

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.

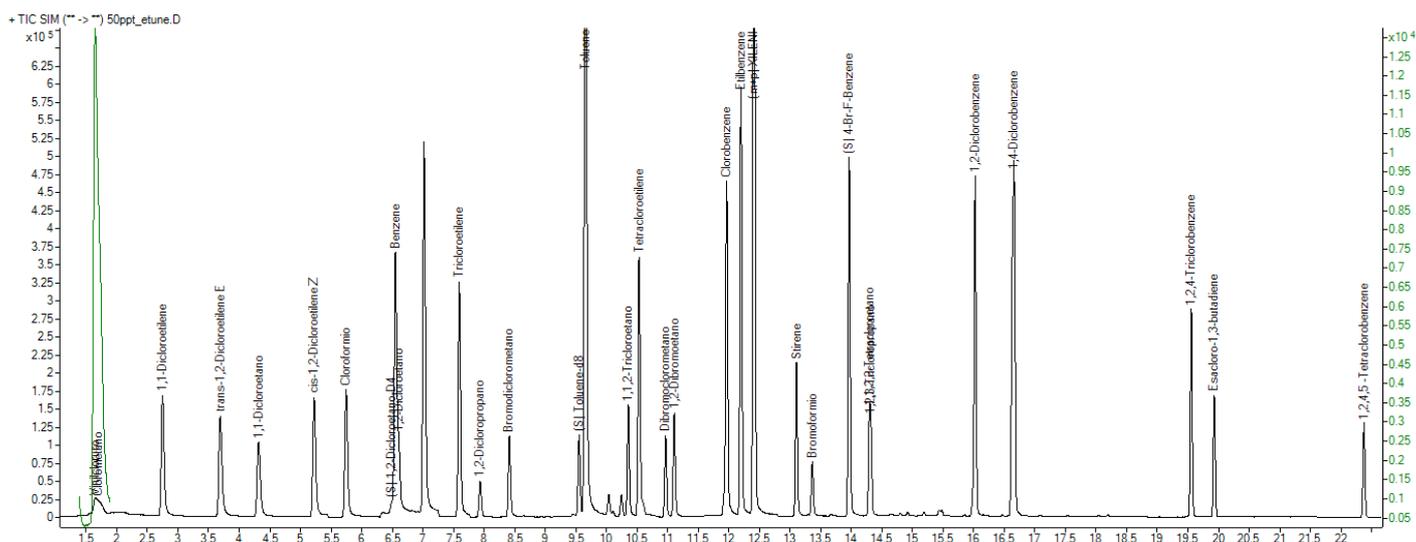
La concentration finale de l'étalon interne dans l'échantillon est donc égale à 2 ppt.

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

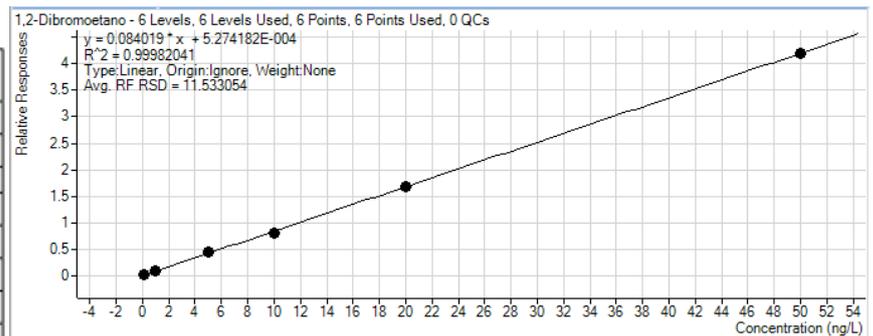
DETERMINATION DES COV DANS LES ECHANTILLONS AQUEUX A L'AIDE DE PURGE & TRAP - GCMSD

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

Courbes d'étalonnage

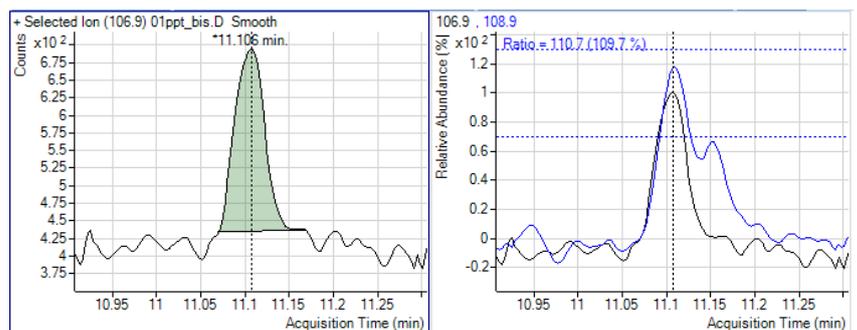
1,2 Dibromoéthane, courbe d'étalonnage : $R^2=0,999$

| 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 |

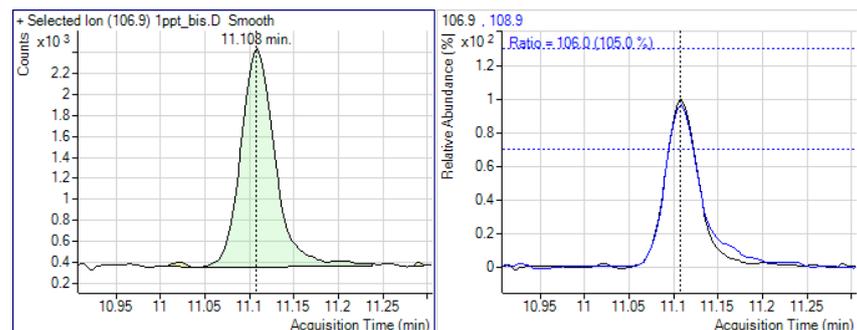


| Sample | 1,2-Dibromoethano Method | | | | 1,2-Dibromoethano Results | | | | (i.s.) Chlorobenzene - d5 (ISTD) Results | |
|--------|--------------------------|------|-------|------------|---------------------------|--------|-------------|----------|--|-------|
| | Name | Type | Level | Exp. Conc. | 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



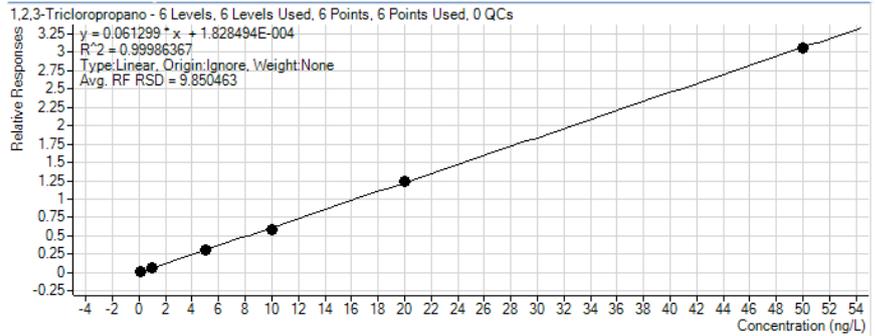
1,2 Dibromoéthane, pic étalon 1 ppt



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

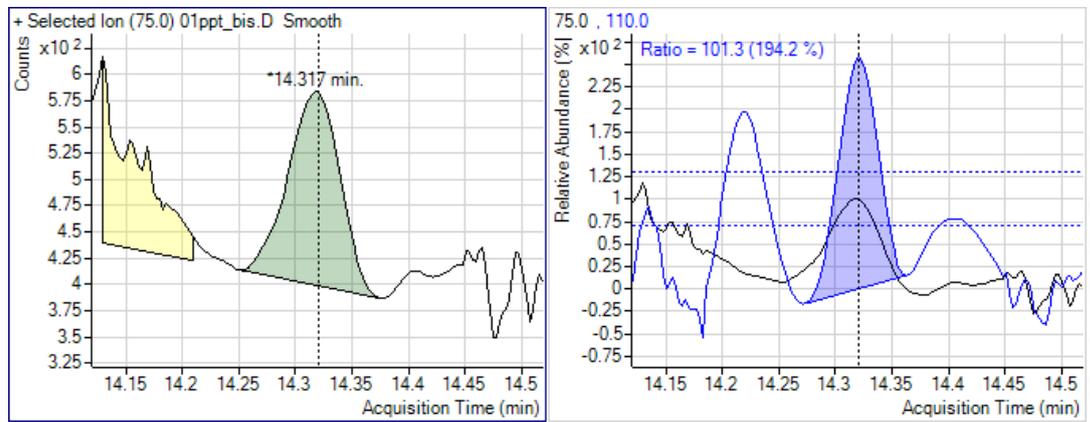
Courbes d'étalonnage

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

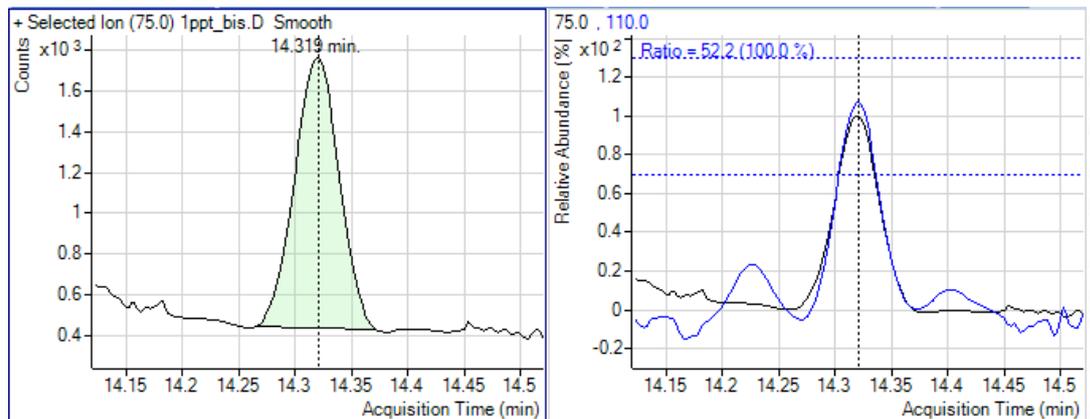


| Sample | | | 1,2,3-Trichloropropano Method | 1,2,3-Trichloropropano Results | | | | (i.s.) Clorobenzene - d5 (ISTD) Results | |
|--------|------|-------|-------------------------------|--------------------------------|--------|-------------|----------|---|-------|
| Name | Type | Level | Exp. Conc. | 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



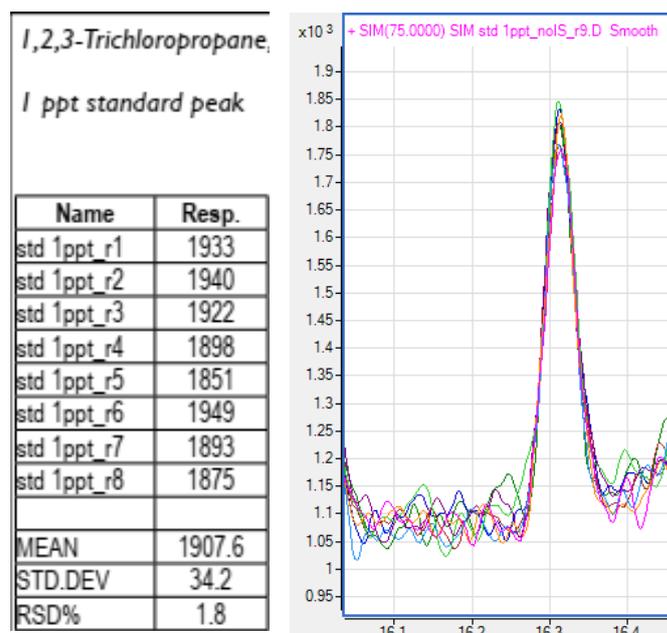
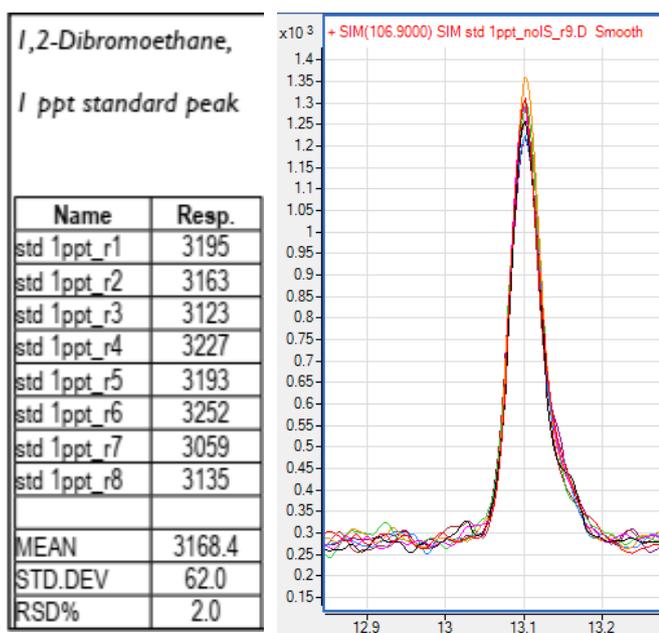
DETERMINATION DES COV DANS LES ECHANTILLONS AQUEUX A L'AIDE DE PURGE & TRAP - GCMSD

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)

