

DETERMINATION DES COV DANS LES ECHANTILLONS AQUEUX A L'AIDE DE PURGE & TRAP - GCMSD

Introduction

Les réglementations régissant les contrôles et les limites légales pour l'analyse des composés organiques volatils (COV) dans l'eau et le sol deviennent de plus en plus strictes. En particulier, le décret législatif italien 152/2006* et ses mises à jour fixent les limites de détection pour certains composés, à environ 1 ppt.

En règle générale, ces analyses répondaient aux lignes directrices de l'EPA (Environmental Protection Agency) sur les méthodes.

En particulier, la méthode 8260 de l'EPA exige l'utilisation de la GC-MS comme technique de séparation / détection et la méthode 5030 de l'EPA la technique d'extraction Purge & Trap.

L'ajout d'une étape de cryo-focalisation, après la concentration de l'échantillon par la technique P&T, est souvent utilisée pour atteindre les limites ci-dessus.

La cryo-focalisation implique l'utilisation d'azote liquide, qui est coûteux et difficile à manipuler.

Le but de ce travail est d'atteindre la limite de 1 ppt, pour les composés 1,2-dibromoéthane et 1,2,3-trichloropropane dans les matrices aqueuses en évitant l'étape de cryo-focalisation.

** Adopté afin de mettre en œuvre la directive européenne n°2004/35/CEE du 24/04/2004 sur la responsabilité environnementale*

Instrumentation

- P&T EST Analytical ENCON Evolution
- Passeur automatique d'échantillons aqueux EST Analytical CENTURION
- GC Agilent Technologies 7890B
- MSD Agilent Technologies 5977A équipé d'une source à ionisation électronique
- La configuration permet également l'injection directe de liquide en utilisant l'échantillonneur automatique Agilent 7693.



Objectif analytique

Analyse des COV dans les échantillons aqueux jusqu'à un niveau inférieur au ppt, à l'aide de P&T, d'un injecteur S/SL et d'un détecteur MSD

- ENCON Evolution : Tube d'échantillonnage (bulleur) de 25 ml
- CENTURION : Échantillonnage et ajout d'étalons internes
- GC 7890 : injecteur S/SL, rapport de division 1:10
- Colonne DB-624 Ultra Inerte
20 m X 180 µm X 1.0 µm
débit 0,8 ml/min
- MSD 5977A avec source EI
- Acquisition : S.I.M.

DETERMINATION DES COV DANS LES ECHANTILLONS AQUEUX A L'AIDE DE PURGE & TRAP - GCMSD

Procédure opérationnelle

Six niveaux d'étalonnage (0,1-1-5-10-20-50 ppt) dans l'eau ont été préparés à partir d'un mélange étalon de COV à 200 mg/L dans du méthanol.

La réponse pour chaque analyte a été normalisée en utilisant un mélange d'étalons internes contenant respectivement : Fluorobenzène, Chlorobenzène-D5 et 1,4-Dichlorobenzène-D4.

Chaque échantillon a été dopé avec 5 µL d'un mélange étalon interne de 10 ppb dans du méthanol, à l'aide de l'échantillonneur automatique CENTURION.

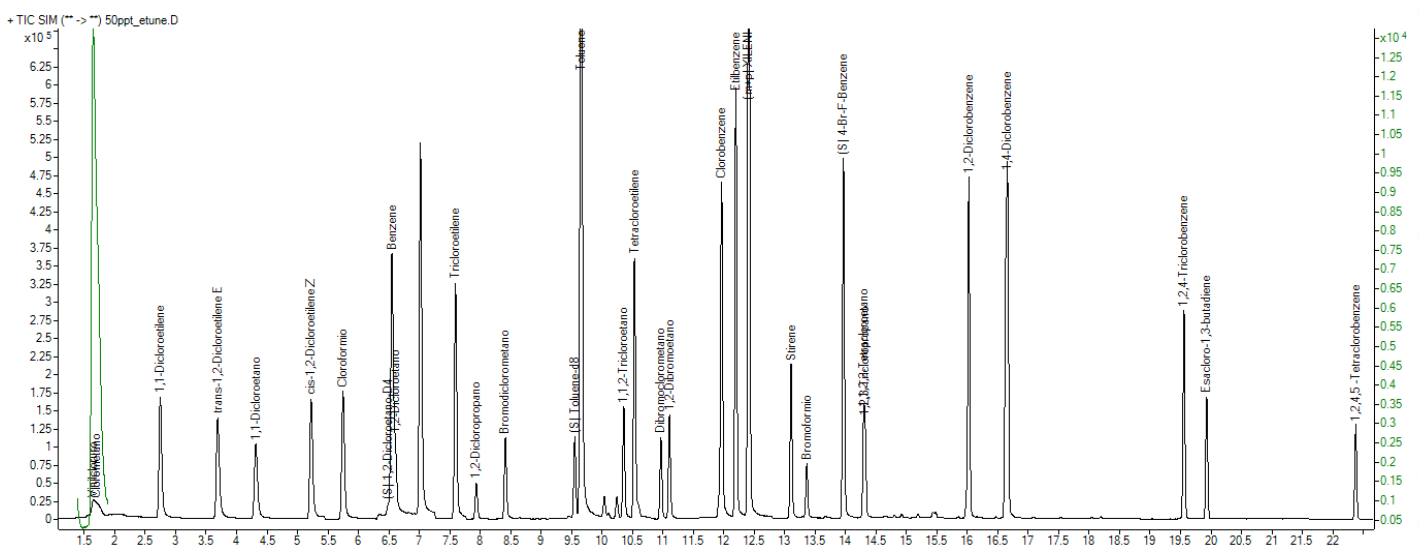
La concentration finale de l'étalon interne dans l'échantillon est donc égale à 2 ppt.

A chaque échantillon a été ajouté un mélange de substitution étalon, contenant respectivement :

- 1,2-Dichloroéthane-d4,
- Toluène-d8
- 4-Bromofluorobenzène,

dans les mêmes conditions et concentrations que le mélange d'étalons.

Tous les analytes fournissent une courbe d'étalonnage linéaire.



Mélange étalon TIC 50 ppt + étalon interne 2 ppt + étalon de substitution 2 ppt

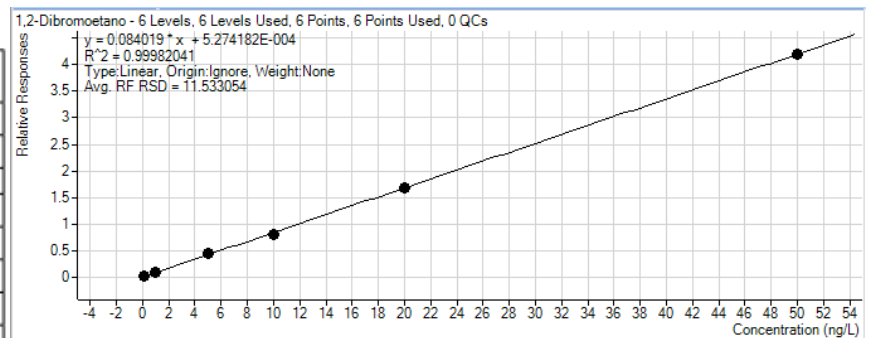
DETERMINATION DES COV DANS LES ECHANTILLONS AQUEUX A L'AIDE DE PURGE & TRAP - GCMSD

Mélange étalon d'analytes + étalon interne (i.s.) + étalon de substitution (S)

Courbes d'étalonnage

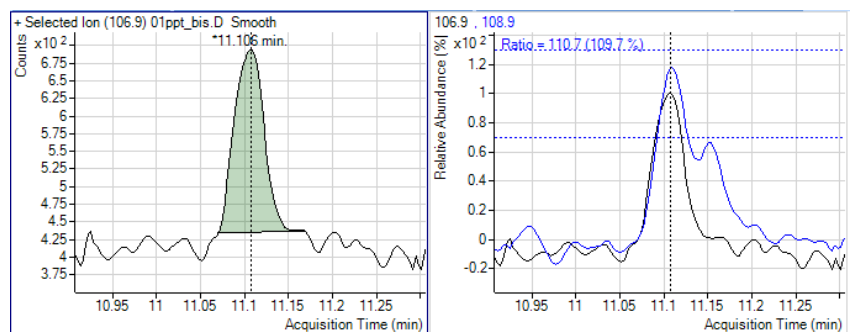
1,2 Dibromoéthane, courbe d'étalonnage : $R^2=0,999$

COMPOUND	ACQ MODE	TYPE	RT (min)	CF R ²
Vinyl chloride	SIM	Target	1.64	0.999
1,1-Dichloroethylene	SIM	Target	2.75	0.997
trans-1,2-Dichloroethylene E	SIM	Target	3.69	0.997
1,1-Dichloroethane	SIM	Target	4.31	0.999
cis-1,2-Dichloroethylene Z	SIM	Target	5.22	1.000
Chloroform	SIM	Target	5.75	1.000
(S) 1,2-Dichloroethane-d4	SIM	Surrogate	6.49	xxx
Benzene	SIM	Target	6.55	1.000
1,2-Dichloroethane	SIM	Target	6.60	1.000
(I.S.) Fluorobenzene	SIM	ISTD	7.02	xxx
Trichloroethylene	SIM	Target	7.59	1.000
1,2-Dichloropropane	SIM	Target	7.93	0.999
Bromodichloromethane	SIM	Target	8.41	0.999
(S) Toluene-d8	SIM	Surrogate	9.55	xxx
Toluene	SIM	Target	9.66	0.998
1,1,2-Trichloroethane	SIM	Target	10.36	0.999
Tetrachloroethylene	SIM	Target	10.53	1.000
Dibromochloromethane	SIM	Target	10.97	1.000
1,2-Dibromoethane	SIM	Target	11.11	0.999
(I.S.) Chlorobenzene - d5	SIM	ISTD	11.92	xxx
Chlorobenzene	SIM	Target	11.97	1.000
Ethylbenzene	SIM	Target	12.20	0.998
(m + p) XYLENES	SIM	Target	12.41	0.997
Styrene	SIM	Target	13.11	1.000
Bromoform	SIM	Target	13.36	0.999
(S) 4-Br-F-Benzene	SIM	Surrogate	13.97	xxx
1,1,2,2-Tetrachloroethane	SIM	Target	14.30	0.999
1,2,3-Trichloropropane	SIM	Target	14.32	0.999
1,2-Dichlorobenzene	SIM	Target	16.02	1.000
(I.S.) 1,4-Dichlorobenzene-d4	SIM	ISTD	16.63	xxx
1,4-Dichlorobenzene	SIM	Target	16.66	1.000
1,2,4-Trichlorobenzene	SIM	Target	19.56	1.000
Hexachloro-1,3-butadiene	SIM	Target	19.93	0.999
1,2,4,5-Tetrachlorobenzene	SIM	Target	22.38	1.000

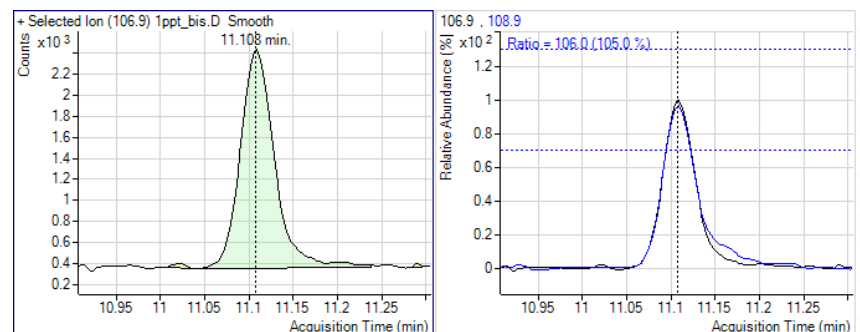


Sample	1,2-Dibromoethano Method				1,2-Dibromoethano Results				(i.s.) Chlorobenzene - d5 (ISTD) Results	
	Name	Type	Level	Exp. Conc.	RT	Resp.	Final Conc.	Accuracy	RT	Resp.
01ppt	Cal	1		0.1000	11.106	607	0.1227	122.7	11.917	56008
1ppt	Cal	2		1.0000	11.108	5574	1.1327	113.3	11.919	58241
5ppt	Cal	3		5.0000	11.106	24503	5.2618	105.2	11.917	55360
10ppt	Cal	4		10.0000	11.107	45036	9.5205	95.2	11.917	56265
20ppt	Cal	5		20.0000	11.106	94129	19.9922	100.0	11.919	56021
50ppt	Cal	6		50.0000	11.106	231717	50.0702	100.1	11.919	55074

1,2 Dibromoéthane, pic étalon 0,1 ppt



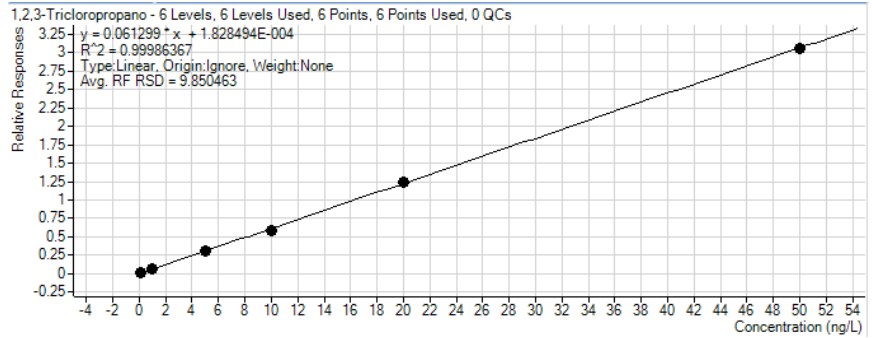
1,2 Dibromoéthane, pic étalon 1 ppt



DETERMINATION DES COV DANS LES ECHANTILLONS AQUEUX A L'AIDE DE PURGE & TRAP - GCMSD

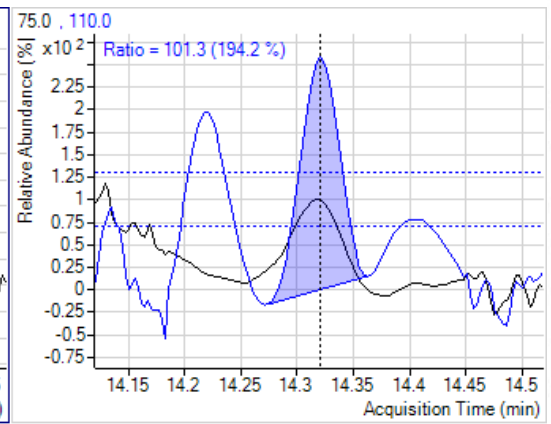
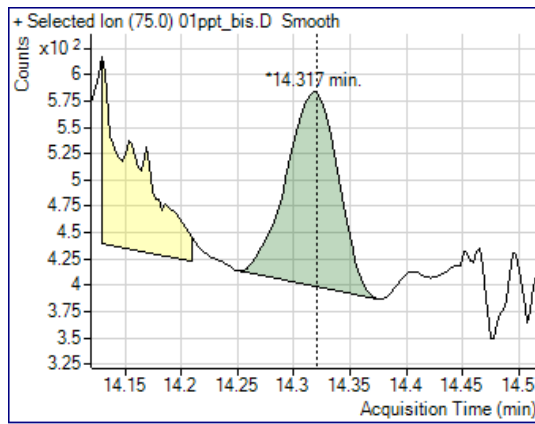
Courbes d'étalonnage

1,2,3-Trichloropropane,
courbe d'étalonnage $R^2=0,999$

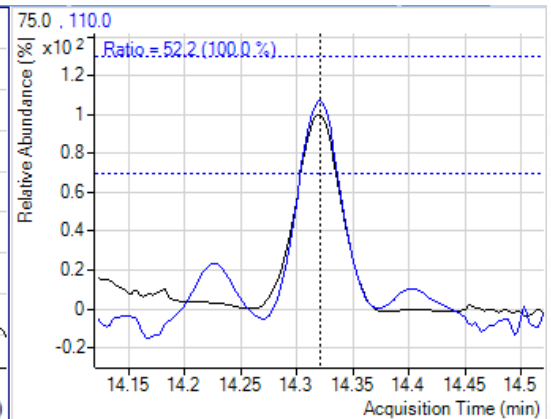
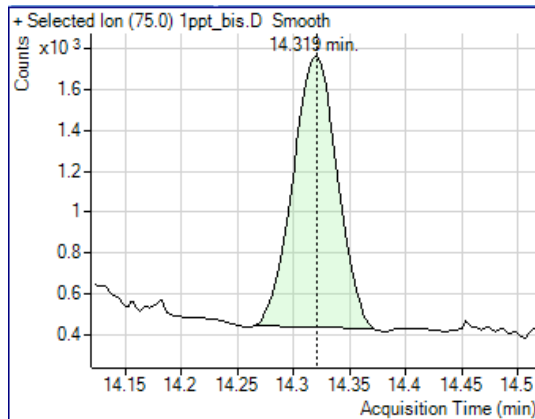


Sample			1,2,3-Trichloropropane Method	1,2,3-Trichloropropane Results				(i.s.) Clorobenzene - d5 (ISTD) Results	
Name	Type	Level	Exp. Conc.	RT	Resp.	Final Conc.	Accuracy	RT	Resp.
01ppt	Cal	1	0.1000	14.317	429	0.1220	122.0	11.917	56008
1ppt	Cal	2	1.0000	14.319	3653	1.0203	102.0	11.919	58241
5ppt	Cal	3	5.0000	14.319	17486	5.1497	103.0	11.917	55360
10ppt	Cal	4	10.0000	14.320	33114	9.5981	96.0	11.917	56265
20ppt	Cal	5	20.0000	14.319	69520	20.2415	101.2	11.919	56021
50ppt	Cal	6	50.0000	14.319	167187	49.5196	99.0	11.919	55074

1,2,3-Trichloropropane,
pic étalon 0,1 ppt



1,2,3-Trichloropropane,
pic étalon 1 ppt



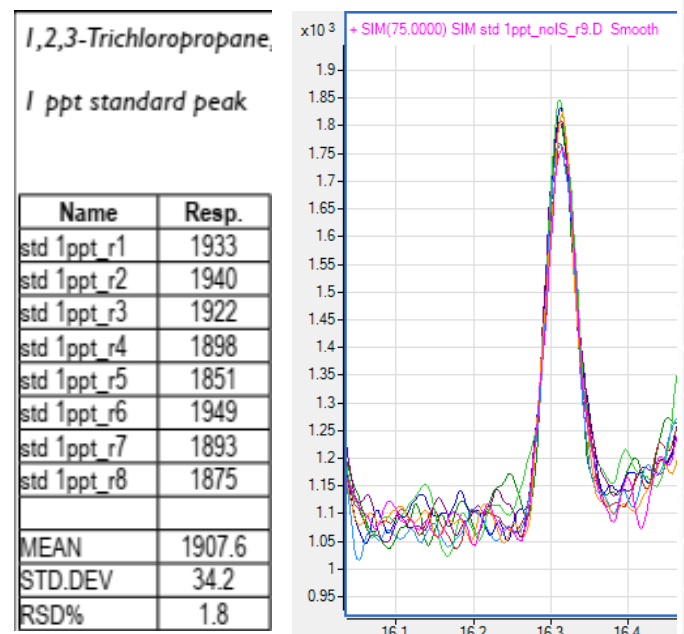
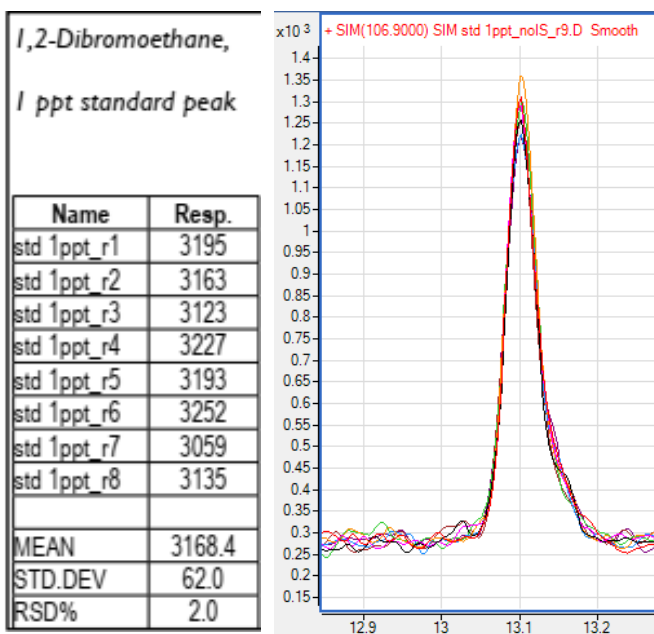
DETERMINATION DES COV DANS LES ECHANTILLONS AQUEUX A L'AIDE DE PURGE & TRAP - GCMSD

Précision

Tous les points d'étalonnage ont montré une plage de précision comprise entre 80 et 120 %, à l'exception du point à 0,1 ppt, qui a montré une précision de 123 % pour le 1,2-dibromoéthane et de 122 % pour le 1,2,3-trichloropropane.

Répétabilité

L'injection en série (8 répétitions) du mélange standard à 1 ppt a fourni des valeurs de répétabilité, calculées en % RSD (réponse en surface absolue) égales à 2,0 % pour le 1,2 Dibromoéthane et 1,8% pour le 1,2,3 -Trichloropropane.



Répétabilité de l'étalon interne

La répétabilité de l'étalon interne (automatiquement ajouté par le système CENTURION), a été calculé en % RSD des réponses des aires absolues (par rapport à la courbe d'étalonnage) et a donné les résultats présentés dans le tableau.

	(I.S.) Fluorobenzene	(I.S.) Chlorobenzene - d5	(I.S.) 1,4-Dichlorobenze-d4
Conc.	Resp.	Resp.	Resp.
0.1ppt	1882699	56008	672325
1ppt	1955681	58241	690686
5ppt	1852340	55360	670669
10ppt	1871410	56265	682260
20ppt	1884255	56021	683386
50ppt	1850496	55074	655401
MEAN	1882813.5	56161.5	675787.8
STD.DEV	38509.4	1113.9	12453.1
RSD%	2.0	2.0	1.8

DETERMINATION DES COV DANS LES ECHANTILLONS AQUEUX A L'AIDE DE PURGE & TRAP - GCMSD

Conclusions

La solution instrumentale utilisée dans cette expérience était :

Purge & Trap EST Analytical CENTURION / ENCON et GC/MSD, Agilent Technologies 7890B / 5977A. Leurs performances ont permis d'atteindre la limite de 1 ppt pour le 1,2-dibromoéthane et le 1,2,3-Trichloropropane en matrices aqueuses, comme requis par la réglementation environnementale actuelle, avec un haut niveau de confiance puisque 0,1 ppt pouvait être facilement détecté.

La source d'ionisation électronique (Agilent Technologies 5977A) et le chemin d'échantillonnage innovant (EST Analytical ENCON), ont largement contribué à l'obtention de ces résultats.

L'efficacité d'extraction du système CENTURION / ENCON a été évaluée par comparaison avec un mélange étalon de COV analysé par injection directe, dans la même plage de calibration.

0,1-1-5-10-20 ppt analysés par le système CENTURION / ENCON à partir d'un volume de 25 ml, correspondent à une concentration de 2,5-25-125-250-500 ppb pour un volume de 1 µL injecté directement par l'échantillonneur automatique Agilent Technologies 7693.

Les données obtenues ont montré des réponses du même ordre de grandeur confirmant l'efficacité d'extraction du Purge & Trap.

La solution Purge & Trap - GCMSD SRA a été testée chez dtoLABS (Centre d'excellence analytique Agilent Technologies, laboratoire partenaire autorisé)

