

**E-III-1.1v2 - DÉTERMINATION PAR
CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE / SPECTROMÉTRIE DE
MASSE DES HYDROCARBURES AROMATIQUES ET
HALOGÉNÉS VOLATILS, DU NAPHTALÈNE ET DE
CERTAINS ÉTHERS DANS L'EAU – MÉTHODE PAR
PURGE ET PIÉGEAGE AVEC DÉSORPTION THERMIQUE**

1. Objet

La présente méthode de référence spécifie une procédure pour la détermination quantitative par chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures monoaromatiques volatils, des hydrocarbures halogénés volatils, du naphthalène et de certains éthers contenus dans l'eau.

2. Domaine d'application

La présente méthode de référence est applicable à tous les types d'eaux. Dans les conditions spécifiées, les limites inférieures de détermination suivantes sont applicables :

- hydrocarbures aromatiques volatils et naphthalène : 0.1 µg/l;
- hydrocarbures halogénés volatils : 0.1 µg/l ;
- éthers aliphatiques (sous la forme MTBE, ETBE, TAME) : de 1 à 10 µg/l.

La limite inférieure de détermination dépend du matériel utilisé, de la dilution éventuelle de l'échantillon avant analyse ainsi que de la maîtrise de la contamination des blancs.

3. Définitions et abréviations

Composés volatils : composés organiques ayant un point d'ébullition inférieur à 220 °C sous une pression de 101 kPa.

CG/SM : chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse.

Purge et piégeage : entraînement des composés volatils par un gaz inerte diffusé au travers d'un échantillon liquide (ou solide) et piégeage de ces composés sur un agent adsorbant approprié. Les composés sont désorbés par une élévation rapide de température et entraînés par le gaz vecteur sur la colonne capillaire de chromatographie gazeuse.

4. Interférences

Les composés volatils dans l'air ambiant, dans le méthanol d'extraction, dans l'eau de dilution. Les silanes présents dans les joints, le bleeding de colonne, etc... Les esters, cétones et aldéhydes, les composés soufrés, etc.



5. Principe

Ajout d'une quantité connue d'une solution d'étalons internes deutérés à une prise d'essai représentative de l'échantillon. Analyse par purge and trap, injection cryofocalisée et chromatographie gazeuse sur colonne capillaire couplée à la détection par spectrométrie de masse. L'identification des composés est réalisée par vérification de la concordance des temps de rétention avec ceux de substances de référence et comparaison du spectre de masse avec un spectre de référence. La quantification des composés est réalisée par comparaison des aires des pics de traces ioniques caractéristiques avec celles d'étalons internes et d'une solution d'étalons externes.

6. Conditionnement et conservation de l'échantillon

Les échantillons sont prélevés en double et sans espace de tête dans des flacons de type "EPA" de 40 ml munis d'un bouchon couronne garni d'un septum silicone/teflon préalablement additionnés de 0.5 g d'hydrogénosulfate de sodium hydraté. Ils sont conservés au frais (à 4 °C) à l'abri de la lumière. Les échantillons sont additionnés d'un volume connu d'une solution d'étalons internes. Les échantillons d'apparence visqueuse ou présentant une charge particulaire non sédimentable seront filtrés, après dilution éventuelle, sur filtre-seringue de porosité 0.45 µm. Durée de conservation maximale recommandée : 2 semaines.

7. Appareillages et matériels utilisés

- Dispositif d'échantillonnage automatique.
- Dispositif de purge/piégeage (en ligne): purge à l'hélium, piège au charbon actif (e.g. Carbotrap™ de type VOCARB3000⁽¹⁾, Supelco) ou au 2,6-diphényl-p-phénol (e.g. Tenax™), ligne de transfert thermostatisable en silice fondue, verrerie de purge avec fritté d'un volume de 5 ml.
- Dispositif de cryofocalisation par détente de CO₂ liquide (-50 °C) ou azote liquide (-80 °C).
- Chromatographe en phase gazeuse.
- Colonne de chromatographie capillaire en silice fondue, phase non polaire à semi-polaire permettant une séparation suffisante et avérée des composés d'intérêt, (e.g. AT-624, 60 m x 0.25 mm d.i.x 1,4 µm df, Grace ⁽¹⁾).
- Spectromètre de masse capable de balayer la gamme de masses d'intérêt (35-265 uma), énergie des électrons d'impact à -70 eV.
- Matériel informatique d'acquisition, traitement, sauvegarde et édition des résultats.
- Petit matériel de laboratoire : seringues de précision, propipette réglable, pipettes pasteur, filtres-seringue, ...
- Balance analytique de laboratoire au dixième de milligramme.
- Verrerie de laboratoire lavée suivant les procédures en vigueur.
- Flaconnages de type "EPA" 20 et 40 ml, bouchons couronnes, septa silicone-teflon prétraités pour l'analyse des composés organiques volatils (OSWER 9360.4-03).

⁽¹⁾ Ce matériel est renseigné à titre indicatif, tout matériel de capacité équivalente aux propriétés démontrées peut être utilisé.

8. Réactifs utilisés

8.1. Eau, p.a., exempte de composés volatils

8.2. Méthanol, p.a., exempt de composés volatils

8.3. Etalons internes deutérés, (minimum deux) : benzène-d6, toluène-d8, p-xylène-d10, styrène-d8, dichloréthane-d4, chlorobenzène-d5, naphthalène-d8, produits purs.

8.4. Etalons externes (natifs) : benzène, toluène, éthylbenzène, m-, p-, o-xylènes, styrène, naphthalène, méthyl-tert-butyléther, dichlorométhane, trichlorométhane, tétrachlorométhane, chloréthylène, 1,2-dichloréthylène (E- et Z-), trichloréthylène, tétrachloréthylène, 1,2-dichloréthane, 1,1,1-trichloréthane, 1,1,2-trichloréthane, p.a., purs ou en solution méthanolique concentrée (e.g. 2000 µg/ml CH₃OH, Supelco #502111)⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Ce réactif est renseigné à titre indicatif, tout réactif équivalent aux propriétés démontrées peut être utilisé.

8.5. Préparation des solutions étalons deutérés.

Dilution des étalons internes deutérés dans le méthanol pour obtenir une solution de dopage à 1.0 µg/ml.

8.6 Dilution des étalons natifs dans le méthanol pour obtenir une série de solutions de dopage de 0.5 à 20 µg/ml (dopage de 20 µl dans 40 ml d'échantillon, équivalent à des concentrations de 0.25 à 10 µg/l. Cinq concentrations au moins sont utilisées pour établir une courbe complète d'étalonnage et établir la zone de linéarité. La concentration à 2.0 µg/ml est utilisée ultérieurement en contrôle journalier.

9. Préparation de l'échantillon

9.1 Une prise d'essai est transférée dans un flacon de type EPA 40 ml préalablement taré, pesée précisément et fortifiée de 20 µl de la solution d'étalons internes deutérés. Chaque ajout est contrôlé par pesée.

9.2 Parallèlement aux échantillons, un blanc est réalisé par ajout d'étalon interne dans une prise d'essai d'eau de qualité 'pour analyse'.

9.3 Un contrôle-étalon est réalisé de la même manière que le blanc en y additionnant 20 µl de la solution méthanolique à 2 µg/ml d'étalons natifs.

10. Mode opératoire

Cinq millilitres d'échantillon sont transférés dans la verrerie du purge-and-trap par l'échantillonneur automatique, purgés à l'hélium puis vidangés. Les analytes piégés sur la colonne d'adsorption sont désorbés thermiquement et balayés par le gaz porteur, via la ligne de transfert thermostatée, vers le piège de cryofocalisation préalablement refroidi. Le piège est rapidement amené à une température élevée pour libérer les analytes dans la colonne de chromatographie gazeuse.

L'analyse est réalisée par spectrométrie de masse avec ionisation par impact électronique et acquisition en mode balayage en masse.

Paramétrage indicatif du système purge and trap et du module de cryofocalisation :

| <u>Paramètre</u> | <u>Valeur de consigne</u> |
|---------------------------------------------|---------------------------|
| <u>Etape de stand-by/purge</u> | |
| Pression d'entrée (He 6.0) | 22 psi |
| Température ligne de transfert | 130 °C |
| Température valve | 130 °C |
| Température piège à humidité (MCS) | 50 °C |
| Température de purge | 35 °C |
| Température du cryofocalisateur en attente | 100 °C |
| Temps de purge | 11 min. |
| <u>Etape de désorption/cryofocalisation</u> | |
| Préchauffage de désorption | 245 °C |
| Temps de désorption | 5 min. |
| Température de désorption | 250 °C |
| Température de cryofocalisation | - 50 °C |
| <u>Etape d'injection/ reconditionnement</u> | |
| Temps d'injection | 1 min. |
| Température d'injection | 180 °C |
| Temps de reconditionnement du piège | 10 min. |
| Température de reconditionnement du piège | 260 °C |
| Température de reconditionnement du MCS | 200 °C |

Paramétrage indicatif du chromatographe en phase gazeuse:

Programmation du four : 35 °C (5:00 min) 5°C/min / 120 °C (0:00) 20°C/min / 200 °C (19:00 min.)

Température de la ligne de transfert : 220 °C

Paramétrage indicatif du spectromètre de masse (ion-trap)

Mode de travail : impact électronique (courant d'émission : 10 µA)

Acquisition : en balayage de 35 à 265 uma

délai d'acq. : 2 min.,

temps de préscan : 100 µsec.,

temps de scan: 1 sec.,

intensité cible: 20000 coups,

durée d'ionisation maximale : 25 msec.,

masse de bruit de fond : 39 uma

Températures : 'analyseur' : 200 °C

'manifold' : 50 °C

Etalonnage en masse : sur le FC43 (CAS : 311-89-7)



11. Calcul

Les temps de rétention définis par l'analyse des solutions étalons et les abondances relatives d'ions caractéristiques sont utilisés pour la reconnaissance automatique des pics.

Identification des composés recherchés: critère de temps de rétention

- Les temps de rétention relatifs sont déterminés relativement à un étalon interne en utilisant une solution d'étalonnage.
- Le temps de rétention relatif (calculé par rapport à un étalon de temps de rétention) doit être inférieur à 2.
- L'écart de temps de rétention absolu d'un composé à identifier doit être inférieur à 1 seconde si le temps de rétention est inférieur à 500 secondes, l'écart de temps de rétention relatif d'un composé à identifier doit être inférieur à 0.2 % si le temps de rétention est compris entre 500 et 5000 secondes, l'écart de temps de rétention absolu d'un composé à identifier doit être inférieur à 6 secondes si le temps de rétention est supérieur à 5000 secondes.

Identification des composés recherchés: ions diagnostics

Si seulement des ions sélectionnés sont détectés, utiliser s'ils sont disponibles (ISO 22892:06) au moins trois ions de diagnostic, en choisissant de préférence les valeurs de masse (u) les plus élevées (ISO 15680 : 03).

Remarque : d'autres critères de sélection d'ions de diagnostic sont énoncés dans l'ISO 22892:06.

Critères généraux de sélection des ions diagnostic d'identification de l'ISO 22892:2006

- Un signal utile doit avoir un rapport signal/bruit supérieur à 3.
- La vitesse de balayage doit être supérieure à 10 fois la fréquence d'apparition des pics avec un minimum de sept balayages par pic.
- La résolution en masse doit permettre une largeur de pic à mi-hauteur de chaque masse réglée de moins de 0.7 uma.
- L'abondance relative des ions de diagnostic est déterminée par rapport à l'ion le plus abondant à partir de trois injections au moins de la solution étalon (valeur d'aire ou hauteur du pic de la trace spécifique de l'ion).
- Les ions de diagnostic d'un même composé doivent avoir un temps de rétention différent entre eux de moins de 20 % de la largeur à mi-hauteur du pic (moins d'une seconde d'écart dans les conditions de balayage minimales).

Pour qu'il y ait **identification**, il faut que trois ions diagnostics du composé à identifier aient une intensité relative s'écartant de moins de $(0.1 \times I_{std} + 10)$ % des abondances déterminées dans la solution étalon. S'il n'y a pas trois ions ou si ceux-ci sont insuffisamment intenses, le principe d'acquisition de trois indices de concordance au moins implique la confirmation par d'autres moyens. Deux indices de concordance seulement représentent une **indication** de présence. Aucun indice implique l'absence du composé recherché ou une concentration à tout le moins **inférieure à la limite de détection**.

Quantification des composés recherchés

Les intégrations des chromatogrammes sont contrôlées individuellement et le calcul des concentrations finales est réalisé sur base de la méthode de l'étalonnage interne (rapport de la surface des pics d'analytes relativement à l'étalon interne deutéré correspondant en fonction du rapport des concentrations).

Les résultats sont exprimés en $\mu\text{g/l}$; les résultats individuels des xylènes sont sommés.

Dans le cas où la teneur obtenue est supérieure à la limite maximale de linéarité de réponse, l'échantillon est dilué et réanalysé.

Ions caractéristiques recommandés pour la quantification :

| <u>Composé</u> | <u>m/z</u> |
|--------------------------------|------------|
| Benzène | 78 |
| Toluène | 91/ 92 |
| Ethylbenzène | 91/106 |
| Xylènes | 91/106 |
| Styrène | 104 |
| Benzène deutéré | 84 |
| Toluène deutéré | 98/ 100 |
| Xylène deutéré | 98/116 |
| Styrène deutéré | 112 |
| MTBE | 73 |
| Dichlorométhane | 84/49 |
| Trichlorométhane | 83/85 |
| Tétrachlorométhane | 82/117 |
| Chloréthylène | 62 |
| 1,2-dichloréthylène (E- et Z-) | 61/96 |
| Trichloréthylène | 95/130 |
| Tétrachloréthylène | 94/129/166 |
| 1,2-dichloréthane | 62 |
| 1,1,1-trichloréthane | 97/61/117 |
| 1,1,2-trichloréthane | 61/83/97 |
| 1,2-dichloréthane deutéré | 65 |
| Chlorobenzène deutéré | 82/117 |
| Naphtalène | 128 |
| Naphtalène deutéré | 136 |

Equations du calcul de concentration

Détermination de la réponse relative du composé x dans l'étalon

$$R_{rel,x,y} = \frac{R_x \cdot C_{ISy}}{R_{ISy} \cdot C_x} \quad \text{Equation 1}$$

où

- R_x est la réponse du composé x;
- R_{ISy} est la réponse de l'étalon interne y;
- C_{ISy} est la concentration de l'étalon interne y;
- C_x est la concentration du composé x;



Détermination de la concentration

$$w_i = \frac{R_{e,i}}{R_{e,IS}} \cdot \frac{m_{e,IS}}{R_{rel,i,IS}} \cdot \frac{1}{m} \cdot X_f \quad \text{Equation 2}$$

où

| | |
|----------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| w_i | est la concentration du composé i dans l'échantillon ($\mu\text{g/l}$); |
| $R_{e,i}$ | est la réponse du composé i dans l'échantillon; |
| $R_{e,IS}$ | est la réponse de l'étalon interne dans l'échantillon; |
| $m_{e,IS}$ | est la masse de l'étalon interne dans l'échantillon en nanogrammes; |
| $R_{rel,i,IS}$ | est la réponse relative du composé i par rapport à l'étalon interne dans l'étalon; |
| m | est la masse de la prise d'essai en grammes; |
| X_f | est le facteur de dilution de l'échantillon. |

12. Sécurité

Il convient de toujours garder à l'esprit que de nombreuses substances volatiles sont toxiques (par absorption cutanée, inhalation, ingestion). Port de gants, de lunettes, de vêtements de protection et travail sous hotte sont recommandés.

La pratique de la chromatographie en phase gazeuse présente des risques de brûlures ainsi que de blessures oculaires. Port de gants et de lunettes de protection sont recommandés.

Les résidus de solutions méthanoliques doivent être éliminés dans le respect de la réglementation.

13. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région wallonne.
- L'identification complète de l'échantillon.
- Les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis.
- Les références de date de prélèvement et de début de traitement de l'échantillon.
- Les résultats du dosage conformément au point 11.
- Les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

14. Références

ISO 15680 : 2003 Qualité de l'eau -Hydrocarbures aromatiques monocycliques, naphthalène, composés chlorés par P/T- GC FID, ECD ou MS.

ISO 22892 : 2006 Lignes directrices pour l'identification de composés cibles par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse.

ISO 15009: 2012 Qualité du sol – Détermination par chromatographie gazeuse des hydrocarbures aromatiques volatils, du naphthalène et d'hydrocarbures halogénés – Méthode par purge et piégeage avec désorption thermique.

15. Annexe

Liste des ions de diagnostic recommandés à utiliser pour l'identification (ISO 22892:06)

| Composé | N° CAS | I ₁ (m/z) | I ₂ (m/z) | I ₃ (m/z) |
|---------------------|-----------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| MTBE | 1637-04-4 | 73 | 57 | |
| TAME | 994-05-08 | 73 | 55 | 87 |
| Dichlorométhane | 75-09-2 | 84 | 86 | 49 |
| 1,1-dichloréthane | 75-34-3 | 63 | 65 | 83 |
| 1,2-dichloréthane | 107-06-2 | 62 | 64 | 98 |
| 1,1-dichloréthylène | 75-35-4 | 96 | 98 | 61 |
| 1,2-dichloréthylène | 156-59-2 (Z-) | 96 | 98 | 61 |
| | 156-60-5 (E-) | 96 | 98 | 61 |
| 1,1-dichloropropane | 78-99-9 | 77 | 79 | 78 |
| 1,2-dichloropropane | 78-87-5 | 62 | 63 | 76 |
| 1,3-dichloropropane | 142-28-9 | 76 | 78 | 63 |
| 2,2-dichloropropane | 594-20-7 | 77 | 79 | 97 |
| 1,1-dichloropropène | 563-58-6 | 75 | 110 | 77 |
| 1,3-dichloropropène | 10061-01-5 (Z-) | 75 | 110 | 77 |
| | 10061-02-6 (E-) | 75 | 110 | 77 |
| 2,3-dichloropropène | 78-88-6 | 75 | 110 | 77 |
| Benzène | 71-43-2 | 78 | 77 | |
| Toluène | 108-88-3 | 91 | 92 | |
| Ethylbenzène | 100-41-4 | 91 | 106 | |
| o-Xylène | 95-47-6 | 91 | 106 | |
| m-Xylène | 108-38-3 | 91 | 106 | |
| p-Xylène | 106-42-3 | 91 | 106 | |
| Naphtalène | 91-20-3 | 128 | 102 | |