

# Analyse des composés organiques volatils dans le sol et les sédiments avec l'échantillonneur espace de tête Agilent 8697

## Auteur

Jie Zhang  
Agilent Technologies  
(Shanghai) Co. Ltd, Chine

## Résumé

Cette note d'application décrit l'analyse des composés organiques volatils dans le sol et les sédiments à l'aide du système constitué d'un échantillonneur espace de tête Agilent 8697, d'un GC 8860 et d'un GC/MSD 5977B. Les performances du système en termes de reproductibilité, de linéarité, de limite de détection, de limite de quantification et de taux de recouvrement de la méthode ont été évaluées et ont généré de bons résultats. La reproductibilité de l'aire s'est avérée être comprise entre 1,0 et 4,3 %, la LOD et la LOQ dans le blanc constitué de sable de quartz variaient respectivement entre 0,51 et 1,21 µg/kg et entre 1,7 et 4,1 µg/kg. Le taux de recouvrement des échantillons de sol aux concentrations dopées de 50 et 125 µg/kg s'est révélé être compris entre 78,2 et 125,9 % et entre 71,7 et 108,7 %. La linéarité sur la gamme de concentration testée était excellente, avec un  $R^2$  supérieur à 0,996 pour tous les composants. Les résultats d'analyse se sont avérés conformes aux exigences de la norme chinoise HJ 642-2013, même parfois meilleurs.

## Introduction

Les composés organiques volatils (COV) sont couramment utilisés dans de nombreux secteurs d'activité comme solvants ou intermédiaires chimiques. Les COV présents dans les déchets industriels du fait de fuites ou d'émissions polluent le sol et les sédiments à travers lesquels s'écoulent les eaux usées. Comme de nombreux COV ont des effets néfastes sur l'environnement et du fait du coût important de l'assainissement du sol, les décisions relatives à la contamination et au nettoyage doivent être fondées sur des mesures précises des COV. En Chine, la loi sur la prévention de la pollution du sol a été votée le 31 août 2018 par le Congrès national du peuple. Elle constitue la première loi-cadre complète traitant de la pollution du sol, et introduit de nouvelles obligations et d'éventuelles responsabilités pour les titulaires de droits d'utilisation de terres. La loi impose aux titulaires de droits d'utilisation de terres d'étudier l'état du sol sur la base de l'identification par le gouvernement du risque de pollution du sol.

Les méthodes du type espace de tête et « purge and trap » permettent de mesurer la contamination du sol et des sédiments par les COV. Le choix de la méthode dépend de la concentration des échantillons. La méthode statique basée sur espace de tête est simple d'utilisation et garantit une bonne reproductibilité. Elle est compatible avec l'utilisation d'un passeur automatique d'échantillons et réduit au minimum l'effet mémoire.

La norme chinoise HJ 642-2013 relative à la protection de l'environnement permet de doser les COV dans le sol et les sédiments par GC/MS en utilisant l'espace de tête. Elle contient des recommandations sur la gestion des COV dans le sol et les sédiments lorsqu'on utilise une méthode à espace de tête.

L'échantillonneur espace de tête 8697 est une plateforme qui permet d'introduire les COVs présents dans le sol et les sédiments, sur une plateforme GC ou GC/MSD en vue de leur analyse, conformément à la norme HJ 642-2013. L'échantillonneur espace de tête 8697 possède des fonctionnalités intelligentes qui ont été développées

pour améliorer l'expérience utilisateur et accroître les possibilités diagnostiques. L'échantillonneur espace de tête 8697 peut se connecter aux GC Agilent intelligents, notamment le GC 8860, le 8890 et l'Intuvo 9000 avec communication intégrée. Les utilisateurs peuvent accéder à l'interface de navigation de la station de travail ou du GC intelligent afin de configurer ou de définir les paramètres espace de tête. Comparé aux précédents produits basés sur l'espace de tête, l'échantillonneur espace de tête 8697 comporte davantage de fonctions diagnostiques automatisées, qui peuvent être lancées depuis l'interface de navigation du GC. Grâce à ce processus de diagnostic initié par l'utilisateur, il est facile de savoir si l'échantillonneur espace de tête 8697 fonctionne correctement et est prêt pour l'analyse d'échantillons. Les instructions claires fournies par l'interface de navigation, sous forme de texte ou d'image, facilitent la maintenance et la résolution des problèmes liés à l'espace de tête. Outre ses fonctionnalités de maintenance et de diagnostic intelligent, l'échantillonneur espace de tête 8697 comporte un four à flacons à air chaud à 12 positions et une capacité de 48 flacons, assurant une régulation précise de la température de chaque échantillon pendant la durée de stabilisation, ce qui le rend compatible avec les cadences d'analyse de routine de la plupart des laboratoires d'analyse commerciaux.

Dans cette note d'application, les COV présents dans un sol ont été analysés sur une plateforme échantillonneur espace de tête 8697 / GC 8860 / GC/MSD 5977B selon la norme chinoise HJ 642-2013. La linéarité, la reproductibilité, la LOD et la LOQ de 36 COV cibles ont été évaluées afin de montrer les excellentes performances du système dans l'analyse des COV.

## Données expérimentales

### Produits chimiques et étalons

**Solution mère :** Ont été utilisés : un mélange de 36 composés organiques volatils (COV) dans du méthanol à 1,000 mg/L ; un mélange étalon pour étalonnage interne (étalon interne) constitué de fluorobenzène, de chlorobenzène- $d_5$  et de 1,2-dichlorobenzène- $d_4$  dans du méthanol

à 2,000 mg/L ; et un substitut d'étalon de toluène- $d_8$  et de 4-bromofluorobenzène dans du méthanol à 2,000 mg/L.

**Modificateur de matrice :** Le pH de 500 mL d'eau exempte de composés organiques a été ajusté à un  $\text{pH} \leq 2$  avec de l'acide phosphorique et la solution a été saturée de chlorure de sodium de qualité analytique.

**Solution de travail :** La solution de travail a été obtenue par mélange et dilution des solutions mères de COV et de substitut d'étalon avec du méthanol jusqu'à une concentration de 10 mg/L. La solution mère d'étalon interne a été diluée avec du méthanol jusqu'à une concentration de 50 mg/L pour un usage ultérieur.

### Préparation des mélanges étalons et des échantillons de sol

2 g de sable de quartz ont été pesés. Ce sable et 5 mL de modificateur de matrice ont été introduits dans un flacon d'échantillonnage pour espace de tête de 20 mL. La solution de modificateur a rapidement été dopée avec des aliquotes des solutions de travail d'étalon interne et de COV/substituts, puis les flacons ont été immédiatement fermés hermétiquement et agités afin de bien mélanger l'étalon. Les mélanges étalons finaux ont été préparés à environ 4, 10, 20, 50 et 100  $\mu\text{g/L}$  et les étalons internes ont été dopés avec la concentration de 50  $\mu\text{g/L}$ .

2 g d'échantillon de sol ont été pesés dans un flacon à échantillon de 20 mL. 5 mL de modificateur de matrice ont été ajoutés, puis le tout a été dopé avec l'étalon interne jusqu'à 50  $\mu\text{g/L}$ . Le flacon a alors rapidement été fermé hermétiquement et agité pour bien mélanger le tout.

### Instruments et conditions analytiques

Un GC 8860 a été équipé d'un injecteur split/splitless. L'échantillonneur espace de tête 8697 a été utilisé pour extraire les COV présents dans l'échantillon et les transférer jusqu'au GC. Le gaz contenu dans l'espace de tête des flacons à échantillon a été amené dans la ligne de transfert du 8697 puis a été introduit dans l'injecteur split/splitless, avant séparation sur une colonne analytique. L'échantillon a ensuite été analysé sur un GC/MSD 5977B équipé d'une source d'ionisation avec extracteur inerte.

La collecte des données a été assurée par le logiciel Agilent MassHunter Acquisition, version 10.0. L'identification des pics et la quantification ont été réalisées avec les logiciels MassHunter Qualitative Analysis, version B.08.00, et MassHunter Quantitative Analysis, version B.08.00.

Les conditions analytiques sont détaillées dans le tableau 1.

## Résultats et discussion

D'après la méthode HJ642-2013, les performances du MSD doivent être vérifiées quotidiennement afin de garantir la validité et la fiabilité des données MS. Le MSD a été optimisé et le résultat de l'optimisation a été vérifié par l'analyse du gaz d'espace de tête d'un flacon de 20 mL contenant 5 µL d'un étalon de BFB à 100 µg/mL, conformément aux exigences de la norme HJ 642-2013 concernant la qualité du spectre de masse. Le tableau 2 présente le résultat de l'évaluation du réglage.

**Tableau 1.** Conditions analytiques du système échantillonneur espace de tête (HS) 8697 / GC 8860 / GC/MSD 5977B.

Paramètres	Consignes
Température de l'injecteur	250 °C
Insert	Insert d'injection Ultra Inert de 4 mm de d.i., avec division (réf. 5190-2295), après retrait de la laine de verre
Débit de la colonne	Débit constant, 1,2 mL/min
Rapport de division	10:1
Programme du four	40 °C (2 min) 8 °C/min jusqu'à 90 °C (4 min) puis 6 °C/min jusqu'à 200 °C (10 min)
Colonne	Colonne GC Agilent J&W DB-624, 60 m × 0,25 mm, 1,40 µm (réf. 122-1364)
Ligne de transfert du MSD	230 °C
Source du MS	280 °C
MS Quad	150 °C
Facteur de gain	1
Disque d'extraction	6 mm
Taille de la boucle du 8697	1 mL
Gaz de pressurisation des flacons	He
Température de la boucle du HS	100 °C
Température du four du HS	80 °C
Température de la ligne de transfert du HS	110 °C
Temps de stabilisation des flacons	50 min
Taille des flacons	20 mL, avec septum en PTFE/silicone (réf. 8010-0413)
Agitation des flacons	Niveau 7, 136 agitations/min avec une accélération de 530 cm/s <sup>2</sup>
Mode de remplissage des flacons	Mode par défaut
Pression de remplissage des flacons	15 psi
Mode de remplissage de la boucle	Personnalisé
Montée en pression de la boucle	20 psi/min
Pression finale de la boucle	9 psi
Temps de stabilisation de la boucle	0,1 min
Mode de pilotage du gaz vecteur	Pilotage GC
Évacuation après extraction	Activée

**Tableau 2.** Évaluation de la conformité des résultats du réglage du MSD.

Masse cible	Rel. à la masse	Limite inférieure, en %	Limite supérieure, en %	Abondance relative, en %	Abondance brute	Conforme/ Non conforme
95	95	100	100	100	96 889	Conforme
96	95	5	9	7,3	7 109	Conforme
173	174	--	2	0	0	Conforme
174	95	50	--	64,3	62 325	Conforme
175	174	5	9	7,4	4 612	Conforme
176	174	95	105	96,3	60 018	Conforme
177	176	5	10	6,6	3 981	Conforme

L'acquisition des données des mélanges étalons a été réalisée en mode surveillance d'ions uniques (SIM). Le chromatogramme d'ions totaux (TIC) de la figure 1 illustre la séparation et la détection de l'étalon à 20 µg/L.

La reproductibilité des instruments a été vérifiée sur la base de la réponse absolue des composés. La linéarité du système a été vérifiée sur la base des concentrations quantifiées des composés plutôt que sur la base de la réponse en aire absolue, car la norme HJ 642-2013 utilise la méthode de

l'étalon interne pour la quantification. Six flacons d'étalon à 20 µg/L ont été analysés pour évaluer la reproductibilité. L'écart-type relatif en pourcentage (% RSD) des 38 COV (36 composés et 2 substitués) était situé entre 1,0 et 4,3 % (figure 2), preuve de l'excellente précision de l'échantillonnage et de la détection. La linéarité instrumentale se situait entre 4 et 100 µg/L dans 5 mL de modificateur de matrice avec 2 g de sable de quartz en guise de matrice de contrôle, ce qui correspond à entre 10 et 250 µg/kg de composés dans les échantillons réels.

Tous les composants cibles ont généré une bonne linéarité, avec des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) pour les formules de régression supérieurs à 0,996. La figure 3 illustre les courbes d'étalonnage de quatre composés représentatifs éluant au début, au milieu et à la fin du chromatogramme. Les résultats de la linéarité ont été obtenus sur un disque d'extraction de MSD de 6 mm. Avec un disque d'extraction de 3 mm, plusieurs composés avec un  $R^2$  inférieur à 0,99 n'ont pas respecté les exigences de la norme HJ.

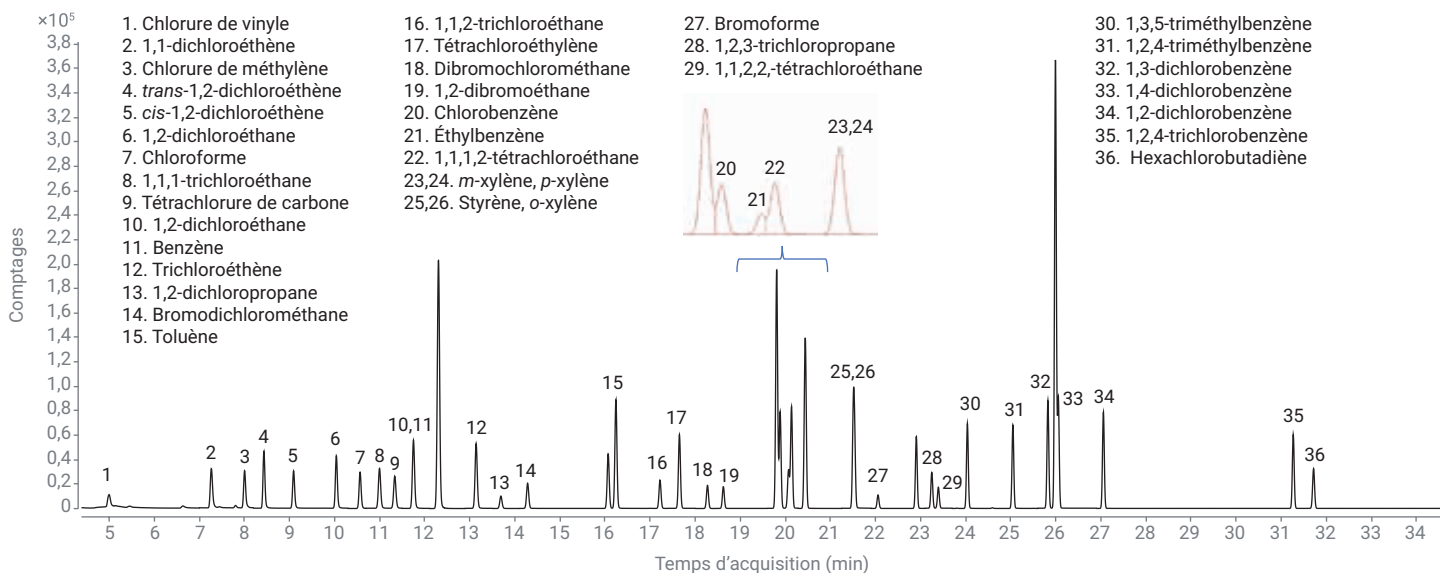


Figure 1. Chromatogramme d'ions totaux (TIC) en mode SIM d'un étalon de COV à 20 µg/L dans 5 mL de modificateur de matrice.

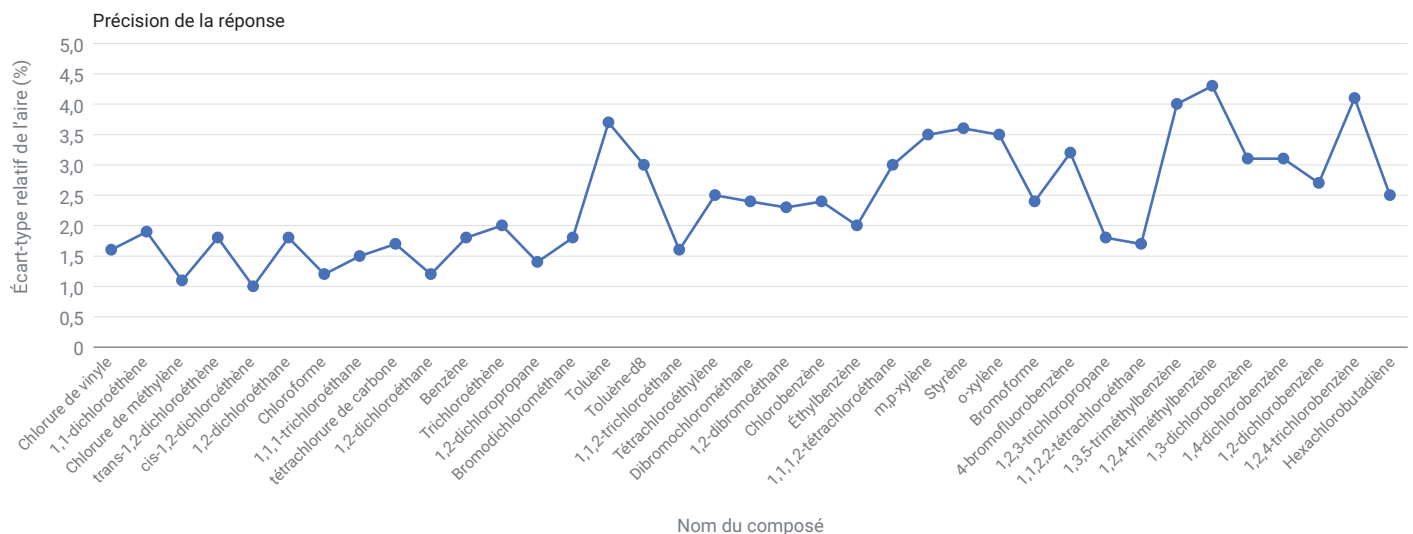
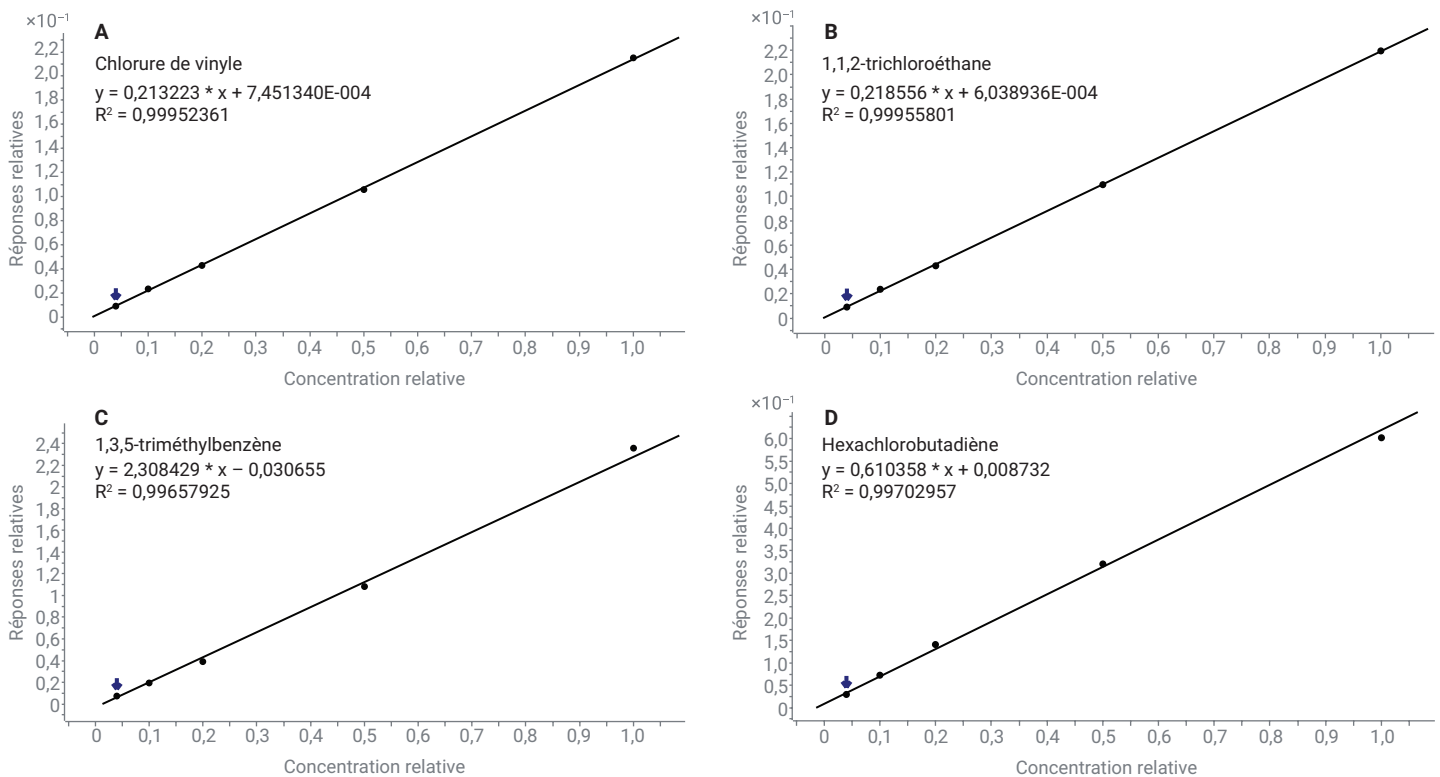


Figure 2. Précision de l'aire obtenue avec six flacons de mélanges étalons à 20 µg/L dans 5 mL de modificateur de matrice.



**Figure 3.** Courbes d'étalonnage de composés représentatifs : (A) Chlorure de vinyle avec  $R^2 = 0,9995$  ; (B) 1,1,2-trichloroéthane avec  $R^2 = 0,9995$  ; (C) 1,3,5-triméthylbenzène avec  $R^2 = 0,9965$  ; (D) hexachlorobutadiène avec  $R^2 = 0,9970$ .

Le taux de recouvrement de la méthode a été évalué sur 2 g de vrais échantillons de sol dopés avec 20 et 50 µL de mélanges étalons à 10 mg/L (correspondant à 50 et 125 µg/kg de COV dans l'échantillon de sol). L'échantillon de sol non dopé a été analysé en tant que blanc, puis la différence entre l'échantillon dopé et le blanc a été utilisée pour calculer le taux de recouvrement. Les chromatogrammes d'un blanc de sol et de deux échantillons de sol dopés sont présentés à la figure 4. Le taux de recouvrement du substitut était de :

- 103,5 % pour le toluène- $d_8$  et 109,7 % pour le 4-bromofluorobenzène à 50 µg/kg,
- 93,6% pour le toluène- $d_8$  et 95,9% pour le 4-bromofluorobenzène à 125 µg/kg.

Ces résultats sont conformes aux exigences de la norme concernant le taux de recouvrement du substitut dans l'échantillon réel. Le taux de recouvrement des 36 COV cibles était compris entre 78,2 et 125,9 % à 50 µg/kg et entre 71,7 et 108,7 % à 125 µg/kg (figure 5). Les taux de recouvrement obtenus ont donné des performances équivalentes aux résultats de référence figurant dans la norme HJ 642-2013.

La limite de détection instrumentale (IDL) pour les 36 COV ciblés et les deux substituts a été calculée sur la base de la précision de la quantification d'étalons à 4 µg/L dans huit flacons. La LOD et la LOQ (en µg/kg) de la méthode dans le blanc de sable de quartz ainsi obtenues sur la base de l'IDL sont indiquées dans

le tableau 3 (en annexe) pour servir de référence à la LOD et la LOQ obtenues dans l'échantillon réel de sol ou de sédiments. La LOD et la LOQ pour les COV dans le sable de quartz étaient comprises entre 0,51 et 1,21 µg/kg et entre 1,7 et 4,1 µg/kg, ce qui est suffisant pour détecter les COV ciblés à 1 µg/kg près, comme indiqué dans la méthode de la norme HJ 642-2013.

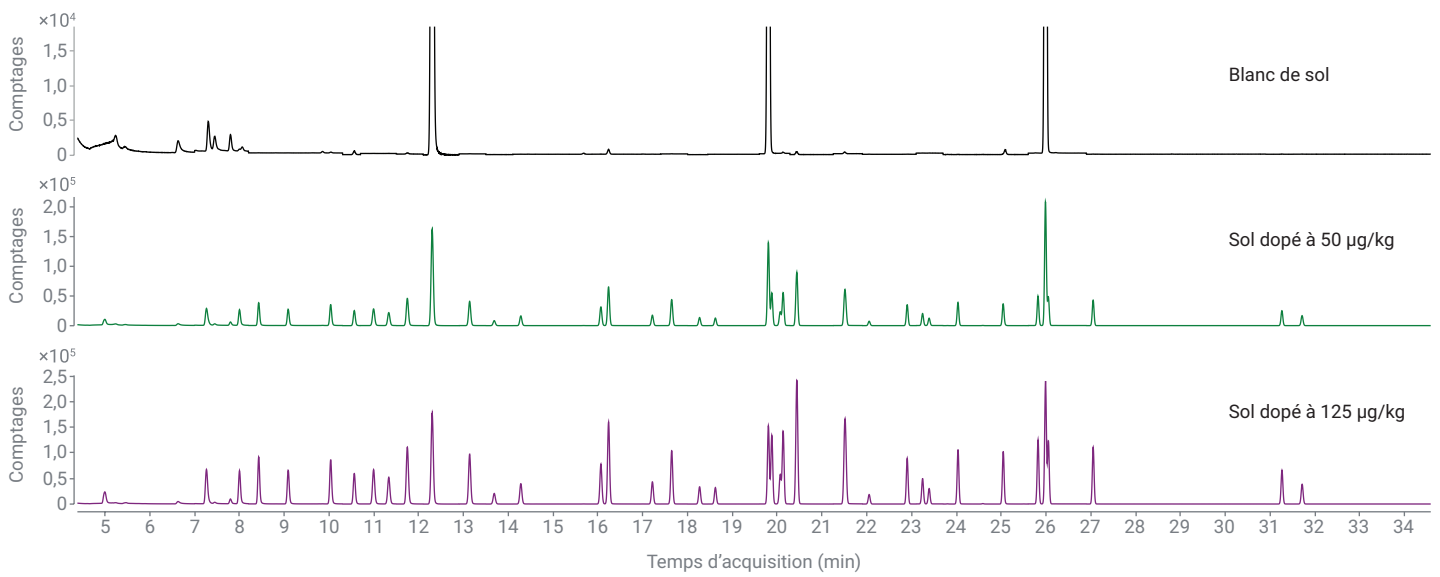


Figure 4. Chromatogramme d'ions totaux (TIC) du blanc de sol et d'échantillons de sol dopés.

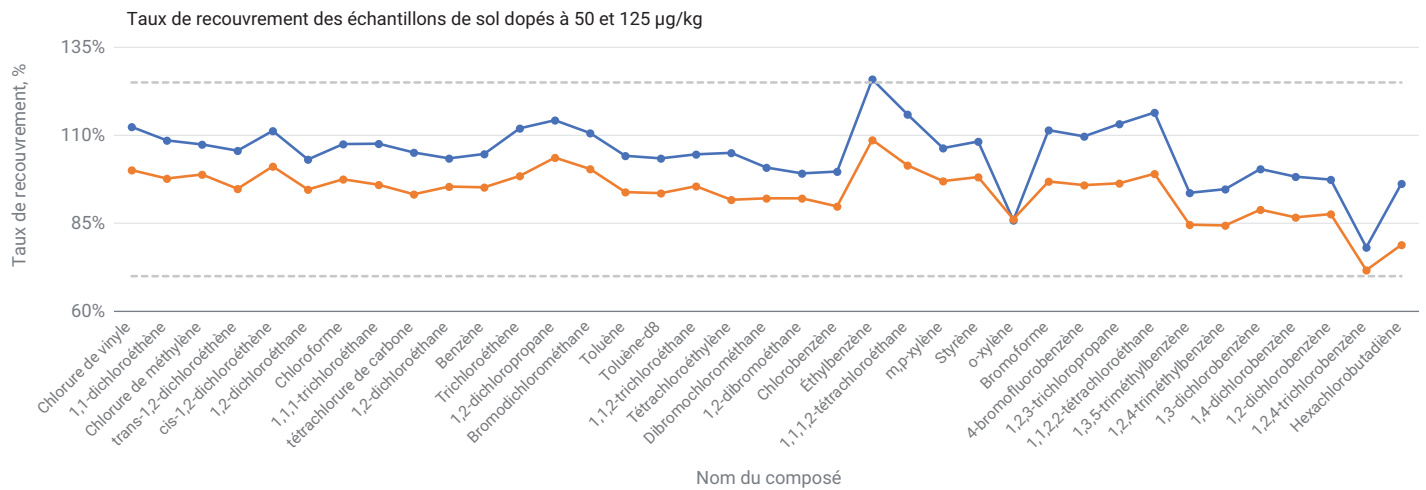


Figure 5. Taux de recouvrement des échantillons de sol dopés.

## Conclusion

Cette note d'application montre que l'échantillonneur d'espace de tête 8697 est un excellent moyen pour introduire les COV piégés dans le sol et les sédiments jusque dans un GC en vue de leur identification et de leur quantification. L'association de l'échantillonneur d'espace de tête 8697, du GC 8860 et du GC/MSD 5977B a donné une bonne reproductibilité, comme l'indique la précision de la réponse allant de 1,0 à 4,3 % pour 38 COV. Les courbes d'étalonnage des composés ciblés dans la gamme de concentration testée (de 4 à 100 µg/L) ont donné une linéarité satisfaisante, avec des coefficients de corrélation tous supérieurs à 0,996. La LOD et la LOQ obtenues sur ce système ont montré des performances équivalentes à celles figurant dans la norme HJ 642-2013. Le taux de recouvrement des échantillons de sol dopés à 50 et 125 µg/kg allait de 78,2 à 125,9 % et de 71,7 à 108,7 %, ce qui montre que le couplage entre l'échantillonneur d'espace de tête 8697 et le GC 8860 intelligent peut permettre de réaliser une analyse fiable et exacte des COV dans de vrais échantillons de sol et de sédiments.

## Référence

1. Norme chinoise HJ 642-2013 pour l'industrie relative à la protection de l'environnement : Soil and Sediment – Determination of Volatile Organic Compounds – Headspace-Gas Chromatography/Mass Method. Ministère chinois de la Protection de l'environnement (document publié le 21 janvier 2013).

## Annexe

Tableau 3. Linéarité, LOD, précision de l'aire et taux de recouvrement instrumental dans les conditions de fonctionnement appliquées.

Nom	TR/min	Formule de régression	R <sup>2</sup>	RSD de la réponse (%)	LOD (µg/kg)	LOQ (µg/kg)	Taux de recouvrement	
							50 µg/kg	125 µg/kg
Chlorure de vinyle	4,997	$y = 0,213223 * x + 7,451340E-004$	0,9995	1,6	1,22	4,05	112,4%	100,1%
1,1-dichloroéthène	7,271	$y = 0,280056 * x + 0,002079$	0,9994	1,9	0,62	2,06	108,5%	97,7%
Chlorure de méthylène	8,004	$y = 0,251349 * x + 0,002364$	0,9992	1,1	0,73	2,43	107,4%	98,9%
<i>trans</i> -1,2-dichloroéthène	8,435	$y = 0,287348 * x + 0,002651$	0,9991	1,8	0,83	2,77	105,6%	94,8%
<i>cis</i> -1,2-dichloroéthène	9,093	$y = 0,397743 * x + 0,003192$	0,9994	1	0,62	2,05	111,3%	101,2%
1,2-dichloroéthane	10,040	$y = 0,297696 * x + 0,002091$	0,9994	1,8	0,75	2,48	103,1%	94,6%
Chloroforme	10,566	$y = 0,369739 * x + 0,005035$	0,9992	1,2	0,60	1,99	107,5%	97,5%
1,1,1-trichloroéthane	10,999	$y = 0,329690 * x + 0,002463$	0,9995	1,5	0,62	2,06	107,6%	96,0%
Tétrachlorure de carbone	11,336	$y = 0,318289 * x + 0,002059$	0,9996	1,7	0,57	1,89	105,1%	93,3%
1,2-dichloroéthane	11,746	$y = 0,193792 * x + 0,001507$	0,9993	1,2	0,74	2,45	103,4%	95,4%
Benzène	11,750	$y = 1,051625 * x + 0,006656$	0,9996	1,8	0,72	2,41	104,7%	95,2%
Trichloroéthène	13,141	$y = 0,360773 * x + 0,002391$	0,9996	2	0,65	2,15	112,0%	98,5%
1,2-dichloropropane	13,689	$y = 0,291754 * x + 8,914385E-004$	0,9998	1,4	0,65	2,16	114,3%	103,7%
Bromodichlorométhane	14,281	$y = 0,338244 * x + 0,001356$	0,9997	1,8	0,65	2,15	110,6%	100,4%
Toluène	16,069	$y = 1,164353 * x + 0,001734$	0,9997	3,7	0,85	2,85	104,2%	93,9%
Toluène-d8	16,243	$y = 0,883187 * x - 1,193050E-004$	0,9995	3	0,83	2,76	103,5%	93,6%
1,1,2-trichloroéthane	17,217	$y = 0,218556 * x + 6,038936E-004$	0,9996	1,6	0,67	2,24	104,6%	95,5%
Tétrachloroéthylène	17,652	$y = 0,384694 * x + 0,002042$	0,9997	2,5	0,68	2,26	105,0%	91,7%
Dibromochlorométhane	18,272	$y = 0,287628 * x + 6,739824E-004$	0,9992	2,4	0,71	2,38	100,8%	92,1%
1,2-dibromoéthane	18,622	$y = 0,236576 * x + 2,992586E-004$	0,9991	2,3	0,82	2,74	99,2%	92,1%
Chlorobenzène	19,884	$y = 1,062315 * x + 0,003659$	0,9997	2,4	0,68	2,28	99,7%	89,8%
Éthylbenzène	20,071	$y = 0,587171 * x + 0,002820$	0,9995	2	0,61	2,04	125,9%	108,7%
1,1,1,2-tétrachloroéthane	20,135	$y = 2,915519 * x - 0,001669$	0,9997	3	0,62	2,06	115,9%	101,5%
<i>m,p</i> -xylène	20,442	$y = 2,580795 * x - 0,023563$	0,9983	3,5	0,70	2,34	106,4%	97,0%
Styrène	21,510	$y = 1,204945 * x - 0,009297$	0,9989	3,6	0,69	2,29	108,2%	98,1%
<i>o</i> -xylène	21,537	$y = 1,637392 * x - 0,019908$	0,9974	3,5	0,79	2,64	85,9%	86,2%
Bromoforme	22,055	$y = 0,350684 * x + 1,159518E-005$	0,9990	2,4	0,78	2,61	111,5%	96,9%
4-bromofluorobenzène	22,902	$y = 0,892720 * x + 0,002945$	0,9998	3,2	0,75	2,49	109,7%	95,9%
1,2,3-trichloropropane	23,249	$y = 0,801680 * x + 0,002143$	0,9994	1,8	0,75	2,48	113,2%	96,4%
1,1,2,2-tétrachloroéthane	23,397	$y = 0,617940 * x + 0,001429$	0,9995	1,7	0,74	2,48	116,5%	99,1%
1,3,5-triméthylbenzène	24,037	$y = 2,308429 * x - 0,030655$	0,9966	4	0,72	2,41	93,7%	84,6%
1,2,4-triméthylbenzène	25,046	$y = 2,284967 * x - 0,033058$	0,9963	4,3	0,82	2,74	94,7%	84,4%
1,3-dichlorobenzène	25,823	$y = 1,737283 * x + 0,007524$	0,9997	3,1	0,68	2,26	100,4%	88,9%
1,4-dichlorobenzène	26,054	$y = 1,710684 * x + 0,009649$	0,9997	3,1	0,73	2,45	98,2%	86,7%
1,2-dichlorobenzène	27,052	$y = 1,626089 * x + 0,010158$	0,9995	2,7	0,64	2,12	97,4%	87,6%
1,2,4-trichlorobenzène	31,265	$y = 1,080196 * x + 0,006445$	0,9996	4,1	0,95	3,17	78,2%	71,7%
Hexachlorobutadiène	31,715	$y = 0,610358 * x + 0,008732$	0,9995	2,5	0,51	1,69	96,3%	78,9%

[www.agilent.com/chem](http://www.agilent.com/chem)

DE4429.2920023148

Ces informations peuvent être modifiées sans préavis.

© Agilent Technologies, Inc. 2021  
Imprimé aux États-Unis, le 10 mars 2021  
5994-3073FR