

**S-III-9V1 : DÉTERMINATION PAR CHROMATOGRAPHIE
GAZEUSE ET DÉTECTION PAR CAPTURE D'ÉLECTRONS DES
PCB N° 28, 52, 101, 118, 138, 153 ET 180 DANS LES SOLS Y
COMPRIS LES SÉDIMENTS**

1. Objet

La présente méthode de référence spécifie une procédure pour la détermination quantitative par chromatographie gazeuse à détection par capture d'électrons des PCB n° 28, 52, 101, 118, 138, 153 et 180 (selon la numérotation de Ballschmiter) dans les sols (y compris les sédiments) .

2. Domaine d'application

Cette procédure est applicable aux sols (y compris les sédiments).

La gamme de mesure applicable est de 1 à 500 µg environ par congénère de PCB/kg de matière brute.

3. Définitions et abréviations

GC-ECD : Chromatographie gazeuse – détection par capture électronique

PCB : Polychlorobiphényles ou biphényles polychlorés.

4. Interférences

Les interférences potentielles sont dues aux : acides gras, détergents, phtalates, silicones (siloxanes), pesticides chlorés, composés nitro semi-volatiles, polysulfures (S6, S8, ...), ...

5. Principe

L'échantillon séché à 40 °C et broyé à 250 µ est extrait au solvant chaud avec de l'hexane, un étalon interne est alors ajouté à l'extrait. Celui-ci est séché sur sulfate et concentré sous flux d'azote. Il est ensuite purifié sur une colonne de Florisil, désulfuré par macération au cuivre et reconcentré sous flux d'azote.

L'analyse est réalisée par GC-ECD sur colonne capillaire. L'étalonnage interne corrige les rendements de purification et les fluctuations à l'injection. Les calculs sont basés sur la détermination préalable de facteurs de réponse. Il n'est pas tenu compte du rendement d'extraction.



6. Conditionnement et conservation de l'échantillon

Les échantillons sont prélevés dans des conteneurs en verre (fumé de préférence) munis de bouchons à revêtement PTFE ou à défaut dans des récipients en polyéthylène et conservés au frais à l'abri de la lumière directe. Les échantillons sont extraits au plus vite et dans un délai de dix jours (voir ISO 14507). Les extraits peuvent être conservés au réfrigérateur un mois en flacon hermétique et protégé de la lumière. Néanmoins, les échantillons séchés à 40 °C et broyés à 250 µm peuvent être conservés un mois.

7. Appareillages et matériels utilisés

- Chromatographe en phase gazeuse, muni d'un détecteur à capture d'électrons.
- Extracteur à solvant pressurisé
- Cellules d'échantillonnage pour dito
- Trébuchet (pesée à 0,1 g près)
- Balance analytique de laboratoire de résolution 0,1 mg
- Seringue de précision (volume de 10 µl, réservée au dopage des étalons internes) ou propipette
- Pipettes Pasteur
- Flacons type EPA de 40 à 60 ml hermétiques avec bouchons à face téflonée
- Colonnes de purification, diamètre 1 cm environ, type colonne SPE chargée de 2 g de silicate de magnésium (par exemple : 2 g Florisil /15 ml,)
- Concentrateur sous flux d'azote
- Fioles pour passeur d'échantillon, en verre ambré
- Colonne capillaire WCOT, phase apolaire de type DB5, de dimensions 60 m x 0,25 mm d.i. et d'une épaisseur de film de 0,2 µm (les dimensions sont facultatives dès lors que le pouvoir séparateur de la colonne est suffisant et vérifié dans les conditions d'utilisation).
- Filtres Whatman 40 (diamètre 110 mm)
- Petit matériel divers de laboratoires

Le matériel en verre utilisé est autant que possible à usage unique ou réservé. Dans le cas de matériel réutilisable, les meilleures procédures de nettoyage disponibles sont utilisées (trempage en bain détergent, rinçage au solvant). Des matériaux comme le caoutchouc butylique et le latex sont susceptibles de produire des interférences importantes et sont donc à éviter. Pour éviter tout risque de contamination croisée, utiliser de la vaisselle réservée à l'analyse des traces et traiter ces verreries spécifiquement.

8. Réactifs utilisés

8.1. Solvants pour analyse de résidus de pesticides : n-hexane, cyclohexane, isooctane, acétone...

8.2. Sulfate de sodium anhydre p.a. : séché à 600 °C pendant 6 h minimum. Conservation à l'abri de l'humidité

8.3. Colonnes de purification de Florisil commerciale : diamètre de 1cm environ, type colonne SPE (0,5g/6ml ou 2g/15ml)
ou colonne remplie manuellement avec du Florisil (silicate de magnésium MgSiO₃), actif anhydre, de granulométrie comprise entre 60 et 100 Mesh - Activé à 140°C pendant au moins 16 heures.



8.4. Polychlorobiphényles de puretés individuelles supérieures à 95 % : solution(s) mère(s) à 10 µg/ml dans le cyclohexane ou l'isooctane.

- a) Mix PCB n° 3 de Dr. Ehrenstorfer, GmbH (mélange des sept PCB). Solutions dans le n-hexane : stockage à 4 °C, à l'abri de la lumière. Les solutions dans l'isooctane peuvent être conservées à température ambiante (à 4 °C l'isooctane congèle, entraînant la précipitation des congénères de PCB à haut taux de chloration et des risques de mauvaise remise en solution). Durée de conservation : voir dates de validité du fournisseur reprises sur les certificats pour les flacons non entamés (en général : un an pour les solutions entamées dans les conditions optimales de conservation).
- b) Solution de PCB n° 30 à 10 µg/ml (Dr. Ehrenstorfer, GmbH)
- c) Solution de PCB n° 209 à 10 µg/ml (Dr. Ehrenstorfer, GmbH)

8.5. Solutions diluées de concentrations adaptées à la gamme de mesure : 5 points minimum. Ajouts (de 50 µl à 1 ml par ex.) de solution mère (8.5a) à un volume fixe de solvant (cyclohexane). Les dilutions sont mesurées par pesée. Conservation : 6 mois maximum.

8.6. Solution d'étalon interne pour mesure du facteur de réponse moyen :

congénère n° 30/209 à 5 ng/µl dans le cyclohexane. Cette solution est utilisée pour doper les échantillons inconnus et réaliser un ajout de 10 µl dans une fraction aliquote de 1 ml de solution diluée d'étalon (8.6). Ce dernier est réalisé directement dans les fioles du passeur d'échantillon.

8.7. Cuivre en granules

9. Préparation de l'échantillon

L'échantillon est séché en étuve à 40°C jusqu'à ce que la perte de masse de l'échantillon ne dépasse par 5 % (m/m) par 24 h. Les mottes sont réduites et tout élément non représentatif du sol est retiré. Les poids respectifs sont notés. L'échantillon est tamisé au travers d'un tamis à trous carrés de 2 mm.

Pour la détermination des PCB, un sous-échantillon représentatif (environ 20g) de l'échantillon pour essai est broyé jusqu'à ce qu'il passe dans un tamis à mailles de 250 µm.

10. Mode opératoire

L'humidité résiduelle est déterminée sur une fraction du passant à 250µm (humidité sur l'échantillon pour analyse).

10.1 Extraction

Extraction à chaud sous pression :

Une cellule d'extraction préalablement munie d'un filtre en cellulose et tarée est remplie d'échantillon préparé. La prise d'essai est pesée au trébuchet (5 à 10 g environ). L'extraction est réalisée au n-hexane.

Paramètres d'extraction : - extraction statique : 5 minutes
- pression d'extraction : 2000 psi
- température d'extraction : 100 °C
- volume de purge : 100 %
- temps de purge : 60 sec
- nombre de cycles : 2
- rinçage entre chaque extraction



Extraction soxhlet :

Les échantillons sont extraits au soxhlet pendant 16 h moyennant un lavage préliminaire de la cartouche et du tampon de laine de verre à l'hexane.

Après extraction, 10 µl de la solution à 5 ng/µl de PCB 30/209 sont additionnés à chaque fiole d'extraction. L'extrait est concentré sous flux d'azote jusqu'à un volume approximatif de 2 à 5 ml.

10.2 Purification :

Colonne de Florisil

Environ 1 cm de sulfate anhydre est ajouté à une colonne de florisil. L'extrait est transféré sur la colonne. La fiole d'extraction est rincée avec deux fois 2 ml de n-hexane et les rinçages sont transférés sur la colonne. La colonne est éluée avec deux fois 10 ml de n-hexane dans une fiole de type EPA 40 ml. L'extrait purifié est concentré sous flux d'azote jusqu'à un volume de 10 ml environ.

Désulfuration :

Une cuillère à café de cuivre est ajoutée à la fiole contenant l'extrait. Le mélange est agité pendant 4 heures. L'extrait est filtré dans une autre fiole de 40 ml. La fiole initiale et le filtre sont rincés à l'hexane.

L'extrait est concentré sous flux d'azote jusque 0,5 ml et transféré quantitativement dans une fiole de passeur d'échantillon préalablement tarée. Le flacon intermédiaire est rincé et le rinçage est additionné à l'extrait. La fiole du passeur d'échantillon est ensuite pesée (pour vérification ultérieure du volume reconcentré).

10.3 Essai à blanc :

Un essai à blanc est effectué parallèlement à la détermination. Celui-ci est obtenu en extrayant, une prise d'essai de sulfate de sodium anhydre. L'extrait est traité dans les mêmes conditions que les échantillons.

Si la valeur de l'essai à blanc est excessivement élevée, c'est-à-dire si elle est supérieure à 10 % de la valeur d'intérêt la plus basse, il est opportun d'en trouver la cause en examinant l'ensemble de la procédure, étape par étape.

10.4 Contrôle de la méthode

Deux fois par an, effectuer six essais avec un matériau de référence certifié (sol certifié). Les résultats doivent se situer dans les limites d'acceptation du certificat.



10.5 Analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC-ECD)

10.5.1 Préparation du système d'analyse :

- A. DETECTEUR ECD : Contrôle et réglage du bruit de fond détecteur et des conditions initiales selon la procédure d'utilisation

<u>Paramètre</u>	<u>Valeurs</u>
Pulse amplitude	50 V
Current	1 nA
Pulse Width	1 µsec (azote) – 0,1 µsec (argon/méthane)
Température	310 °C

B. CHROMATOGRAPHE :

1. Identification de la colonne installée et contrôle des connexions
2. Recherche des fuites au septum de l'injecteur et vérification des débits :
 - pression d'entrée : fonction de la colonne
 - débit de split : fonction de la dilution voulue
 - balayage du septum : 2,5 ml/min env.
 - pression de gaz make-up : 170 kPa (en fonction du détecteur)
3. Vérification des programmations de température :
 - four (pour une colonne de 60m): 60 °C (2:00 min) 20 °C/min // 160 °C (0:00 min) 1,2 °C/min // 280 °C (5:00 min).
 - Injecteur : 230 °C à 260 °C
 - Embase détecteur : 270 à 290 °C
4. Contrôle logiciel :
 - compléter la table d'échantillonnage avec noms de fichier, identification des solutions d'étalonnage et d'échantillons, les volumes d'échantillon et les dopages d'étalon interne et concentrations des solutions étalons.

C. PASSEUR D'ECHANTILLONS :

1. Remplissage du (des) flacon(s) de rinçage de seringue
2. Contrôle visuel de l'état de la seringue d'injection
3. Rinçage (abondant) de la seringue
4. Contrôle de la propreté du système par une injection à blanc de solvant

10.5.2 Etalonnage et analyse :

Un étalonnage est réalisé conjointement à chaque série de mesure.

Il faut injecter dans l'ordre: le blanc, les cinq solutions étalons (par ordre croissant de concentration ; habituellement dans la gamme de 5 à 500 ng/ml) et les échantillons en se référant à la procédure d'utilisation du chromatographe en phase gazeuse.



11. Calcul et expression des résultats

Les intégrations des chromatogrammes sont vérifiées manuellement et les temps de rétention définis par l'analyse des solutions étalons sont utilisés pour la reconnaissance automatique des pics lors du retraitement des résultats des inconnus. Dans tous les cas, l'attribution correcte des pics est soumise à vérification (par comparaison des temps de rétention des inconnus avec ceux des étalons ou calcul des temps de rétention relatifs au PCB 209). L'identification d'un profil ou de plus de trois pics n'est pas suivie de confirmation. Dans les cas où moins de trois pics et/ou lorsqu'un doute surgit quant à l'authenticité de la contamination, une confirmation peut être menée par analyse des échantillons litigieux sur une colonne de polarité différente ou par analyse par GC-MS.

Le calcul des concentrations finales est réalisé selon un modèle de régression linéaire (sans pondération) calculé sur la hauteur des pics relativement à un étalon interne. Le PCB 30 est utilisé comme étalon interne. En fonction des interférents présents, le PCB 209 peut également être utilisé.

Les résultats sont exprimés en $\mu\text{g}/\text{kg}$ (blanc décompté). La somme des 7 congénères et l'expression des résultats individuels en PCB sur sec sont présentées conjointement. La concentration en PCB sur brut est divisée par la fraction massique de matière sèche pour obtenir la quantité de PCB sur sec. La limite inférieure indiquée est de $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ (sur brut) par pic pour les congénères 101, 118, 138, 153 et 180 ; $2 \mu\text{g}/\text{kg}$ pour le congénère 28 et $3 \mu\text{g}/\text{kg}$ pour le congénère 52. La limite supérieure de $500 \mu\text{g}/\text{kg}$ (sur brut).

12. Sécurité

- Le n-hexane présente une neurotoxicité particulière (inhalation). Travailler sous hotte.
- Les PCB sont des substances organochlorées persistantes et bio-accumulatives présentant une toxicité aiguë par contact (chloracné) et une toxicité chronique importante. Il convient de s'en prémunir en portant les équipements de protection adéquats (blouse de laboratoire, gants, ...) et en ne consommant ni boissons ni nourriture.
- Le détecteur ECD contient une source radioactive dont la manipulation est réglementée.

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 10382 :2002 : Qualité du sol – Détermination de la teneur en biphényles polychlorés (PCB) et pesticides organochlorés (OCP) par chromatographie gazeuse

XP X 33-012 : 2000 : Caractérisation des boues - Dosage des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) et des polychlorobiphényles (PCB).

ISO 14507 :2003 : Qualité du sol – Prétraitement des échantillons pour la détermination des contaminants organiques

ISO 11464 :2006 : Qualité du sol – Prétraitement des échantillons de sol avant analyses physico-chimiques

ISO 11465 :1993 : Procédure particulière relative à la détermination de la teneur pondérale en eau et en matière sèche de matériaux solides (déchets, sols, ...)

ORIGINAL 2014