

## **S-III-10V1 : DÉTERMINATION PAR CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE ET DÉTECTION PAR CAPTURE D'ÉLECTRONS DES PCB N°28, 52, 101, 138, 153 ET 180 DANS LES HUILES USAGÉES**

### **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, 138, 153 et 180 (selon la numérotation de Ballschmiter) dans les huiles usagées et pour réaliser la conversion de leur somme en l'expression des PCB « totaux » telle que décrite dans la méthode B de calcul de la norme EN12766-2 :2001.

### **2. Domaine d'application**

La présente méthode de référence est applicable aux produits pétroliers et huiles usagées.

La gamme de mesure applicable est de 1 à 5000 mg de PCB « totaux »/kg d'huile.

### **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**

Après dilution d'une part aliquote de l'huile dans de l'hexane et dopage par l'étalon interne, les PCB sont purifiés sur deux colonnes, une colonne de silice acide / acide benzène sulfonique et une de silice. L'extrait est concentré sous flux d'azote.

L'analyse est réalisée par GC-ECD sur colonne capillaire. L'étalonnage interne corrige les fluctuations à l'injection. L'analyse d'huile dopée corrige les rendements à la purification. Les calculs sont basés sur la détermination préalable de facteurs de réponse.

## **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 stockés à température ambiante à l'abri de la lumière directe. Les échantillons sont extraits au plus vite et dans un délai d'un mois au plus. Les extraits finis peuvent être conservés au réfrigérateur un mois en flacons hermétiques et protégés de la lumière.

## **7. Appareillages et matériels utilisés**

- Chromatographe en phase gazeuse, muni d'un détecteur à capture d'électrons.
- Trébuchet (pesée à 0.1 g près)
- Balance analytique de laboratoire de résolution 0,1 mg
- Seringues de précision (différents volumes de 1 à 250 µl) ou propipettes (volumes variables de 100 à 1000 µl et 1 à 5 ml)
- Pipettes Pasteur
- Flacons jaugés
- Colonnes de chromatographie, diamètre 1 cm environ
- Entonnoirs en verre
- Filtres en fibre de verre type GF/C, rincés au solvant d'extraction
- Concentrateur sous flux d'azote
- Flaconnages en verre, hermétiques avec bouchons à face téflonée
- 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).
- 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 rémanente, ne pas utiliser de vaisselle par ailleurs utilisée dans l'analyse de traces et éviter de traiter ces verreries dans les mêmes bains.

## **8. Réactifs utilisés**

**8.1. Gel de silice :** pour la chromatographie sur colonnes, 0.063-0.200 mm (les colonnes de silice activée préparées manuellement peuvent être remplacées par des colonnes obtenues commercialement, p.ex. Silice 500 mg, tube en verre de 6 ml)

**8.2. Acide sulfurique, p.a., 95-98 % (m/m)**

**8.3. Acide benzène sulfonique, adsorbant à base siliceuse fonctionnalisée,** échangeuse de cation type SCX ou colonnes de 500 mg équivalentes préparées commercialement

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

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



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

- a) Mix PCB n° 3 de Dr. Ehrenstorfer, GmbH (mélange des sept PCB). 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 fournisseur reprises sur les certificats pour les flacons non entamés (pour les solutions entamées conservées dans des conditions optimales, une durée de conservation de 1 an est adoptée sans dépasser la date de péremption du fournisseur).
- 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)
- d) Solutions de PCB commerciaux type Aroclor 1242, 1254, 1260 (Monsanto), à 100 µg/ml (Dr. Ehrenstorfer, GmbH).

**8.7. 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 (8.6a) à un volume fixe de solvant (cyclohexane). Les dilutions sont mesurées par pesée. Conservation : 6 mois maximum

**8.8. 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 réaliser un ajout de 10 µl dans une fraction aliquote de 1 ml de solution diluée d'étalon (8.7). Cet ajout est réalisé directement dans les fioles de passeur d'échantillon. Cette solution est également utilisée pour le dopage des échantillons inconnus.

**8.9. Huile de transformateur sans PCB** utilisée pour la préparation des blancs.

## **9. Préparation de l'échantillon**

Les échantillons qui contiennent une phase aqueuse doivent faire l'objet d'une séparation des phases par décantation, centrifugation ou ajout de petites portions successives de sulfate de sodium anhydre.

Les échantillons sont homogénéisés (par agitation manuelle, par sonication ou agitation mécanique) et peuvent éventuellement être légèrement réchauffés pour en diminuer la viscosité. La densité de l'huile est testée par ajout d'une goutte d'huile dans un ml d'eau. Si la densité est supérieure à 1, la dilution est adaptée (l'échantillon est prédilué 1000x). L'échantillon est marqué comme dangereux et le préparateur prévient l'analyste.

## 10. Mode opératoire

### 10.1 Dilution

Une part aliquote de 3 g environ est diluée dans 7 ml de n-hexane. La dilution est réalisée par pesée.

Un millilitre de cette dilution est prélevé (à la propipette) dans une fiole jetable de 4,5 ml et dopé avec 80 µl de solution d'étalon interne (PCB 30/209 à 5 ng/µl).

### 10.2 Préparation de la purification

#### Préparation de la silice activée :

Le gel de silice est activé à 180 °C pendant 3 h avant utilisation

#### Préparation de la silice acide :

Un mélange à 56 % (en poids) de gel de silice activé et 44 % d'acide sulfurique concentré est préparé en ajoutant progressivement l'acide au gel de silice ; le tout est agité dans un système d'agitation mécanique type Turbula jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Le mélange est conservé dans un récipient fermé à l'abri de l'humidité.

#### Préparation des colonnes d'extraction :

Colonne supérieure : deux filtres en fibre de verre découpés à l'emporte-pièce au diamètre adéquat sont déposés au fond de la colonne. La colonne est remplie successivement par 500 mg d'acide benzène sulfonique, deux filtres en fibre de verre et 500 mg du mélange silice/acide sulfurique. Un petit tampon en laine de verre termine le remplissage.

Colonne inférieure : deux filtres en fibre de verre découpés à l'emporte-pièce au diamètre adéquat sont déposés au fond de la colonne. La colonne est remplie avec 500 mg de silice activée. Un petit tampon en laine de verre termine le remplissage.

### 10.3 Purification

- Monter les deux colonnes l'une au-dessus de l'autre.
- Rincer les deux colonnes par 6 x 2 ml d'hexane.
- Déposer, à la propipette, 250 µl de la solution d'échantillon (dilué et dopé) en tête de la première colonne et laisser pénétrer.
- Eluer avec 500 µl d'hexane et laisser la silice acide réagir avec l'échantillon pendant quelques minutes.
- Eluer avec 2 x 2 ml d'hexane et forcer le restant du solvant à travers la phase en appliquant (au moyen d'une seringue) une légère surpression en tête de colonne.
- Enlever la colonne supérieure et éluer la colonne inférieure avec 3 x 1 ml d'hexane.
- Forcer le restant du solvant à travers la phase en appliquant au moyen d'une seringue, une légère surpression en tête de colonne.
- Les fractions combinées sont concentrées sous un flux d'azote.
- L'extrait est transféré par pipetage en fioles de 2 ml tarées. Les flacons de concentration sont rincés avec un peu de solvant qui est combiné à l'extrait final. Peser précisément les extraits.
- Le volume final idéal se situe entre 500 µl et 1,5 ml. Il conditionne la limite de détection pratique de l'analyse au même titre que le volume de la prise d'essai.

### 10.4 Essai à blanc

Effectuer l'extraction dans les mêmes conditions avec une prise d'essai d'huile sans PCB.



## 10.5 Essai de rendement

Effectuer l'extraction dans les mêmes conditions avec une huile minérale dopée avec les 6 PCB à un niveau d'environ 500 ng/g par congénère. Les rendements à l'analyse estimés dans cette huile sont utilisés pour la correction des résultats des échantillons inconnus.

## 10.6 Essai de contrôle

Une fois par an, effectuer 3 essais avec une huile de référence certifiée. Les résultats doivent se situer dans les limites d'acceptation du certificat.

## 10.7 Analyse par chromatographie en phase gazeuse (GC-ECD)

### 10.7.1 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 (fonction du détecteur)
3. Vérification des programmations de température :
  - four : 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



### 10.7.2 Etalonnage et analyse :

Un étalonnage est réalisé conjointement à chaque série de mesure.

Injecter dans l'ordre les blancs, les solutions étalons (par ordre croissant de concentration ; habituellement dans la gamme de 5 à 500 ng/ml), les échantillons et le(s) rendement(s) en se référant à la procédure d'utilisation du chromatographe en phase gazeuse utilisée.

## 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 simultanément 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. En fonction des profils d'Aroclor présents, l'un ou l'autre des étalons internes PCB30 ou PCB209 peut être utilisé.

Dans le cas où la droite d'étalonnage s'écarte trop de la mesure des points « hauts » (écart sur le recalcul des points supérieur à 20 % de la concentration nominale) et afin d'évaluer la concentration en PCB dans des échantillons concentrés, une droite de régression peut être calculée sans tenir compte des points bas.

Les résultats (corrigés pour les rendements) sont exprimés en mg/kg. La somme des 6 congénères et l'expression des résultats en PCB totaux sont réalisées conjointement à la présentation des résultats individuels. La somme des 6 PCB est multipliée par 5 pour obtenir la quantité de PCB « totaux ». Le facteur de conversion utilisé est celui de la méthode de calcul « B » de la norme EN12766-2. La limite inférieure indiquée est de 1 mg/kg et la limite supérieure de 5000 mg/kg.

## 12. Sécurité

Le n-hexane présente une neurotoxicité particulière (inhalation). Travailler sous hotte.

L'acide sulfurique concentré présente une corrosivité extrême. La silice imprégnée d'acide également.

L'anhydride sulfurique dégagé présente une toxicité importante. Porter les équipements de protection adéquats pour en éviter le contact. Éviter l'inhalation des fumées et des fines particules. Travailler sous hotte. Éliminer les résidus de colonnes de préparations dans des contenants adéquats. Faire enlever les résidus par une société spécialisée.

Les PCB sont des substances organochlorées persistantes et bio-accumulatives présentant une toxicité aigüe 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, lunettes de protection) et en ne consommant ni boissons ni nourriture sur le lieu de travail. Les échantillons d'huile de transformateur peuvent contenir plusieurs dizaines de pourcent de PCB et toute identification positive doit donner lieu à un marquage visible et univoque du conteneur. L'élimination des résidus d'échantillons doit être effectuée par une société spécialisée agréée.

### **13. Rapport d'essai**

Le rapport doit contenir au minimum :

- Une référence à la présente méthode de la Région wallonne et à la norme EN 12766;
- 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**

EN 12766-1 :2000 : Produits pétroliers et huiles usagées – Détermination des PCB et produits connexes – Partie 1 : Séparation et dosage d'une sélection de congénères de PCB par chromatographie en phase gazeuse (CG) avec utilisation d'un détecteur à capture d'électron (ECD).

EN 12766-2 :2001 : Produits pétroliers et huiles usagées – Détermination des PCB et produits connexes – Partie 2 : Calcul de la teneur en polychlorobiphényles (PCB)

NBN EN 61619 :1997 : Isolants liquides – Contamination par les polychlorobiphényles (PCB) – Méthode de détermination par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire.

