

INSTRUCTIONS

Analyse des biphényles polychlorés dans les sols par GC/MS

Méthode recommandée



Office fédéral de
l'environnement,
des forêts et
du paysage
OFEFP

INSTRUCTIONS

**Analyse
des biphényles
polychlorés dans
les sols par GC/MS**

Méthode recommandée

**Publié par l'Office fédéral
de l'environnement, des forêts
et du paysage OFEFP
Berne, 2003**

Valeur juridique de cette publication

La présente publication est une recommandation élaborée par l'OFEFP en tant qu'autorité de surveillance. Elle s'adresse en premier lieu aux autorités d'exécution. Elle concrétise des notions juridiques indéterminées provenant de lois et d'ordonnances et permet ainsi une application uniforme de la législation. De telles recommandations (appelées aussi directives, instructions, manuels, guides, aides pratiques) paraissent dans la collection « L'environnement pratique / Vollzug Umwelt ».

Ces recommandations garantissent l'égalité devant la loi ainsi que la sécurité du droit, tout en favorisant la recherche de solutions adaptées aux cas particuliers. Si l'autorité en tient compte, elle peut partir du principe que ses décisions seront conformes au droit fédéral. D'autres solutions ne sont pas exclues; selon la jurisprudence, il faut cependant prouver leur conformité avec le droit existant.

Editeur

Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (OFEFP)

L'OFEFP est un office du Département fédéral de l'environnement, des transports, de l'énergie et de la communication (DETEC)

Auteur

Michael Oehme, Institut de chimie organique analytique de l'Université de Bâle

Groupe d'experts associé

Thomas Bucheli, FAL
Johannes Dettwiler, OFEFP
Georg Karlaganis, OFEFP
Peter Schmid, EMPA
Jürg Zihler, OFEFP

Traduction

Michel Giannoni

Page de couverture

Wolfgang Kunz/Bilderberg

Commande

Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage, Documentation
3003 Berne
Fax + 41 (0)31 324 02 16
E-mail: docu@buwal.admin.ch
Internet: www.buwalshop.ch

Numéro de commande
VU-4813-F

© OFEFP 2003

TABLE DES MATIERES

ABSTRACTS	5
PREFACE	7
1 Principe de mesure	9
11 Remarques préliminaires	9
12 Indications de sécurité	9
2 Appareillage, produits chimiques et instruments	9
21 Verrerie et instruments	9
211 Verrerie	9
212 Appareils pour l'extraction Soxhlet	10
213 Tubes à essais	10
214 Appareils divers pour la préparation de l'extrait	10
215 Seringues de dosage	11
216 Autres équipements	11
217 Nettoyage de la verrerie	11
218 Nettoyage des cartouches Soxhlet	11
22 Produits chimiques, adsorbants et gaz	11
221 Solvants	11
222 Produits chimiques divers, adjuvants et préparations spécifiques	12
222.1 <i>Matières premières</i>	12
222.2 <i>Nettoyage du coton</i>	12
222.3 <i>Prétraitement du gel de silice</i>	12
222.4 <i>Prétraitement du sulfate de sodium</i>	12
223 Gaz et purification des gaz	12
223.1 <i>Matières premières</i>	12
223.2 <i>Purification de l'hélium</i>	12
223.3 <i>Purification de l'azote</i>	13
223.4 <i>Régénération du tamis moléculaire</i>	13
3 Solutions étalons pour la quantification	13
31 Etalons de référence	13
32 Préparation de l'étalon de base	14
33 Préparation des étalons internes	14
34 Préparation de l'étalon de récupération	15
35 Préparation des étalons de quantification	15
36 Stockage des solutions étalons	16

4	Préparation des échantillons	16
41	Remarques préliminaires	16
42	Séchage et fractionnement des échantillons par tamisage	16
43	Extraction des échantillons	16
44	Elimination du soufre élémentaire et des composés soufrés	16
45	Quantité d'étalon interne ajoutée aux échantillons	17
5	Préparation de l'extrait	17
51	Remarques préliminaires	17
52	Chromatographie par perméation de gel	17
521	Remplissage de la colonne CPG	17
522	Etalonnage de la colonne CPG	18
523	Traitement de l'extrait d'échantillon par CPG	18
53	Nettoyage au gel de silice	18
531	Remarque préliminaire	18
532	Traitement au gel de silice	18
6	Analyse quantitative	19
61	Remarques préliminaires	19
62	Séparation par chromatographie en phase gazeuse	19
621	Remarque préliminaire	19
622	Appareillage	19
623	Seringues d'injection	19
624	Capillaires de séparation	19
625	Conditions d'injection et de séparation	20
63	Quantification par spectrométrie de masse	21
631	Appareillage	21
632	Conditions d'optimisation et de détection	21
64	Exécution de la quantification	22
7	Assurance de la qualité	24
71	Contrôle des solutions étalons pour la quantification	24
72	Fréquence d'injection de l'étalon de quantification	24
73	Valeurs à blanc lors de l'extraction et du traitement de l'extrait	24
74	Analyse des échantillons témoins	25
75	Archivage des informations d'assurance de la qualité	25
76	Homologation des résultats	25
8	Précision et reproductibilité de la méthode	26
9	Bibliographie	26

ABSTRACTS

A method is described for the determination of *polychlorinated biphenyls (PCB)* in soil, which fulfils the criteria of the *quality assurance concept* for the analysis of organic pollutants in soil published by the Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape. The presented method also fulfills the requirements of the quality assurance norm *ISO/IEC 17'025*. It is based on soxhlet extraction of the dried soil samples followed by sample clean-up using column chromatography. The addition of internal standards prior to extraction (so-called extraction standards) allows the automatic correction of compound losses which are calculated for each sample by addition of a recovery standard to the sample extract before quantification. The separation of PCB is carried out by high resolution gas chromatography. Quantification is based on the internal standard method and low resolution mass spectrometry (MS). Detailed working procedures are given as well as information about quality control measures.

Es wird eine Methode zur Bestimmung von *polychlorierten Biphenylen (PCB)* in Böden beschrieben, welche das vom BUWAL veröffentlichte Qualitätssicherungskonzept für die Analytik organischer Schadstoffe im Boden erfüllt. Diese Methode erfüllt auch die Anforderungen der Qualitätssicherungsnorm *ISO/IEC 17'025*. Sie beruht auf Soxhletextraktion der getrockneten Bodenproben, gefolgt von einer Probenaufarbeitung mittels Säulenchromatografie. Der Zusatz von internen Standards vor der Probenextraktion (sogenannte Extraktionsstandards) erlaubt die automatische Korrektur von allfälligen Verlusten, die mit Hilfe der Zugabe von Wiederfindungsstandards zum Probenextrakt vor der Quantifizierung für jede einzelne Probe berechnet werden können. Die Trennung der PCB wird mit hochauflösender Gaschromatografie durchgeführt. Die Quantifizierung wird mit niedrigauflösender Massenspektrometrie (MS) in Bezug auf die internen Standards durchgeführt. Es werden sowohl detaillierte Arbeitsvorschriften als auch Informationen über Massnahmen der Qualitätskontrolle vermittelt.

Cette publication décrit une méthode de détection des *biphényles polychlorés (PCB)* dans le sol, qui remplit les exigences posées par le système d'assurance de la qualité élaboré par l'OFEFP pour l'analyse des polluants organiques du sol. Cette méthode répond également aux exigences de la norme d'assurance de la qualité *ISO/IEC 17 025*. Elle se base sur une extraction Soxhlet des échantillons de sols séchés, suivie d'une préparation des échantillons réalisée au moyen d'une chromatographie sur colonne. L'addition d'étalons internes (appelés étalons d'extraction) avant l'extraction de l'échantillon permet de corriger automatiquement les éventuelles pertes, qui peuvent être calculées pour chaque échantillon grâce à l'adjonction d'étalons de récupération avant la quantification. La séparation des PCB est effectuée à l'aide d'une chromatographie en phase gazeuse à haute résolution. La quantification se fait par spectrométrie de masse à basse résolution, en se référant aux étalons internes. La publication présente une méthode de travail détaillée ainsi que des informations sur les mesures de contrôle de la qualité.

In questa pubblicazione viene descritto un metodo per la determinazione dei *bifenili policlorurati (PCB)* nel suolo, che soddisfa il *Concetto di "Quality Assurance"* elaborato dall'UFAFP per l'analisi di sostanze organiche inquinanti presenti nel suolo. Il metodo soddisfa pure le esigenze della norma di *"Quality Assurance" ISO/CEI 17'025*. Esso è basato sull'estrazione secondo Soxhlet di campioni di suolo essiccati, cui fa seguito una purificazione del campione mediante cromatografia su colonna. L'aggiunta di standard interni prima dell'estrazione del campione (i cosiddetti standard per l'estrazione) consente la correzione automatica di eventuali perdite, che possono essere calcolate per ogni singolo campione. La separazione dei PCB viene eseguita con la cromatografia in fase gassosa ad alta risoluzione. La quantificazione viene effettuata mediante spettrometria di massa a bassa risoluzione con riferimento agli standard interni. Vengono fornite sia prescrizioni dettagliate concernenti l'attività pratica in laboratorio sia informazioni sulle misure inerenti il controllo della qualità.

PREFACE

Les biphényles polychlorés (PCB) – comme les dioxines, furanes ou hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) – sont des substances organiques pouvant polluer les sols. C'est pourquoi l'*ordonnance du 1^{er} juillet 1998 sur les atteintes portées aux sols (OSol)* fixe des valeurs d'investigation et des valeurs d'assainissement pour ces substances dangereuses. Elle sont également soumises à la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistantes (POPs) de 2001 qui a été signée par 127 pays.

L'analyse des PCB est particulièrement ardue. C'est pourquoi, dans la pratique, on n'effectue en général des analyses de PCB que lorsqu'il existe des indications concrètes de pollutions problématiques – dans les sols de sites industriels par exemple. Comme pour d'autres groupes de polluants organiques, il est important de disposer d'une méthode qui donne des valeurs reproductibles et comparables.

Après des instructions pratiques pour un système d'assurance de la qualité et pour l'analyse des dioxines et furanes, ainsi que pour les HAP, le professeur M. Oehme de l'Institut de chimie organique analytique de l'Université de Bâle propose une méthode de référence pour les PCB, qui correspond à l'état actuel des connaissances scientifiques.

Nous mettons cette méthode à la disposition des intéressés et espérons apporter ainsi une nouvelle contribution à la fiabilité des données, ainsi qu'à leur reproductibilité. Nous remplissons ainsi l'une des tâches qui nous est attribuée par l'OSol.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué à cette publication.

Office fédéral de l'environnement,
des forêts et du paysage

Georg Karlaganis
Chef de la division Substances, sol,
biotechnologie

ABREVIATIONS ET DEFINITIONS

CEN	Comité Européen de Normalisation (à Bruxelles).
congénères	Composés ayant une structure carbonée identique, mais un nombre différent de substituants, par ex. chlorés.
CPG	Chromatographie par perméation de gel.
DIN	Comité allemand de normalisation (Deutsches Institut für Normung).
EN	Norme européenne.
étalon de récupération	Composé ajouté à l'extrait de sol avant la quantification et permettant de calculer les pertes des étalons d'extraction et de préparation.
étalon d'extraction	Composé ajouté au sol avant l'extraction de l'échantillon et qui permet de corriger les pertes résultant de l'extraction et de la préparation.
GC-ECD	Chromatographie en phase gazeuse couplée à une détection à capture d'électrons.
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.
HRGC	Chromatographie en phase gazeuse à haute définition.
IE	Ionisation électronique.
ISO	Organisation internationale de normalisation.
isomères	Composés ayant une structure carbonée identique et du même nombre de substituants, par ex. de chlore, mais disposés de manière différente.
ISTD	Etalon interne.
MS	Spectrométrie de masse.
Osol	Ordonnance du 1 ^{er} juillet 1998 sur les atteintes portées aux sols.
ppb	"parts-per-billion": indication de quantité en ng/g ou µg/kg.
PCB	Biphényles polychlorés.
SIM	« <i>Selected ion monitoring</i> » (détection ionique sélective).
u	Abréviation de « <i>unité de poids atomique</i> » basé sur l'atome de carbone; $^{12}\text{C} = 12.00000 \text{ u}$.

1 Principe de mesure

11 Remarques préliminaires

On extrait les biphényles polychlorés (PCB) à partir de l'échantillon de sol séché, au moyen d'un extracteur Soxhlet. On ajoute des PCB marqués au ^{13}C comme étalon interne avant l'extraction de l'échantillon. On élimine les constituants perturbateurs de la matrice d'échantillonnage par différentes méthodes de chromatographie liquide. Après concentration et addition d'un étalon de récupération, on sépare tous les composés PCB importants par chromatographie en phase gazeuse à haute définition, puis on les analyse quantitativement par spectrométrie de masse (MS) à basse définition à ionisation électronique.

Cette méthode de mesure est valable pour tous les types de sols – quelle que soit l'importance de la contamination. D'après l'OSol¹, une valeur expérimentale de 0.1 à 0.2 mg/kg de matière sèche est valable pour la somme de 7 PCB (cf. *tableau 1*, p. 13). On doit pouvoir encore la saisir, de manière sûre, avec une limite de détection suffisante. Selon la quantité de sol utilisée, la limite de détection est de l'ordre de 0.1 à 0.3 µg/kg (0.1 à 0.3 ppb) pour des composés individuels, c'est-à-dire deux ordres de grandeur environ au-dessous de ces exigences.

On ne donne le nom d'un fabricant que lorsque son produit, compte tenu de ses propriétés, est le seul disponible selon l'état actuel de la technique.

12 Indications de sécurité

Les PCB sont des composés très toxiques et carcinogènes. Tous les travaux effectués avec ces substances exigent donc le plus grand soin. Lors de l'application de cette méthode, il est impératif de respecter strictement toutes les prescriptions de sécurité valables actuellement en Suisse pour les produits toxiques.

2 Appareillage, produits chimiques et instruments

21 Verrerie et instruments

211 Verrerie

On utilise les appareils suivants, en verre au borosilicate de haute qualité:

- *Ballons ronds*: volumes 100, 250, 500 et 1'000 mL, rodage 24/29.
- *Pipettes Pasteur*: longueurs 150 et 250 mm.
- *Bouteilles en verre*: 500 et 1'000 mL (bouchon en polypropylène GL 45) pour la conservation des échantillons.
- *Ballons jaugés avec bouchon en verre*: 10 mL, qualité A, précision de ± 0.025 mL à 20 °C.
- *Erlenmeyers*: 250 mL avec bouchon en verre.
- *Entonnoir en verre*: 30 mm, diamètre 150 mm.
- *Colonne de chromatographie*: longueur 200 mm, diamètre intérieur 15 mm.

¹ Ordonnance du 1^{er} juillet 1998 sur les atteintes portées aux sols (OSol, SR 814.12).

- *Colonne de chromatographie*: longueur 600 mm, diamètre intérieur 25 mm, avec bouchon étanche (Omnifit, par ex.).
- *Vibrateur*: pour l’emballage à sec de colonnes de chromatographie.
- *Boîtes de Pétri*: diamètre 150 mm.

212 Appareils pour l’extraction Soxhlet

- *Extracteur Soxhlet*: volume 200 mL, longueur 250 mm, rodage 34/35, rodage des raccords 24/29.
- *Extracteur Soxhlet*: 2'000 mL avec plaque rodée et rodage des raccords 34/35.
- *Réfrigérant à boules*: longueur 330 mm, rodage 24/29.
- *Réduction rodée*: 24/29 à 34/35.
- *Cartouches à extraction Soxhlet*: en cellulose, diamètre 28 mm, longueur 80 mm (pour le prétraitement, cf. chap. 218).
- *Mousse de polyuréthane*: épaisseur 35 mm, 210x210 mm – pour l’isolation des extracteurs Soxhlet.

213 Tubes à essais

- *Petites bouteilles pour échantillons*: 1.5 mL avec insert de 100 µL et capuchon septum, petites bouteilles pour échantillons, 1.5 mL avec fermeture à vis (joint revêtu de Téflon), petites bouteilles pour échantillons, 8 mL avec fermeture à vis (joint revêtu de Téflon).
- *Tubes à essais Certan®*: Promochem GmbH, 1.5 mL, avec ouverture capillaire et fermeture à vis avec joint en Téflon.

214 Appareils divers pour la préparation de l’extrait

- *Capsules en porcelaine*: diamètres 180 et 250 mm.
- *Réducteur de pression*: anneau métallique d’étanchéité, réglage fixe sur 3–5 bar.
- *Évaporateur rotatif*: avec régulation automatique de la pression.
- *Turbovap 500*: appareil de concentration (Zymark).
- *Système de chromatographie par perméation de gel*: colonne de chromatographie, longueur 600 mm, diamètre intérieur 25 mm, remplie avec 50 g de BioBeds S-X3, 200–400 mesh, pompe HPLC avec débit de 5 mL/min pour une contre-pression de 6 bar env. et injecteur avec boucle d’échantillonnage de 10 mL.
- *Étuve*: plage de températures 50–300 °C, précision ± 3 °C.
- *Four tubulaire*: plage de températures 50–1'100 °C, précision ± 5 °C.
- *Balance analytique*: plage de pesée 0–160 g, précision ± 0.001 g.
- *Balance à plateau*: 0–1'200 g, précision ± 0.1 g.
- *Microbalance*: plage de pesée 0–3'000 mg, précision ± 1 µg.
- *Four en céramique*: 200–1'000 °C, précision ± 10 °C.
- *Bain à ultrasons*: puissance 100 W.
- *Pompes à vide à membrane*: résistantes aux solvants, avec membranes en Téflon, 4 ou 8 m³/h, vide final 8 kPa (80 mbar) pour 8 m³/h, 1.5 kPa (15 mbar) pour 4 m³/h.
- *Calottes chauffantes*: pour ballons ronds de 500 et 1'000 mL.
- *Mortier en porcelaine*: diamètre 130 mm, pistil 145x38 mm.
- *Tamis*: en acier inoxydable, largeur de mailles 2 mm (selon DIN 4188).

215 Seringues de dosage

- *Avec aiguilles moulées et ballons en acier rodé*: 10, 25, et 1'000 μL .
- *Pipette volumétrique*: 1 mL, précision ± 0.01 mL.
- *Seringue en verre*: 5 mL, graduée, avec raccord Luer.
- *Seringue GC*: 10 μL , avec aiguillée moulée et ballon en acier rodé pour échantillonneur automatique
- *Micropipettes étalonnées*: 10, 20, 50 et 100 μL , précision ± 0.25 –1 %.

216 Autres équipements

- *Gants résistants aux solvants*.
- *Gants en polyéthylène à usage unique*.
- *Anneaux en liège*.
- *Pierres à distiller*: prélavées.
- *Brides de rodages*: pour rodages 14 et 29.

217 Nettoyage de la verrerie

Après chaque préparation d'extrait, plonger tous les ballons ronds, béchers, tubes à centrifuger et colonnes de chromatographie pendant 24 h dans une solution à 2.5 % (v/v) de RBS 25 (cf. *chap.* 222), puis les rincer deux fois à l'eau chaude et deux fois à l'eau désionisée provenant par exemple d'une installation Millipore MilliQ. Après séchage à l'air, chauffer la verrerie pendant 6 h dans un four à céramique à 350–450 °C. Les résidus organiques éventuels seront ainsi éliminés. Avant l'emploi, rincer les pipettes Pasteur avec le solvant que l'on utilisera ensuite.

218 Nettoyage des cartouches Soxhlet

On extrait jusqu'à huit cartouches Soxhlet pendant 8 h dans un extracteur Soxhlet de 2'000 mL, avec du dichlorométhane. Après séchage sous vide dans un dessiccateur (20 kPa, soit 0.2 bar à 100 °C), on les emballe dans une feuille d'aluminium.

22 Produits chimiques, adsorbants et gaz

221 Solvants

Tous les solvants sont de qualité « pour analyse des résidus » et sont utilisés sans lavage préalable:

- cyclohexane;
- n-hexane;
- dichlorométhane;
- diéthyléther;
- acétate d'éthyle;
- n-nonane;
- iso-octane.

222 Produits chimiques divers, adjuvants et préparations spécifiques

222.1 Matières premières

- *Coton*: chimiquement pur (nettoyage; cf. *chap.* 222.2).
- *Feuille d'aluminium*: largeur 450 mm.
- *Oxyde d'aluminium*: basique, pH 10, activité I, 50–200 μm .
- *Phase de perméation du gel*: Bio Beads S-X3, gel GPC, 200–400 mesh, Bio Rad.
- *Gel de silice*: 0.063–0.20 mm (prétraitement; cf. *chap.* 222.3).
- *Laine de verre à base de silane*: diméthylchlorosilane prétraité.
- *Sulfate de sodium*: pour analyse (prétraitement; cf. *chap.* 222.4).
- *Produit de rinçage de laboratoire RBS 25*: Chemical Products, Bruxelles, Belgique

222.2 Nettoyage du coton

On extrait d'abord au Soxhlet 50 g de coton pendant 8 h avec 600 mL de dichlorométhane, puis on le sèche sous vide dans un dessiccateur, à température ambiante. On répète cette opération avec 600 mL de n-hexane.

222.3 Prétraitement du gel de silice

On verse environ 100 g de gel de silice dans une capsule en porcelaine de 180 mm de diamètre et on le sèche à l'étuve pendant 8 h à 130 °C. On conserve ensuite ce matériau dans une bouteille en verre avec un couvercle vissé pourvu d'un joint en Téflon. La durée de conservation est de quatre semaines.

222.4 Prétraitement du sulfate de sodium

On déshydrate deux pesées de 100 g environ, chacune dans une capsule en porcelaine de 180 mm de diamètre, pendant 8 h à 600 °C, puis on les conserve dans le flacon d'origine. La durée de conservation est de trois mois.

223 Gaz et purification des gaz

223.1 Matières premières

Hélium, 99.995 % (purification, cf. <i>chap.</i> 223.2)	Azote, 99.99 % (purification, cf. <i>chap.</i> 223.3)
Filtre O ₂ /charbon actif	Tamis moléculaire
Éventuellement tamis moléculaire, 0.5–2.0 mm (prétraitement; cf. <i>chap.</i> 223.4)	Charbon actif, taille des particules 1.5 mm
Cartouches métalliques vides, Whitey 304L-HDF4-50, 340L-HDF4-75 ou équivalentes en acier inoxydable.	

223.2 Purification de l'hélium

L'hélium, qui sert de gaz porteur dans les chromatographes en phase gazeuse, est purifié de la manière suivante:

- On installe en série un filtre rempli de tamis moléculaire et un filtre O₂/charbon actif, directement après le robinet de la bouteille sous pression. On remplace ces deux unités après l'utilisation des deux bouteilles sous pression de 50 L ou une fois par an.

- On monte en série deux cartouches métalliques, directement avant l'entrée du gaz porteur de chaque chromatographe en phase gazeuse. On remplit le premier avec le tamis moléculaire (cf. *chap. 223.4*) et le second avec du charbon actif. On ne remplace ces deux cartouches qu'en cas de dérèglement ou de panne (vidange complète d'une bouteille sous pression, par exemple), ou au plus tard après trois ans. Il ne faut jamais vider les bouteilles sous pression à moins de 1'500 kPa (15 bar). On jette les filtres O₂/charbon actif. On remplace le contenu du filtre à tamis moléculaire par du tamis moléculaire régénéré (cf. *chap. 223.4*) et le charbon actif des cartouches métalliques par du neuf.

223.3 Purification de l'azote

On utilise l'azote pour concentrer ou comme source de pression. On le purifie dans une cartouche métallique remplie d'abord à moitié avec un tamis moléculaire, puis avec du charbon actif (direction du flux). On remplace le contenu des cartouches après chaque bouteille sous pression de 50 L; il ne faut pas les vider à moins de 1'500 kPa (15 bar).

223.4 Régénération du tamis moléculaire

On remplit une cartouche métallique vide avec le tamis moléculaire à régénérer et on la chauffe pendant 3 h à 300 °C dans le four tubulaire (cf. *chap. 214*); on rince ensuite la cartouche avec de l'azote purifié à un débit de 20 mL/min. Après refroidissement (sous courant d'azote), on peut réutiliser directement la cartouche ou transférer son contenu dans une autre cartouche (contrôle d'étanchéité!).

3 Solutions étalons pour la quantification

31 Etalons de référence

Dans la mesure du possible, il faut acheter les composés d'étalonnage et de référence sous forme de solides cristallins de qualité certifiée. Leur pureté doit être de 99 % au minimum. On a besoin des composés figurant dans le *tableau 1*.

Tableau 1: Liste des PCB et des étalons internes utilisés

Composé	Abréviation et numérotation selon l'IUPAC
2,4,4'-trichlorobiphényle	PCB 28*
2,2',5,5'-tétrachlorobiphényle	PCB 52*
2,2',4,5,5'-pentachlorobiphényle	PCB 101
2,3',4,4',5-pentachlorobiphényle	PCB 118*
2,2',4,4',5,5'-hexachlorobiphényle	PCB 153*
2,2',3,4,4',5'-hexachlorobiphényle	PCB 138
2,2',3,4,4',5,5' heptachlorobiphényle	PCB 180*
1,2,3,4-tétrachloronaphtalène (étalon de récupération)	TCN

* Nécessaire également comme composé marqué à l'isotope ¹³C

On peut acheter les composés de référence certifiés à l'*Institute for Reference Materials and Measurements, Geel, Belgique*, *IRMM*, auprès de *Dr Ehrenstorfer* (Augsburg, Allemagne) ou de *Promochem* (Wesel, Allemagne), par exemple.

On conserve les étalons de référence à 4–6 °C. Compte tenu de leur stabilité chimique, les PCB stockés à l'obscurité sous forme solide ont une durée de conservation illimitée. Avant la pesée, il faut conserver tous les étalons de référence dont on a besoin, pendant au moins quatre heures à température ambiante.

32 Préparation de l'étalon de base

L'étalon de base Std 1 contient les composés répertoriés dans le *tableau 1*, sans les étalons internes ni les étalons de récupération. Certains des composés étalons étant cancérogènes, il faut être extrêmement prudent lors de la pesée, en respectant notamment les prescriptions d'utilisation de la balance analytique. Il faut également porter des gants à usage unique et recouvrir de papier ou d'une feuille d'aluminium la zone entourant la balance.

Avant l'emploi, il faut nettoyer soigneusement la nacelle à pesée et la spatule avec du n-hexane, dans le bain à ultrasons. On prépare l'étalon de base dans un ballon jaugé de 10 mL. La concentration de chaque composé figurant dans le *tableau 1* doit être de l'ordre de 100 ± 20 ng/ μ L, ce qui correspond à une pesée de $1'000 \pm 200$ μ g par composé. Selon le spectromètre de masse utilisé, les facteurs de réponse des différents congénères de PCB ne sont pas pareils, si bien qu'il faut, le cas échéant, adapter les concentrations. Après la pesée de chaque substance, on rince la spatule avec du n-hexane prélevé avec une pipette Pasteur et on la sèche avec du papier ménage.

On rince le contenu de la nacelle à pesée avec du n-hexane dans le ballon jaugé de 10 mL et on le remplit presque jusqu'au trait de jauge. On place ensuite le ballon jaugé dans un bain à ultrasons, jusqu'à dissolution complète. Après refroidissement, on rajoute le solvant encore manquant, puis on marque et on pèse le ballon jaugé. On reporte toutes ces données dans le répertoire des étalons.

33 Préparation des étalons internes

Avant l'emploi, il faut nettoyer soigneusement la nacelle à pesée et la spatule avec de l'hexane, dans le bain à ultrasons. On place l'étalon interne dans un ballon jaugé de 10 mL. La concentration des PCB marqués à l'isotope ^{13}C , qui sont utilisés comme composé d'étalon interne, doit être de 100 ± 20 ng/ μ L, ce qui correspond à une pesée de $1'000 \pm 200$ μ g. Après avoir pesé la substance, on rince la spatule avec de l'hexane prélevé avec une pipette Pasteur et on la sèche avec du papier ménage.

On rince le contenu de la nacelle à pesée avec de l'iso-octane dans le ballon jaugé de 10 mL et on le remplit presque jusqu'au trait de jauge. On place ensuite le ballon jaugé dans un bain à ultrasons, jusqu'à dissolution complète. Après refroidissement, on rajoute le solvant encore manquant. On marque le ballon jaugé et on le pèse. On reporte toutes ces données, ainsi que les diminutions de masse intervenues lors du prélèvement, dans le répertoire des étalons.

Pour préparer un étalon de dilution à 1:10 ou 1:100, on porte le ballon jaugé à température ambiante et on contrôle sa masse. On compense les pertes de solvant jusqu'à la dernière pesée de contrôle. On transfère 1 mL ou 0.1 mL dans un ballon jaugé de 10 mL et on dilue avec de l'iso-octane. La concentration est maintenant respectivement de 10 ± 2 ng/ μ L et 1 ± 0.2 ng/ μ L. La durée de conservation est de 24 mois. On transfère chaque fois 1 mL comme étalon de travail dans un tube à essais de 1.5 mL ayant une ouverture capillaire (CERTAN[®]).

34 Préparation de l'étalon de récupération

On utilise comme étalon de récupération le 1,2,3,4-tétrachloronaphtalène.

Avant l'emploi, il faut nettoyer soigneusement la nacelle à pesée et la spatule avec du n-hexane dans le bain à ultrasons. On place l'étalon interne dans un ballon jaugé de 10 mL. La concentration de l'étalon de récupération doit être de 100 ± 20 ng/ μ L, ce qui correspond à une pesée de $1'000 \pm 200$ μ g. Après avoir pesé la substance, on rince la spatule avec de l'hexane prélevé avec une pipette Pasteur et on la sèche avec du papier ménage.

On rince le contenu de la nacelle à pesée avec de l'iso-octane dans le ballon jaugé de 10 mL et on le remplit presque jusqu'au trait de jauge. On place ensuite le ballon jaugé dans un bain à ultrasons, jusqu'à dissolution complète. Après refroidissement, on rajoute le solvant encore manquant. On marque le ballon jaugé et on le pèse. On reporte toutes ces données, ainsi que les diminutions de masse lors du prélèvement, dans le répertoire des étalons.

Pour préparer un étalon de dilution à 1:10 ou 1:100, on porte le ballon jaugé à température ambiante et on contrôle sa masse. On compense les pertes de solvant jusqu'à la dernière pesée de contrôle. On transfère 1 mL ou 0.1 mL dans un ballon jaugé de 10 mL et on dilue avec de l'iso-octane. La concentration est maintenant respectivement de 10 ± 2 ng/ μ L et 1 ± 0.2 ng/ μ L. On transfère chaque fois 1 mL comme étalon de travail dans un tube à essais de 1.5 mL ayant une ouverture capillaire (CERTAN[®]).

35 Préparation des étalons de quantification

On sort du congélateur le ballon jaugé avec la solution de base Std 1. On porte ensuite le ballon à température ambiante et on contrôle son poids. On le place ensuite pendant 5 min dans le bain à ultrasons et on vérifie que tout est dissous. Si ce n'est pas le cas, il faut répéter le traitement aux ultrasons. On compense les pertes de solvant jusqu'à la dernière pesée de contrôle.

On transfère 0.5 mL de l'étalon de base Std 1 dans un ballon jaugé de 10 mL et on le remplit avec du n-hexane jusqu'au trait de jauge (dilution 1:20). La concentration de chaque composé est de 5 ± 1 ng/ μ L. On marque le ballon jaugé avec l'inscription Std 2, on le pèse et on le conserve au congélateur à -20 °C. La durée de conservation est de 12 mois. On reporte toutes les données, ainsi que les diminutions de masse survenues lors du prélèvement, dans le répertoire des étalons.

Pour un étalonnage à plusieurs points, on prépare cinq étalons de quantification dans la plage de 5 à 500 pg/ μ L; comme par exemple, 10, 20, 50, 200 et 500 pg/ μ L. On fixe la concentration de l'étalon interne et de l'étalon de récupération (cf. *chap. 34* et *35*) à 100 pg/ μ L environ. Pour un ballon jaugé de 10 mL, cela correspond respectivement à un ajout d'étalon Std 2 de 0.1 mL, 0.4 mL ou 1 mL pour les concentrations de 50, 200 et 500 pg/ μ L. Pour les étalons de quantification restants, il faut encore diluer l'étalon Std 2 d'un facteur 10 (Std 3). Pour les étalons internes et de récupération, on ajoute 1 mL de la dilution 1:100 à 1 ng/ μ L. Comme étalon de travail, on transfère à chaque fois 1 mL des solutions d'étalonnage dans un tube à essais de 1.5 mL ayant une ouverture capillaire (CERTAN[®]).

On peut effectuer une quantification au moyen d'un étalonnage à un point lorsque la linéarité du spectromètre de masse satisfait les conditions posées au *chapitre 4* des instructions

pratiques « *Système d'assurance de la qualité – analyse des HAP, des PCB et des dioxines dans les sols* ».

36 Stockage des solutions étalons

On conserve tous les étalons de référence à l'état solide, dans l'obscurité et à une température de 4–6 °C. Leur durée de conservation est illimitée. On conserve tous les étalons de base, internes et de récupération à –20 °C. Leur durée de conservation est de 24 mois. On conserve tous les autres étalons à 4–6 °C. Leur durée de conservation est limitée à 12 mois au maximum. Il ne faut pas faire de pesée de contrôle (pertes par évaporation <1 mg pendant six mois) des étalons de travail conservés dans des tubes à essais ayant une ouverture capillaire (CERTAN®). On ne peut les utiliser que pendant six mois au maximum.

4 Préparation des échantillons

41 Remarques préliminaires

Les échantillons de sols ne doivent contenir aucun matériau biologique (racines, résidus d'herbe). On conserve les échantillons dans des bouteilles à col large d'un volume de 0.5 à 1 L (cf. *chap. 211*). Il faut laver les bouteilles déjà utilisées, comme indiqué au *chapitre 217*. Par contre, il suffit de chauffer les bouteilles neuves à 350–450 °C.

42 Séchage et fractionnement des échantillons par tamisage

On place tous les échantillons sur une capsule de Pétri et on les sèche à l'étuve à 40 °C, jusqu'à poids constant (24 à 72 h). On calcule leur teneur en eau. On broie les échantillons grumeleux dans un mortier en porcelaine, à l'aide d'un pistil. On tamise ensuite tous les échantillons à travers une maille de 2 mm.

43 Extraction des échantillons

On pèse 10 à 25 g de la fraction ≤ 2 mm dans une cartouche Soxhlet (28x80 mm) et on ajoute 10 à 50 µL de la solution d'étalon interne (cf. *chap. 34 et 45*). On place une petite quantité de coton nettoyé tout en haut de la cartouche et on extrait ensuite l'échantillon dans un extracteur Soxhlet de 200 mL, avec 300 mL de n-hexane, pendant 24 h. On isole thermiquement l'extracteur (en l'emballant dans une natte en mousse de polyuréthane).

44 Elimination du soufre élémentaire et des composés soufrés

Les sols ne contiennent souvent que peu de soufre, ce qui ne perturbe pas la détection par spectrométrie de masse. On élimine toutefois celui-ci efficacement par traitement à l'aide de la chromatographie par perméation de gel (CPG; cf. *chap. 52*). Si l'on n'utilise pas la CPG, il faut appliquer, le cas échéant, l'une des méthodes d'élimination du soufre mentionnées au *chapitre 73* des instructions pratiques « *Système d'assurance de la qualité – Analyse des*

HAP, des PCB et des dioxines dans les sols ». Comme la méthode décrite ici a été validée avec la CPG, il faut, à la rigueur, valider également cette phase de la méthode.

45 Quantité d'étalon interne ajoutée aux échantillons

La quantité d'étalon interne qu'il faut ajouter aux échantillons dépend aussi bien de la quantité d'échantillons à préparer que de la concentration prévue. Les quantités données ci-après correspondent à une valeur indicative qu'il faut adapter, le cas échéant, aux besoins de l'échantillon. En principe, la règle est que la quantité d'étalon interne ajoutée doit correspondre à peu près à la moyenne des quantités de PCB prévues.

Valeurs indicatives

- **Matériaux non contaminés:** quantité d'échantillon: 40–50 g (éventuellement deux extractions Soxhlet), quantité d'étalon interne ajoutée: 20 µL de dilution 1:10 à 10 ng/µL (env. 200 ng par PCB), quantité d'étalon de récupération ajoutée: 20 µL de dilution 1:10 à 10 ng/µL (env. 200 ng).
- **Matériaux contaminés:** quantité d'échantillon: 5–10 g (éventuellement plus grande quantité, mais préparer seulement une partie aliquote de l'extrait), étalon interne ajouté: 20 µL de dilution 1:10 à 10 ng/µL (env. 200 ng par PCB), quantité d'étalon de récupération ajoutée: 20 µL de dilution 1:10 à 10 ng/µL (env. 200 ng).

5 Préparation de l'extrait

51 Remarques préliminaires

Les échantillons de sols peuvent contenir des composants de matrices pouvant perturber la détection des PCB par GC-ECD ou GC-MS. On peut en éliminer la plus grande partie par chromatographie par perméation de gel (CPG). Cette méthode élimine les composants perturbateurs ayant des poids moléculaires qui ne correspondent pas à ceux des PCB. Le soufre élémentaire et les humines en sont des exemples.

52 Chromatographie par perméation de gel

521 Remplissage de la colonne CPG

On pèse 50 g de Bio Beads S-X3 (cf. *chap. 222*) dans un erlenmeyer de 250 mL, on recouvre complètement l'adsorbant avec du cyclohexane/acétate d'éthyle 1+1 et on laisse tremper pendant 24 h. On transfère la suspension dans une colonne de 600 mm de long et de 25 mm de diamètre intérieur, dans laquelle on a mis en place le ballon inférieur. Une fois que le matériau de la colonne s'est déposé, on laisse s'écouler le solvant en excès par le tuyau en Téflon et on répète cette procédure jusqu'à ce que la colonne soit entièrement remplie. On place ensuite le ballon d'étanchéité supérieur et on le comprime jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de volume mort entre le matériau de remplissage et le ballon. La colonne ne doit jamais fonctionner à sec! On la conditionne en pompant du cyclohexane/acétate d'éthyle 1+1 pendant 2 h à un débit de 2 mL/min environ. On peut ensuite compacter à nouveau normalement le matériau de remplissage avec le ballon.

522 Etalonnage de la colonne CPG

Dans chaque colonne nouvellement remplie, il faut contrôler les propriétés de séparation et la capacité de la matrice d'échantillons, ainsi que la récupération des PCB. A cet effet, on dissout 500 mg d'un échantillon très riche en matrice, comme de l'huile de poisson (huile de foie de morue, par ex.), dans 5 mL de cyclohexane/acétate d'éthyle 1+1. On injecte ensuite l'ensemble de l'échantillon à l'aide d'une seringue en verre de 5 mL avec raccordement Luer. On élue ensuite avec du cyclohexane/acétate d'éthyle 1+1 à un débit de 5 mL/min. On prélève 20 fractions de 10 mL chacune (c.-à-d. 2 min env. par fraction) dans des tubes à essais tarés, on les évapore à 50 °C et on les pèse. Après vingt minutes, plus de 90 % de la graisse doit être élue. Sinon, la capacité de séparation de la colonne est insuffisante et il faut la remplir à nouveau.

On contrôle la récupération des PCB avec une quantité totale de 10–50 ng environ de chaque congénère de PCB (ce qui correspond à 1–5 ng/g env. pour une quantité d'échantillon de sol de 10 g) et une quantité correspondante d'étalon interne. On prélève ici quatre fractions de 5 min chacune. La collecte commence après 20 minutes. On quantifie chaque fraction après addition de l'étalon de récupération (10–50 ng). La somme des récupérations totales de chaque fraction doit être supérieure à 90 %. A l'aide de la répartition des congénères de PCB dans chaque fraction, on détermine le créneau horaire de la fraction définitive et on le contrôle par un nouveau test de récupération.

523 Traitement de l'extrait d'échantillon par CPG

On concentre l'extrait brut à 1 mL environ au Turbovap et on ajoute 5 mL de cyclohexane/-acétate d'éthyle 1+1. On nettoie ensuite avec les paramètres de traitement déterminés par l'étalonnage.

53 Nettoyage au gel de silice

531 Remarque préliminaire

Après le prénettoyage par CPG, on nettoie encore l'extrait d'échantillon sur du gel de silice. Pour les échantillons contenant peu de soufre et de matrice d'échantillon, on peut effectuer cette phase de traitement directement après l'extraction.

On transfère l'extrait de cyclohexane/acétate d'éthyle dans un ballon. On ajoute 50 µL de n-nonane comme « keeper » et on réduit l'extrait à 0.5–1 mL environ au Turbovap. L'extrait ne doit plus sentir l'acétate d'éthyle. Dans le cas contraire, il faut répéter la procédure.

532 Traitement au gel de silice

On recouvre d'un peu de coton le fond d'une colonne en verre de 200 mm de long et de 15 mm de diamètre intérieur. On la remplit environ à moitié avec du n-hexane et on ajoute 4 g de gel de silice (cf. *chap.* 222.3). On densifie le matériau de remplissage à l'aide d'un vibreur et on ajoute 1 g de Na₂SO₄. On lave ensuite la colonne avec 30 mL de diéthyléther à 10 % dans le n-hexane. La colonne ne doit jamais fonctionner à sec! Puis on ajoute l'extrait d'échantillon dans la colonne. On rince le ballon d'échantillonnage avec 2–3 mL de diéthyléther à 10 % dans le n-hexane et on transfère également ce volume dans la colonne.

On élue ensuite la colonne avec 30 mL de diéthyléther à 10 % dans le n-hexane. On récolte cette fraction dans un verre de Turbovap et on y ajoute 20 µL de n-nonane comme « keeper ». On réduit la fraction à 0.5 mL au Turbovap. On transfère ensuite l'extrait dans un flacon d'échantillonnage. On rince trois fois le réservoir du Turbovap avec un volume d'environ 0.15 mL de n-hexane, qu'on transfère également dans le flacon d'échantillonnage. On peut ensuite réduire le volume pour obtenir le volume final souhaité (200 µL env.), à l'aide d'un courant d'azote. La surface du solvant ne doit pas être ridée par le courant de gaz. L'échantillon est maintenant prêt pour la quantification.

6 Analyse quantitative

61 Remarques préliminaires

Avant d'effectuer l'analyse quantitative, il faut ajouter à tous les extraits d'échantillons, à l'aide d'une seringue de dosage ou d'une micropipette à usage unique, la quantité d'étalon de récupération mentionnée au *chapitre 45*. On réduit, si nécessaire, le volume de l'échantillon à 200 µL environ en soufflant avec précaution de l'azote pur. On peut ensuite injecter les quantités d'échantillons mentionnées au *chapitre 624*.

62 Séparation par chromatographie en phase gazeuse

621 Remarque préliminaire

Les séparations des PCB 28 et 31, ainsi que des PCB 138 et 163, sont particulièrement critiques. Cette dernière séparation ne s'effectue que dans des phases spécifiques (cf. commentaires et bibliographie dans les instructions pratiques « *Système d'assurance de la qualité – analyse des HAP, des PCB et des dioxines dans les sols* »).

622 Appareillage

- Chromatographe en phase gazeuse.
- Injecteur pour l'injection continue ou « sur colonne », éventuellement auto-injecteur. Volume du capillaire de vaporisation: 1 mL au minimum. Si l'on utilise un auto-injecteur, il faut remplir le capillaire avec de la laine de verre silanisée; celle-ci est modelée comme une petite cartouche Soxhlet (cf. *fig. 1*).

623 Seringues d'injection

Pour l'injection manuelle, on utilise des seringues de 5 ou 10 µL avec une aiguille rigide, non interchangeable, et un piston métallique. Il en est de même pour l'auto-injecteur.

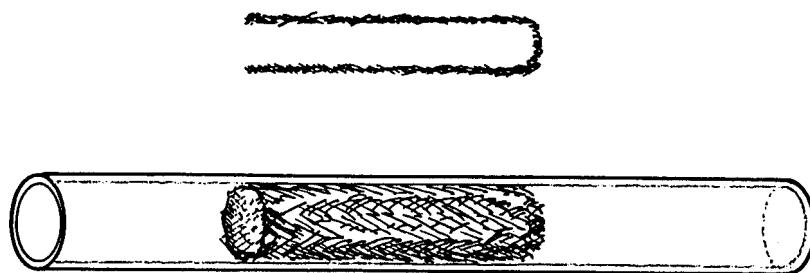
624 Capillaires de séparation

On peut utiliser les capillaires de séparation suivants:

- 5%-phényl-95%-méthylpolysiloxane: p. ex. DB5, Ultra 2, CP-Sil 8, RTx5 ou similaire, immobilisé, épaisseur de film 0.1 µm.
- 14%-cyanopropylphényl-86%-méthylpolysiloxane: p. ex. DB1701, HP-1701, CP-Sil 19, RTx1701 ou similaire, immobilisé, épaisseur de film 0.1 µm.

- *90%-biscyanopropyle-10%-phénylcyanopropylpolysiloxane*: p. ex. RTx2330, SP-2330, CP-Sil 84 ou similaire, immobilisé, épaisseur de film 0.1 μm .
- *Dimensions des capillaires*: capillaires en quartz revêtu de polyimide, longueur 25 ou 30 m, diamètre intérieur 0.20 ou 0.25 mm.

Figure 1: Positionnement et structure de la laine de verre lors de l'emploi de l'auto-injecteur.



625 Conditions d'injection et de séparation

- *Gaz porteur*: He, vitesse du flux 35–45 cm/s.
- *Débit de gaz à l'échappement*: 50 $\pm$ 10 mL He/min.
- *Rinçage du septum*: 0.8–1.0 mL He/min.
- *Température d'injection*: 280 °C.
- *Température d'interface GC/MS*: 260 °C.

Conditions d'injection: injection continue (auto-injecteur ou injection avec aiguille chaude) d'un échantillon de 1 à 3 μL , temps d'attente 2 min avant l'ouverture du robinet de décharge.

Programme de température: seulement informatif, doit être adapté en fonction des dimensions du capillaire et de la phase. 60 °C, temps d'attente 2 min, 60 °C jusqu'à 150–190 °C avec 30 °C/min, de 150–190 °C à 230–280 °C avec 3 °C/min environ, isotherme (6.5–15 min).

Injection manuelle avec une aiguille chaude: cette technique permet de transférer quantitativement dans le capillaire même les PCB très peu volatils:

- Aspirer l'échantillon dans la seringue jusqu'à ce que l'aiguille soit vide (volume d'air visible de 2–3 mm).
- Introduire l'aiguille vide et attendre 5 à 10 s (l'aiguille est chauffée).
- Injecter l'échantillon; la surpression provoquée par la vaporisation du solvant extrait l'échantillon de l'aiguille sous forme de gouttelettes d'aérosol.

Comme variante, on peut utiliser l'injection « *on-column* » – dans une pré-colonne désactivée mais pas chargée (« *retention gap* ») de 2 m de long et de 0.32 à 0.53 mm de diamètre intérieur environ.

Il faut contrôler la plage de temps de mesure pour chaque groupe d'ions (cf. *chap.* 632), avec un échantillon dopé ou un mélange étalon. Un contrôle précis de toutes les plages de temps de mesure n'est nécessaire que lorsqu'on utilise un nouveau capillaire de séparation pour la première fois ou lorsque les temps de rétention ont beaucoup changé (>30 s). Normalement, il suffit de corriger les plages de temps de rétention de chaque groupe – selon la différence de temps de rétention avec le PCB 118.

63 Quantification par spectrométrie de masse

631 Appareillage

On utilise un spectromètre de masse avec ionisation électronique (IE). Dans les conditions de détection décrites au *chapitre* 632, il faut atteindre les limites d'indication typiques suivantes pour la quantité totale d'échantillon (rapport signal/bruit 3:1 pour le signal GC): pour une injection de 1 μL d'extrait d'échantillon, 10 à 20 pg environ. Un volume d'échantillon de 200 μL , par exemple, correspond à une quantité totale de 2 à 4 ng par échantillon.

632 Conditions d'optimisation et de détection

- Optimisation manuelle du rendement ionique de la source d'ions et de la transmission du spectromètre de masse quadripolaire, avec de la perfluorotributylamine (PFTBA), à l'aide de masses fragmentaires m/z 219.0, 264.0 et 414.0. On règle la largeur du signal à mi-hauteur à 0.55 ± 0.03 u et on étalonne l'échelle de masse avec une précision de ± 0.05 u.
Energie des électrons: 70 eV (IE), température de la source ionique 200 °C.
- Détection des ions M^{+} et $[M+2]^{+}$, ainsi que des ions $[M+2]^{+}$ et $[M+4]^{+}$. On amorce le spectromètre de masse en mode SIM (« *Selected Ion Monitoring* »). Temps de mesure (« *dwell time* »): 50 ms/ion ou au moins 10 à 12 points de mesure par signal chromatographique – au total ≤ 11 ions par groupe.

Pour la quantification, on utilise le programme SIM qui figure dans le *tableau* 2. Il faut déterminer par un étalonnage de masse dynamique la masse exacte qui donne le meilleur rapport signal/bruit (rapports signal/bruit d'environ -0.2 à $+0.2$ u de la masse nominale).

Tableau 2: Masses des groupes d'ions pour la quantification des PCB par GC/MS. Pour la quantification, on utilise l'ion ayant la masse la plus élevée. Les groupes doivent éventuellement être modifiés en fonction de la phase stationnaire.

Groupe n°	PCB n°	M ⁺	[M+2] ⁺
1	PCB 28, PCB 31	255,9	257,9
	1,2,3,4-TCN	263,9	265,9
	¹³ C-PCB 28	267,9	269,9
2	PCB 52	289,9	291,9
	¹³ C-PCB 52	301,9	303,9
	1,2,3,4-TCN	263,9	265,9
3	PCB 101, PCB 118	325,8*)	327,8*)
	¹³ C-PCB 118	337,9*)	339,9*)
4	PCB 138, PCB 153	359,8*)	361,8*)
	¹³ C-PCB 153	371,8*)	373,8*)
5	PCB 180	393,8*)	395,8*)
	¹³ C-PCB 180	405,7*)	407,7*)

*) Ion [M+2]⁺ ou M+4]⁺

64 Exécution de la quantification

Une fois l'analyse terminée, on imprime toutes les surfaces intégrées et les fragmentogrammes de masse de chaque PCB. On évalue visuellement la qualité de l'analyse à l'aide des points suivants (cf. également *chap. 7*, assurance de la qualité):

- Les fragmentogrammes de masse contiennent-ils des signaux d'interférences? Manque-t-il des composés PCB qui devraient être présents dans les échantillons, ou y a-t-il des signaux secondaires qui n'en font pas partie?
- Les temps de rétention des composés PCB sont-ils justes, par rapport à ceux de l'étalon de référence (cf. *chap. 76*)?
- La séparation par chromatographie en phase gazeuse est-elle suffisante (cf. instructions pratiques « *Système d'assurance de la qualité – Analyse des HAP, des PCB et des dioxines dans les sols* »)?
- Le rapport signal/bruit est-il suffisant pour une détermination quantitative?
- Les rapports d'intensité des fragmentogrammes de masse correspondent-ils, dans un intervalle de ±15 %, aux distributions des isotopes correspondants qui ont été déterminés pour la solution d'étalonnage?

Par ailleurs, toutes les exigences correspondantes mentionnées dans les instructions pratiques « *Système d'assurance de la qualité – Analyse des HAP, des PCB et des dioxines dans les sols* » doivent être respectées.

C'est seulement lorsque tous les points mentionnés ci-dessus ont été jugés corrects que l'on calcule les concentrations dans l'échantillon. On utilise à cet effet un programme de calcul de tableaux installé sur un programme approprié du commerce. Si celui-ci n'est pas disponible, on utilise le programme de quantification fourni par le fabricant du spectromètre de masse.

On effectue tous les calculs selon le principe suivant:

- On calcule les facteurs de rétention relatifs rf_i de chaque composé PCB i par rapport au composé comme étalon interne correspondant (ISTD). On utilise pour cela les surfaces intégrées et les concentrations de l'étalon de quantification:

$$rf_i = \frac{\text{conc. PCB}_i \times \text{surface ISTD}}{\text{conc. ISTD} \times \text{surface PCB}_i}$$

rf_i : facteur de rétention relatif au PCB $_i$ et à l'étalon interne ISTD
 conc.: concentration dans l'étalon de quantification

- On calcule la quantité totale du composé PCB i dans l'échantillon. On a besoin, pour ce faire, des surfaces intégrées du PCB $_i$ et de l'étalon interne ISTD, ainsi que de la quantité totale d'ISTD utilisée pour l'échantillon:

$$M_i = \frac{\text{quantité d'ISTD} \times \text{surface PCB}_i \times rf_i}{\text{surface ISTD}}$$

M_i : quantité totale de PCB i dans l'échantillon
 Quantité d'ISTD: quantité totale d'ISTD ajoutée dans l'échantillon

- On calcule la concentration de l'échantillon en divisant la quantité totale M_i par la quantité d'échantillon préparée.
- On calcule le taux de récupération W_i de l'ISTD (ajouté comme étalon interne avant la préparation de l'extrait) en %, à l'aide de l'étalon de récupération (étal. réc.). On ajoute celui-ci à l'échantillon immédiatement avant la quantification:

$$rf_w = \frac{\text{conc. ISTD} \times \text{surface étal. réc.}}{\text{conc. étal. réc.} \times \text{surface ISTD}}$$

rf_w : facteur de rétention de l'ISTD par rapport à l'étalon de récupération

$$W(\%)_i = \frac{\text{quantité étal. réc.} \times \text{surface ISTD} \times rf_w \times 100}{\text{quantité totale ISTD ajoutée} \times \text{surface étal. réc.}}$$

$W(\%)_i$: récupération en % de l'ISTD ajouté
 quantité étal. réc.: quantité totale d'étalon de récupération ajoutée à l'échantillon
 quantité totale ISTD ajoutée: quantité totale d'ISTD ajoutée à l'échantillon

7 Assurance de la qualité

71 Contrôle des solutions étalons pour la quantification

Avant de les utiliser, il faut comparer avec l'étalon utilisé auparavant tous les étalons de référence et de travail nouvellement préparés. Des écarts situés à l'intérieur des limites de répétabilité de la méthode de quantification ($\pm 10\%$) sont acceptables. Il faut contrôler au moins une fois par an l'étalon de base, par rapport à un étalon de référence certifié (NIST SRM 1492 « Chlorinated pesticides in hexane » ou BCR CRM 365 « Polychlorinated biphenyls in iso-octane », par ex.) ou aux étalons de référence d'un essai interlaboratoires. Ceux-ci sont traités comme étalons de référence et conservés à 20 °C.

On peut obtenir aussi bien des étalons de référence cristallins certifiés avec une pureté supérieure à 99.5 % que des solutions de référence certifiées avec une précision de $\pm 5\%$.

Des différences de concentrations entre les étalons de différents laboratoires sont donc acceptables et considérées comme normales si elles n'excèdent pas 10 %.

72 Fréquence d'injection de l'étalon de quantification

Il faut injecter l'étalon de quantification (avec une linéarité suffisante) ou la série d'étalonnage avant chaque série d'échantillons et au moins tous les dix échantillons. Lors de séries d'échantillons comportant moins de dix échantillons, il faut injecter encore une fois l'étalon après le dernier échantillon.

73 Valeurs à blanc lors de l'extraction et du traitement de l'extrait

On trouve sur ce sujet un résumé dans les instructions pratiques « *Système d'assurance de la qualité – Analyse des HAP, des PCB et des dioxines dans les sols* ». Pour une méthode complète (préparation des échantillons/extraction/traitement/quantification), il faut contrôler les valeurs à blanc de tous les PCB mesurés dans les situations suivantes:

- lors de l'analyse d'échantillons avec des différences de concentrations < 20 , au plus tard après 10 échantillons sur le même système de traitement;
- lors du transfert d'une matrice d'échantillon sur une autre, lorsque le niveau de concentration prévu est au moins dix fois inférieur;
- après un nettoyage complet ou une remise en état du système de séparation;
- après l'analyse d'un échantillon ayant des concentrations anormalement élevées (facteur > 100 fois les concentrations « normales »);
- pour des échantillons très importants, dont le niveau de concentration est inconnu, il faut toujours contrôler préalablement la valeur à blanc de l'unité de traitement utilisée.

Pour pouvoir accepter les résultats d'un essai à blanc, les conditions suivantes doivent être remplies:

- les valeurs à blanc de tous les PCB entrent dans les limites de détection pour un rapport signal/bruit de 3:1, ou se trouvent au moins d'un facteur 10 au-dessous des plus faibles concentrations mesurées;
- les taux de récupération de l'étalon interne ajouté se situent entre 70 et 110 %.

74 Analyse des échantillons témoins

Les méthodes d'analyse et de quantification des PCB sont basées sur l'emploi d'étalons internes comme étalon de préparation de l'extrait et étalon de récupération. Cette technique présente l'avantage qu'il existe pour chaque échantillon analysé une assurance de la qualité complète sous forme de calcul des taux de récupération de l'étalon interne ajouté. De plus, l'assurance de la qualité décrite exige un contrôle relativement fréquent des valeurs à blanc (tous les 10 échantillons environ). La méthode utilisée à cet effet est identique à celle d'un échantillon réel. Il ne manque que la matrice d'échantillon.

On contrôle la reproductibilité de la quantification en analysant régulièrement l'étalon de contrôle. On injecte celui-ci tous les 20 échantillons de PCB ou après le dernier. Pour chaque composé de PCB, on reporte les résultats dans un diagramme de contrôle.

Suite aux mesures précitées pour le contrôle de la qualité, un contrôle supplémentaire de la méthode d'analyse n'est nécessaire que dans une mesure limitée. De plus, on analyse quatre fois par an un échantillon de référence certifié, p. ex. le PCB BCR 481 dans les sols industriels, le PCB BCR-536 dans des sédiments d'eau douce de ports (disponibles tous deux à l'*Institute for Reference Materials and Measurements, IRMM*, Geel, Belgique), le PCB RT 910 dans les sols, les composés organiques RT 912 dans les sols contaminés ou le PCB SRM 1939 dans les sédiments de cours d'eau (les trois derniers et autres échantillons de référence sont disponibles chez *LGC-Promochem, Wesel, Allemagne*). La différence entre les résultats d'analyse et les valeurs certifiées ne doit pas excéder $\pm 10\%$.

Etant donné que les coûts et le temps nécessaires aux essais interlaboratoires sont très élevés pour les PCB, on n'organise que peu d'inter-étalonnages pour les PCB dans différentes matrices d'échantillons. L'objectif est de participer au moins une fois par année à un essai interlaboratoires pour les PCB.

75 Archivage des informations d'assurance de la qualité

Les particularités figurent dans les instructions pratiques « *Système d'assurance de la qualité – Analyse des HAP, des PCB et des dioxines dans les sols* ».

76 Homologation des résultats

Un résumé figure dans les instructions pratiques « *Système d'assurance de la qualité – Analyse des HAP, des PCB et des dioxines dans les sols* ». On retiendra notamment que:

- le temps de rétention d'un composé PCB doit se trouver à l'intérieur d'une fenêtre de ± 3 s par rapport au temps de rétention de l'étalon de quantification;
- le rapport des surfaces entre les deux ions mesurés d'un composé PCB doit se trouver dans les $\pm 20\%$ de la valeur trouvée pour l'étalon de quantification;
- le rapport signal/bruit doit être d'au moins 3:1 pour une détection et 10:1 pour une quantification;
- le taux de récupération de l'étalon interne ajouté doit être situé entre 50 % et 110 % de l'étalon de récupération ajouté.

8 Précision et reproductibilité de la méthode

- La précision de la concentration de l'étalon de référence obtenu est de ± 5 % environ.
- L'écart type d'au moins cinq analyses parallèles d'un échantillon homogène est de ± 10 %. Pour des échantillons difficiles à homogénéiser, on accepte ± 20 %.
- L'analyse de séries de longue durée d'échantillons témoins a donné une plage d'incertitude de mesure de ± 10 – 25 %.

9 Bibliographie

Le chapitre 74 des instructions pratiques « *Système d'assurance de la qualité – Analyse des HAP, des PCB et des dioxines dans les sols* » comprend une bibliographie détaillée des méthodes utilisées dans le présent document. Il contient, en outre, des données sur des techniques alternatives et des points critiques qui pourraient constituer une source de problèmes.
