vers une technique d'analyse couplant un GC équipé d'une colonne " de course " (Rtx-XLB, 20m x 0,18mm ID x 0,18µm df, réf. 42802) avec un MS Triple Quadrupôle (Varian 1200 fonctionnant en mode MRM).

Le dosage des HAP est généralement réalisé en environnement par HPLC/Spectrofluorométrie, dans les eaux selon les normes NF T 90-115 (Septembre 88) (6 HAP) ou NF EN ISO 17993 (Juillet 04) (15 HAP) et dans les sols selon la norme NF ISO 13877 X 31-417 (Avril 99).

Dans le cas des eaux de consommation humaine et naturelles, cette technique présente un bon compromis entre sensibilité et spécificité, ce qui justifie le développement de cette approche. Néanmoins, cette technique d'analyse présente certaines limitations dans le cadre du dosage dans les matrices plus chargées en matières organiques (eaux résiduaires, boues, sols contaminés...) du fait de la présence de nombreux composés interférents en spectrofluorométrie. Il est alors nécessaire de mettre en œuvre des phases de purification (Florisil, alumine...) qui sont longues et fastidieuses et qui peuvent perturber les rendements de récupération des composés recherchés. De même des phénomènes d'extinction ou d'exaltation du signal ont été observés avec les détecteurs fluorométriques.

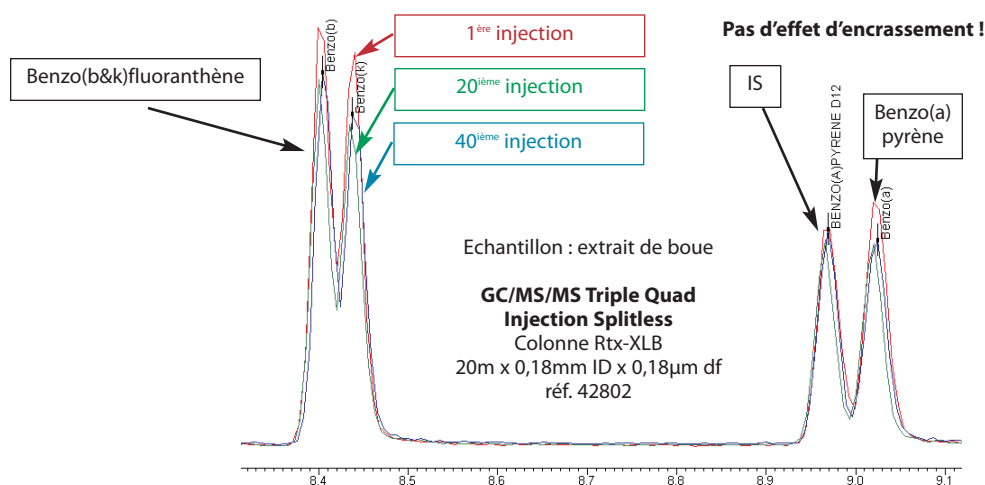
Le couplage HPLC/MS est envisageable, mais il a été considéré que cette technique n'avait pas encore atteint le seuil de robustesse de la GC/MS. Ce type d'appareil est généralement plutôt réservé à l'analyse de traces dans les eaux dites " propres ". Le dosage de l'acénaphtylène, qui ne répond qu'en UV, est en outre un facteur limitant. Depuis de nombreuses années, des méthodes faisant appel à la GC/MS sont disponibles (EPA 525-2 et 8270c) ; cette approche se développe en France et en Europe.

C'est le cas des analyses dans les boues selon la norme XP X 33-012 (Mars 00) et dans l'air (par exemple, à l'émission selon la norme NF X 43-329 (Mai 03)). A noter également le groupe de travail à l'ISO (ISO/TC 147/SC 2/WG 19 HAP) qui travaille sur la rédaction d'une méthode de dosage de 19 HAP dans les eaux par GC/MS.

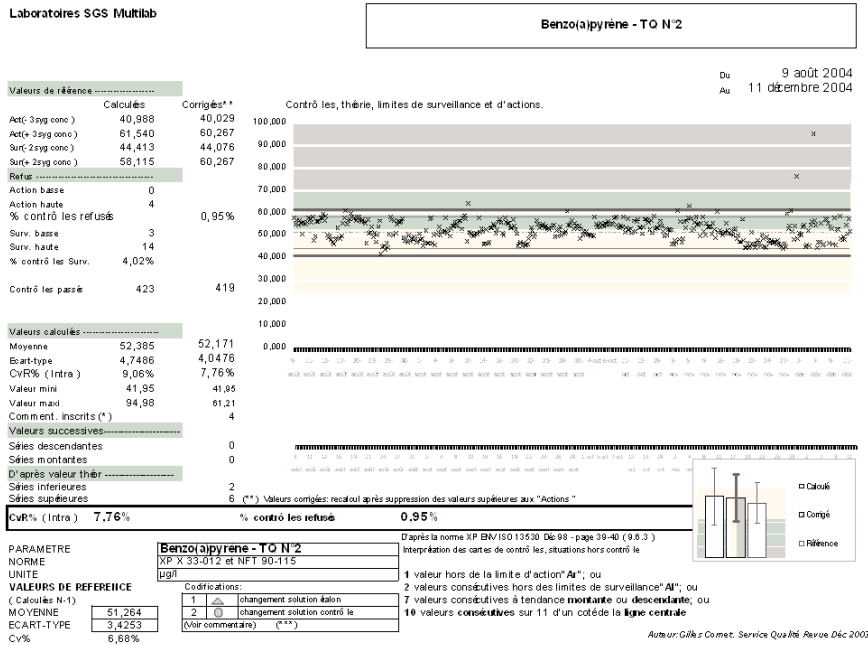
Il existe donc un regain d'intérêt pour cette technique.

L'utilisation de la nouvelle colonne Rtx-XLB a été justifiée au laboratoire pour ses qualités très appréciables en terme de résolution, robustesse, faible " bleeding " et rapidité d'analyse.

**Figure 1** Bonne et constante résolution des paires critiques de HAP avec la colonne Rtx-XLB



**Figure 2** Carte de contrôle (étalon à 50 µg/L dans solvant)



Durant de longues années l'analyse par GC/MS des HAP a été freinée en France pour des raisons techniques. En effet, il est nécessaire que la colonne puisse séparer de façon satisfaisante certaines paires critiques, en particulier Benzo(b) & Benzo(k) fluoranthène et Indéno(1,2,3-cd) pyrène & Dibenzo(a,h) anthracène et que le Benzo(ghi) pérylène ne soit pas " perdu " dans le " bleeding " de la colonne.

La colonne Rtx-XLB, du fait de son greffage particulier, permet de s'affranchir de ces difficultés et d'obtenir des résolutions de pics très satisfaisantes et constantes comme en témoigne la figure 1 qui montre en superposition la séparation obtenue lors des première, vingtième et quarantième injections. Par ailleurs, nous avons pu vérifier que cette résolution ne diminuait pas au cours du temps : seule une baisse de l'ordre de 10% de la résolution a été constatée après le passage de plus de 1500 échantillons réels !

Des cartes de contrôles réalisées à partir d'étalons dans du solvant à 50µg/l montrent que les CvR% (intra laboratoire) sont de l'ordre de 6 à 8% pour chacun des 16 HAP, ce qui met en évidence la grande stabilité de l'analyse au cours du temps (Figure 2). Il n'a pas été constaté de perturbations du fait de la contamination potentielle apportée par les extraits d'échantillons réels.

Cette colonne, couplée à un Triple Quadrupôle (balayant en mode MRM) particulièrement performant, permet d'obtenir des limites de quantification des HAP dans de l'eau naturelle de l'ordre de 1 ng/L, en mode splitless (0,5µL injecté). Les limites de quantification obtenues sont largement en dessous des limites exigées par l'Arrêté Ministériel du 17 septembre 2003 relatif aux méthodes d'analyse des échantillons d'eau et à leurs caractéristiques de performance.

En terme de rapidité d'analyse, l'utilisation d'une colonne avec un diamètre interne de 0,18mm permet d'obtenir une durée d'analyse des 16 HAP de l'ordre d'une douzaine de minutes par échantillon, sans pour autant affecter la résolution des pics (Figure 3). Ce qui permet d'accroître de façon non négligeable la réactivité et la productivité pour ce genre d'analyses environnementales.

Résolution, fiabilité, robustesse, faible " bleeding ", rapidité d'analyse, sont autant de points forts pour l'analyse en routine des 16 HAP par GC/MS sur des matrices très diverses au sein du Laboratoire de l'Essonne.

**Figure 3** Analyse des 16 HAP en moins de 12 minutes avec la colonne Rtx-XLB 20m x 0,18mm ID x 0,18µm df

