



APPLICABILITE ET PERFORMANCES DE LA TECHNIQUE SPE-DEX[®] POUR LES POLYCHLOROBIPHENYLES ET LES PESTICIDES ORGANOCHLORES

Amélioration des méthodes d'analyse chimique

L. Amalric
DECEMBRE 2012

Programme scientifique et technique
Année 2012

Document final

Avec l'approbation et le soutien de



et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2012

Auteur :

Laurence AMALRIC
BRGM
l.amalric@brgm.fr

Vérification du document :

Pierre-François Staub
ONEMA
pierre-francois.staub@onema.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

BRGM : Jean-Philippe Ghestem, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document : L. Amalric - Applicabilité et performances de la technique SPE-DEX® pour les polychlorobiphényles et les pesticides organochlorés – Rapport AQUAREF 2012 – 54 p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

RESUME

Ce rapport est rédigé par le BRGM, dans le cadre du programme d'action d'AQUAREF et dans le cadre des conventions de partenariat avec l'ONEMA, pour l'année 2012.

Un des arguments de vente de la technique SPE-DEX® repose sur sa capacité à extraire les composés organiques fixés sur les matières en suspension dans les échantillons d'eaux.

Les essais menés dans cette étude sur les PCB et les pesticides organochlorés, avec des matériaux de référence certifiés et des échantillons d'essai d'interlaboratoires, ont permis d'apporter des éléments de réponse.

Cet équipement est parfaitement adapté pour l'extraction des PCB, qu'ils soient présents en phase dissoute ou en phase particulaire. Les taux de récupération sont très bons et la répétabilité remarquable, au moins jusqu'à 1 g/l en matières en suspension. Cette technique présente la même efficacité que les techniques d'extraction dédiées aux solides.

Le niveau de quantification des PCB à 5 ng/l peut être respecté dans des eaux chargées au moins jusqu'à 1 g/l en matière en suspension.

Pour les pesticides organochlorés, les conclusions sont plus mitigées. En l'absence de matières en suspension la technique SPE-DEX est tout à fait adaptée et performante, pour les 22 composés étudiés, mais dès la présence de 50 mg/l de matières en suspension les performances sont variables selon les molécules. Le SPE-DEX® permet d'extraire le delta-HCH, bêta-HCH, hexachlorobenzène, 2,4-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, dieldrine, heptachlore époxyde, endosulfan sulfate et métoxychlore dans les eaux chargées en matières en suspension. Pour l'heptachlore, l'alpha-endosulfan, l'endrine et dans une moindre mesure l'hexachlorobenzène, l'alpha-HCH, le gamma-HCH et l'aldrine, les taux de récupération de ces composés lorsqu'ils sont fixés sur la matrice solide, sont faibles à très faibles et très inférieurs aux valeurs annoncées dans les notes d'application.

La bonne répétabilité est à souligner, et peut permettre pour les molécules présentant un faible rendement, d'appliquer un facteur de correction par l'emploi d'un étalon interne (compensation automatique) ou par correction du résultat avec le taux de récupération.

Cette étude montre l'importance du choix de la matrice lors des études de performances des méthodes d'analyse.

Mots clés (thématique et géographique) : extraction sur disque - Speed disk - SPE-DEX® - PCB - pesticides organochlorés - sédiment - matières en suspension - MRC - dopage

CAPACITY OF THE SPE-DEX® TECHNICS FOR THE ANALYSIS OF POLYCHLOROBIPHENYLS AND ORGANOCHLORINE PESTICIDES IN WATER L. AMALRIC
--

RESUME

The objective was to establish the capacity of the SPE-DEX® technics for the extraction of PCBs and organochlorine pesticides from a water samples containing suspended matter.

This equipment is perfectly adapted for the extraction of PCB, when they are present in dissolved phase or adsorbed on particular matter. Recovery are very good and the repeatability remarkable, at least until 1 g/l of suspended matter. This technique presents the same efficiency as the techniques of extraction dedicated to solids.

The level of quantification of the PCB in 5 ng/l can be respected in waters containing up to 1 g/l of suspended matter.

For organochlorine pesticides, conclusions are more mitigated. In the absence of suspended matter the technique SPE-DEX® is completely adapted and successful, for 22 studied compounds. In the presence of 50 mg/l of suspended matter the performances are variable according to molecules. The SPE-DEX allows the extraction of delta-HCH, beta-HCH, hexachlorobenzene, 2,4-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, dieldrine, heptachlore epoxide, endosulfan sulfate and metoxychlor from waters containing suspended matter.

For heptachlore, alpha-endosulfan, endrine and to a lesser extend alpha-HCH, gamma-HCH and aldrine, the recovery of these compounds when they are fixed to the solid matrix, are weak and much lower than the values announced in the notes of application.

The good repeatability is to be underlined, and can allow for molecules presenting a low recovery, to apply a correction factor by the use of an internal standard or by the correction of the result with the recovery ratio.

The study highlights the importance of the matrix, when establishing the capacity of an analytical method.

Mots clés (thématique et géographique) : solid phase extraction - speed disk - SPE-DEX® - polychlorobiphenyls - organochloride pesticides- sediment - suspended matter - CRM - spiking

SOMMAIRE

1-Contexte	88
2-Présentation de la technique SPE-DEX.....	1040
3-Sélection du mode opératoire pour l'extraction des PCB et POC avec le SPE-DEX®	1414
4- Plan de travail pour l'étude des performances du SPE-DEX®	1818
4.1-Choix des concentrations et des matériaux pour les essais	1818
4.2-Type d'essais réalisés	1919
4.2.1-Composition des essais pour les tests préliminaires	2020
4.2.2-Composition des essais pour l'étude des performances du SPE-DEX®.....	2020
4.2.3-Essais pour l'application du SPE-DEX®	2323
4.3-Méthode d'analyse	2323
5-Performances du SPE-DEX® pour l'extraction des polychlorobiphényles (PCB)	2525
5.1-Test préliminaire pour les PCB, avec une eau de source dopée	2525
5.2-Test préliminaire pour les PCB, avec une eau dopée avec un sédiment certifié de référence à 1 g/l.....	2626
5.3-Variation de la concentration en PCB et de la teneur en MES	2727
5.4- Variation de la teneur en MES à une concentration fixe en PCB de 20 ng/l.....	2828
5.5-Variation de la teneur en MES à la limite de quantification en PCB de 5 ng/l.....	2929
5.6- Comparaison du SPE-DEX® avec l'extraction séparée des 2 phases (liquide/liquide et ASE) pour des échantillons à 1 g/l en MES et 15 ou 5 ng/l en PCB	3131
5.7-Application aux échantillons AGLAE	3232
5.8-Conclusions pour les PCB	3333
6-Résultats des performances pour les pesticides organochlorés (POC).....	3434
6.1-Test préliminaire pour les POC, avec une eau de source dopée	3434
6.2-Test préliminaire pour les POC, avec une eau dopée avec un sédiment certifié, à 1 g/l	3535
6.3-Variation de la concentration en POC et de la teneur en MES	3737
6.4-Variation de la teneur en MES avec une concentration en POC de 15 ng/L.....	3838
6.5-Variation de la teneur en MES avec une concentration faible en POC (5ng/l)	4040
6.6- Comparaison du SPE-DEX® avec l'extraction séparée des 2 phases (liquide/liquide et ASE) pour des échantillons à 1 g/l en MES et 15 ng/l en POC.....	4141
6.7-Application aux échantillons AGLAE	4242
6.8-Conclusions pour les POC.....	4444
7. Conclusions.....	4646
8. Références.....	4848

Liste des annexes :

Annexe 1 : Ensemble des guides de prescriptions techniques pour les opérations d'échantillonnage en matrice considérée dans le cadre des programmes de surveillance (INERIS-DRC-09-102844-12996B).....	46
Annexe 2 : Certificat d'analyse du matériau de référence certifié CNS391, sédiment d'eau douce...	47
Annexe 3 : Certificat d'analyse du matériau de référence certifié SQC068, sol.....	52
Annexe 4 : Certificat d'analyse du matériau de référence certifié SQC009, sol.....	54

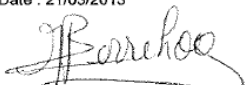
Applicabilité et performances de la technique SPE-DEX[®] pour les polychlorobiphényles et les pesticides organochlorés

BRGM/RP-61866-FR

Décembre 2012

Étude réalisée dans le cadre des projets
de Service public du BRGM

L. Amalric

Vérificateur : Nom : BERREHOUC A. Date : 21/03/2013 	Approbateur : Nom : GABORIAU H. Date : 25/03/2013 
---	--

En l'absence de signature, notamment pour les rapports diffusés en version numérique,
l'original signé est disponible aux Archives du BRGM.

Le système de management de la qualité du BRGM est certifié AFAQ ISO 9001:2010.

1-Contexte

Les recommandations analytiques concernant l'analyse des substances organiques dans le cadre de la Directive Cadre sur l'Eau [Directive 2000/60/CE] sont une analyse sur l'eau brute c'est à dire incluant fraction dissoute et matières en suspension.

Pour l'analyse des polluants organiques dans les eaux, différentes méthodes d'extraction issues ou non de normes d'analyses sont appliquées par les laboratoires (extraction liquide/liquide, extraction sur phase solide). Ces techniques extractives ne prennent pas forcément en compte, ou pas de façon identique, les polluants adsorbés sur les matières en suspension. De plus les échantillons d'eaux peuvent être préalablement filtrés ou pas. Les textes normatifs ne sont pas toujours suffisamment détaillés pour répondre à la problématique de la présence des matières en suspension dans les échantillons.

Ainsi, Aquaref a identifié, en 2010, le besoin d'étudier la compatibilité des techniques d'extraction utilisées dans les laboratoires pour la réalisation des analyses d'eaux avec l'exigence de la prise en compte de l'échantillon d'eau dans son intégralité, dite «eau totale». Cette étude [Amalric et al, 2011] a conduit à des recommandations quant aux méthodes d'extraction à utiliser pour chaque composé de l'annexe X de la DCE et a souligné les potentialités de la technique de type « speed disk » pour la prise en compte des composés présents sur les matières en suspension, sur la base d'une étude bibliographique.

Les notes d'applications du fournisseur de cet équipement (le SPE-DEX) sont établies à partir d'échantillons d'eaux propres ou d'eaux résiduelles supplémentées, mais dont la caractérisation notamment la teneur en MES n'est pas indiquée. De plus dans la littérature les travaux menés sur les HAP [Werres et al., 2009] et les PCB [Westbom et al, 2004] montrent que cette technique prend en compte les MES pour une concentration inférieure à 1 g/l, mais qu'au-delà elle ne permet pas d'extraire complètement les composés sur les MES ou encore que l'extraction d'un matériau de référence chargé en HAP mis en suspension n'est pas complète par rapport aux valeurs de référence obtenues avec des méthodes dédiées à l'extraction des solides.

Ainsi, afin de vérifier les performances de cette technique il a été proposé de réaliser en 2012 des essais avec le SPE-DEX pour le dosage des pesticides organochlorés (POC) et des polychlorobiphényles (PCB) dans les eaux, en raison de leur caractère plutôt hydrophobe.

L'objectif est de déterminer les capacités de l'extracteur automatique SPE-DEX 4790 dans différentes conditions de teneurs en matières en suspension et de concentrations en POC et PCB.

2-Présentation de la technique SPE-DEX

Le SPE-DEX® est un système d'extraction sur phase solide avec des disques de polypropylène de 47 ou 90 mm de diamètre recouvert d'un adsorbant (illustration 1). Ces disques sont à usage unique. Toutes les étapes de l'extraction peuvent être automatisées. De par sa géométrie et son mode de fonctionnement il est applicable aux eaux chargées en matière en suspension (MES), jusqu'à 5 g/l selon le fournisseur.

Il existe des disques avec des phases différentes (C8, C18, SDB, DVB hydrophobe, DVB hydrophile, ...), permettant une large application.

Sur le flacon d'échantillon tel que réceptionné, on dépose sur le goulot un petit carré d'une feuille d'aluminium puis on visse l'adaptateur qui permet de positionner le flacon à la verticale (illustration 1) sur le système. Une rotation d'un demi à un tour complet permet de déchirer l'aluminium puis de faire écouler l'échantillon lorsque les vannes seront ouvertes. Le passage est suffisamment large pour laisser passer les matières en suspension.

Le disque d'extraction est installé dans sa base (illustration 2) avec un ou plusieurs pré-filtres. Le disque est conditionné avec les solvants appropriés, puis l'échantillon d'eau percole par gravité sur le disque et est éliminé dans le bidon collecteur.

Des rinçages du flacon avec une dispersion homogène (jet vertical à l'intérieur de flacon) du ou des solvants d'élution permettent la récupération totale du contenu sur le disque, y compris des matières en suspension pouvant adhérer aux parois.

Les composés adsorbés sur le disque à l'issue de la percolation de l'échantillon sont ensuite désorbés avec un ou plusieurs solvants qui sont collectés soit dans un erlenmeyer soit dans un flacon de type EPA de 40 ml (illustration 1), selon le portoir utilisé. Enfin, les MES déposées sur le disque sont extraites par contact prolongé avec le solvant ou le mélange de solvant.

Dans la base, le niveau de liquide sur le disque d'extraction est contrôlé par deux fibres optiques (illustration 2). C'est la différence de température entre les deux qui permet d'adapter le temps de séchage du disque et qui règle le niveau du solvant. Le niveau de l'échantillon dans la base est, quant à lui, indépendant de ces sondes puisque le niveau est régulé par le tube central d'écoulement des liquides coupé en biseau : le liquide s'arrête de couler lorsqu'il n'y a plus d'air qui passe dans le tube, a contrario, lorsque des bulles d'air se forment, la base se remplit de nouveau.

Deux bidons permettent de récupérer les déchets, l'un pour les solvants de conditionnement, l'autre pour l'échantillon d'eau.

Descriptif système extraction solide liquide

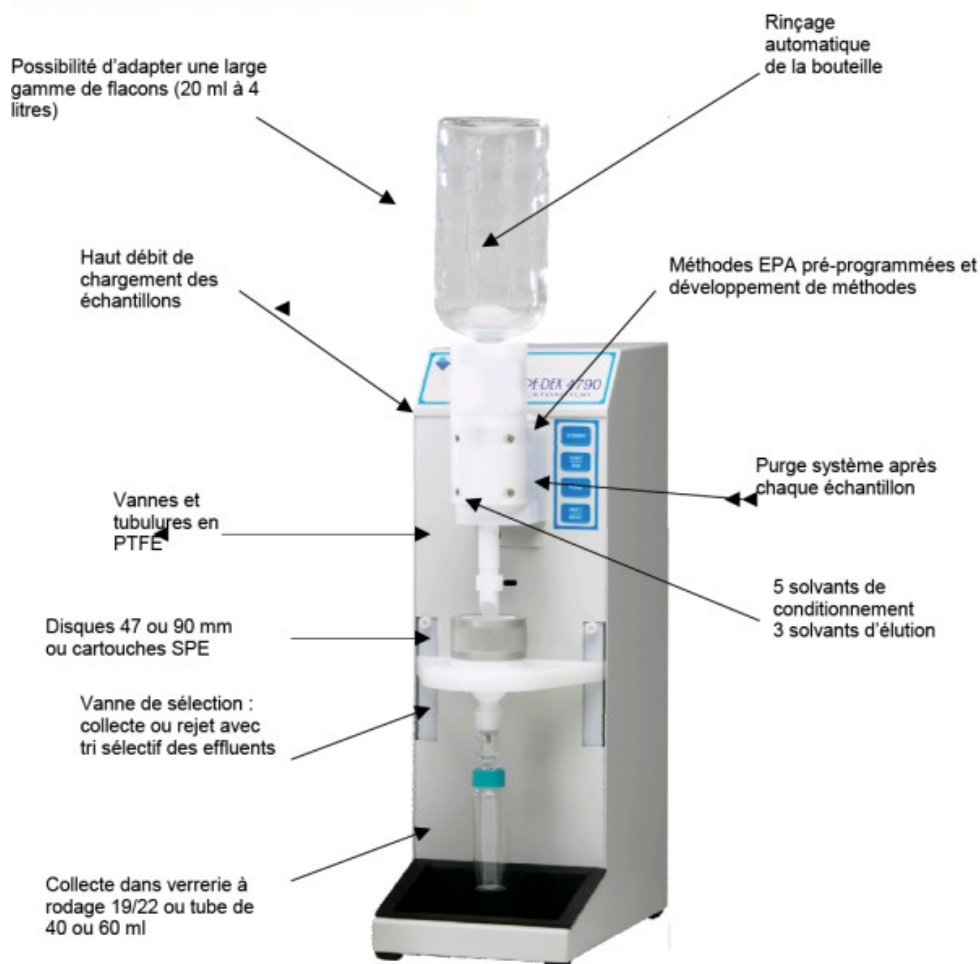


Illustration 1 : Photo de l'extracteur SPE-DEX® 4790 (53x18x35 cm, HxLxP ; 10 kg) de la société Horizon Technology, équipé d'un disque de 47 mm de diamètre.

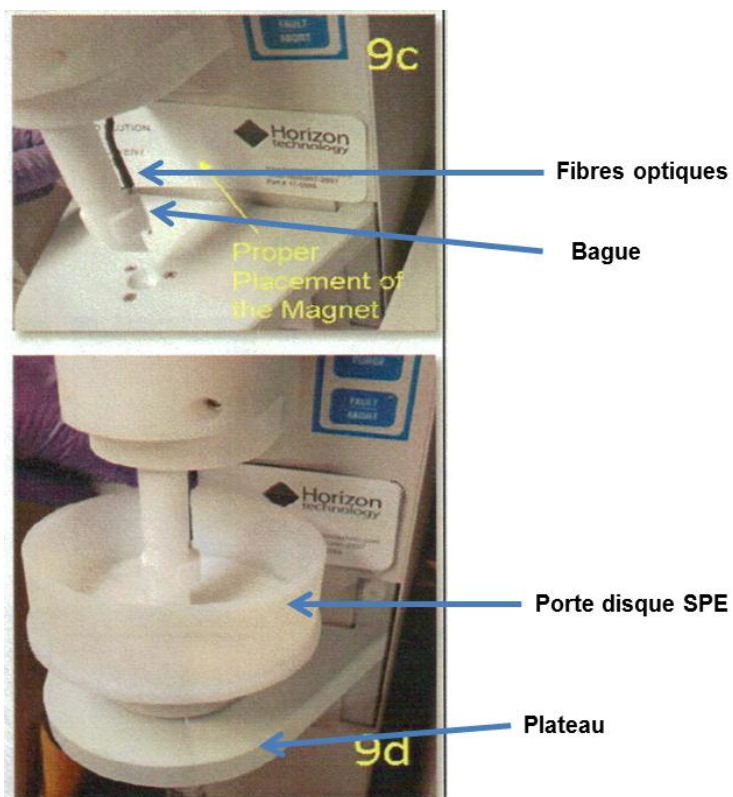


Illustration 2 : Base (porte disque) contenant le disque d'extraction (SPE) de 90 mm, et fibres optiques permettant de régler le niveau de liquide dans la base.

3-Sélection du mode opératoire pour l'extraction des PCB et POC avec le SPE-DEX®

La société Horizon Technology propose plusieurs notes d'applications pour l'analyse des POC et des PCB, qui diffèrent par le choix du disque d'extraction et des solvants d'élution. Ces méthodes sont décrites succinctement dans l'illustration 3. Elles ont été appliquées sur des échantillons d'eaux supplémentés avec des solutions étalons, mais il s'agit le plus souvent d'une eau désionisée ou ultra pure, donc exempte de matières en suspension.

Les taux de récupération des composés PCB et POC sont regroupés dans l'illustration 4. On remarquera que ces valeurs sont toutes supérieures à 70%, et que les coefficients de variation lorsqu'ils sont précisés sont inférieurs à 16%.

	AN031-091222 Extraction of organochlorine pesticides for EPA method 8081 using the automated SPE-DEX® 4790 and Atlantic™ DVB Disks	AN067-101230 Extracting organochlorine pesticides from water with Atlantic™ HLB-M disks (EPA method 8081)	AN006-091222 EPA method 508.1: chlorinated pesticides, herbicides and organohalides	AN009-091208 Determination of organic compounds in drinking water using Atlantic™ C18 SPE disks for EPA method 525.2	AN019-091211 Determination of organochlorine pesticides and PCBs in wastewater using Atlantic™ C18 SPE disks for EPA method 608
Composés	18 pesticides organochlorés et chlordane	18 pesticides organochlorés et chlordane	Pesticides chlorés, herbicides et composés organohalogénés	8 pesticides organochlorés, HAP et herbicides	Pesticides organochlorés et PCB
Echantillon	Eau désionisée dopée avec une solution étalon (concentration non précisée)	Echantillon aqueux dopé entre 0,5 et 5 µg/l selon les composés, avec une solution étalon	Non précisé	Eau ultra pure dopée à 5 µg/l avec une solution étalon	Eau ultra pure dopée à 1 µg/l avec une solution étalon
Traitement de l'échantillon	pH<2	pH=2	/	pH<2	pH 5-9
Disque d'extraction	Atlantic™ DVB (47 mm)	Atlantic™ HLB-M (47 mm)	Atlantic™ C18 (47 mm)	Atlantic™ C18 (47 mm)	Atlantic™ C18 (47 mm)
Etapes et solvants pour le conditionnement du disque	1-Hexane 2-Acétone 3-Eau	1- Acétone 2-Hexane 3-Méthanol 4-Eau	1-Acétate d'éthyle/ Dichlorométhane (1 :1) 2-Méthanol 3-Eau	1-Acétate d'éthyle 2-Méthanol 3-Eau	1-Dichlorométhane 2-Méthanol 3-Eau
Etapes et solvants pour l'élution	1- Acétone 2-Hexane 3-Hexane 4-Hexane 5-Hexane 6-Hexane	1- Acétone 2-Hexane 3-Hexane 4-Hexane 5-Hexane	1-Acétate d'éthyle 2-Dichlorométhane 3-Dichlorométhane	1-Acétate d'éthyle 2-Dichlorométhane 3-Dichlorométhane/ acétate d'éthyle (1 :1) 4-Dichlorométhane/ acétate d'éthyle (1 :1)	1-Acétone 2-Dichlorométhane 3-Dichlorométhane
Taux de récupération (n=1)	73 ± 6 à 92 ± 12 % (n non précisé)	89 à 101 %	Non indiqués	85 à 115 % pour les 8 POC	65 à 93% pour les POC 69 à 72 % pour les arochlors

Illustration 3 : Détails des notes d'application Horizon Technology pour l'analyse des pesticides organochlorés et des PCB avec le SPE-DEX®

Composé	AN031-091222 Extraction of organo-chlorine pesticides for EPA method 8081 using the automated SPE-DEX 4790 and Atlantic™ DVB Disks	AN067-101230 Extracting organochlorine pesticides from water with Atlantic™ HLB disks (EPA method 8081)	AN009-091208 Determination of organic compounds in drinking water using Atlantic™ C18 SPE disks for EPA method 525.2	AN019-091211 Determination of organo-chlorine pesticides and PCBs in wastewater using Atlantic™ C18 SPE disks for EPA method 608
Hexachlorobenzène	-	-	107-102	-
Aldrine	72,6 ± 4,0	87	92-85	74
Delta-HCH	88,5 ± 4,2	100	-	79
Alpha-HCH	86,5 ± 3,6	98	-	78
Beta-HCH	78,7 ± 3,4	94	-	77
Gamma-HCH	83,8 ± 4,0	100	107-105	65
4,4'-DDD	82,1 ± 5,5	98	-	83
4,4'-DDE	76,8 ± 4,5	97	-	81
4,4'-DDT	81,4 ± 6,0	90	-	89
Dieldrine	83,0 ± 3,0	95	115-113	85
Endosulfan alpha	85,4 ± 3,3	88	-	84
Endosulfan beta	81,3 ± 3,2	89	-	80
Endosulfan sulfate	78,1 ± 3,1	94	-	82
Endrine	83,5 ± 2,7	92	110-103	82
Heptachlore	88,9 ± 14,8	91	113-110	86
Heptachlore époxyde	92,1 ± 11,1	92	108-110	90
Metoxychlore	76,2 ± 3,8	89	113-116	93
PCB	-	-	-	Arochlor 1016 : 72 Arochlor 1260 : 69

Illustration 4 : Taux de récupération indiqués dans les notes d'application du SPE-DEX® Horizon Technology pour des concentrations dans l'eau de 0,5 à 5 µg/l (illustration 2) ; AN031-091222 : pourcentage avec écart-type, AN009-09128 : deux essais réalisés.

Le choix s'est porté sur une méthode permettant une élution dans l'hexane, pour une compatibilité directe avec le dispositif d'analyse du laboratoire (GC/ECD) afin d'éviter une étape supplémentaire de transfert de solvant ; parmi les 2 notes d'application candidates (AN031-091222 et AN067-101230) celle affichant les taux de récupération les plus élevés a été retenue.

Les disques les plus larges ont été utilisés (diamètre de 90 mm), afin de disposer d'une surface de contact maximale entre les MES et le solvant. Le temps de séchage du filtre a donc été modifié (augmenté de 3 à 6 min), par rapport aux indications de la note d'application AN067-101230.

La méthode de programmation de l'extracteur est détaillée dans l'illustration 5 :

Step	Solvent	Soak Time	Dry Time
Prewet 1	Acetone	1:00 min	1:30 min
Prewet 2	Hexane	1:00 min	2:00 min
Prewet 3	Methanol	30 sec	2 sec
Prewet 4	Reagent Water	10 sec	0 sec
Sample process			
Air Dry 6:00 min			
Rinse 1	Acetone	3:00 min	2:00 min
Rinse 2	Hexane	3:00 min	2:00 min
Rinse 3	Hexane	1:00 min	1:00 min
Rinse 4	Hexane	1:00 min	1:00 min
Rinse 5	Hexane	1:00 min	1:00 min

Illustration 5 : Méthode d'extraction appliquée sur le SPE-DEX® pour l'analyse des POC et PCB dans l'eau, selon la note d'application AN067-101230.

Lors de l'élution, la présence d'acétone entraîne l'eau restée sur le disque malgré le séchage. Il est donc nécessaire de prévoir par la suite une étape de congélation pour éliminer l'eau du solvant avant l'analyse.

4- Plan de travail pour l'étude des performances du SPE-DEX®

L'argument de vente du SPE-DEX® étant sa capacité à extraire les composés fixés sur les MES, la concentration en MES dans l'eau et la concentration des composés d'intérêt sur ces MES ont été variées afin de tester les performances de l'extracteur.

4.1-Choix des concentrations et des matériaux pour les essais

Le choix des teneurs en MES et en composés a été décidé avec les objectifs suivants :

- vérifier si le SPE-DEX® est capable d'extraire quantitativement les composés à des teneurs en MES allant jusqu'à 1 g/l et étudier les seuils critiques de 50 et 250 mg/l en MES mentionnés dans les guides de prescriptions techniques pour les opérations d'échantillonnage en matrice considérée dans le cadre des programmes de surveillance (INERIS-DRC-09-102844-12996B, annexe 1) ;
- vérifier l'influence de la concentration en MES pour un même niveau de concentration, en se situant en milieu de la gamme d'étalonnage du laboratoire (soit 20 ng/l) afin de ne pas introduire de biais supplémentaire ;
- tester la capacité à atteindre la limite de quantification actuelle du laboratoire pour les PCB et les POC par extraction liquide/liquide (5 ng/l), en présence de MES à des teneurs croissantes de 50 à 1000 mg/l.

Afin de disposer d'échantillons d'eau dans lesquels les composés d'intérêt sont réellement présents sur les MES et non en phase dissoute, les échantillons sont préparés avec une eau naturelle exempte de MES (< 2 mg/l) à laquelle on ajoute un matériau de référence certifié contenant les composés d'intérêt.

Cette pratique est préférée au dopage d'une eau naturelle contenant déjà des MES avec une solution des composés d'intérêt qui entrainerait une concentration en phase dissoute importante et donc une plus grande facilité à extraire les composés. Pour la même raison, il n'a pas été retenu de préparer un matériau solide contenant tous les composés d'intérêt [Amalric et al., 2011 BRGM/RP-60988-FR] afin d'éviter la possibilité d'une désorption plus facile que sur un matériau « nativement » contaminé.

Les matériaux de référence certifiés contenant des PCB et des POC de type sédiment ont été recherchés :

- le BCR 536, sédiment d'eau douce, contient des PCB de 20 à 40 µg/kg environ ;
- le CNS 391, sédiment d'eau douce, contient des PCB de 20 à 40 µg/kg environ et 8 POC de 15 à 40 µg/kg ;
- le SRM 1944, sédiment marin, contient des PCB de 10 à 80 µg/kg et 6 POC de 2 à 170 µg/kg environ ;

- le SRM 1941, sédiment marin, contient des PCB de 5 à 20 µg/kg et 3 POC de 3 à 5 µg/kg environ ;
- le NMIJ CRM 7304a, sédiment marin japonais, contient des PCB de 10 à 30 µg/kg et 4 POC de 5 à 12 µg/kg environ ;
- le NMIJ CRM 7305b, sédiment marin japonais, contient des PCB de 1 à 3 µg/kg et 4 POC de 0,9 à 3 µg/kg environ.

Le choix s'est tout d'abord porté sur le CNS 391 en raison de la présence du plus grand nombre de POC et des niveaux de concentration assez importants en POC et PCB (annexe 2). Un matériau trop faiblement chargé en composés aurait nécessité l'introduction d'une grande quantité de ce matériau pour atteindre des concentrations en PCB et POC et donc une grande teneur en MES, ce qui n'aurait pas permis de jouer facilement sur la variation des niveaux.

Cependant en raison de la rupture d'approvisionnement du sédiment d'eau douce CNS391 au cours de l'étude (seuls les tests préliminaires ont pu être réalisés avec ce matériau), il a été fait le choix de travailler avec 2 autres matériaux, de type sols.

- le SQC068, sol, contient des PCB de 100 à 300 µg/kg environ (annexe 3) ;
- le SQC009, sol, contient des POC de 15 à 350 µg/kg environ (annexe 4).

L'emploi des 2 matériaux contaminés (plutôt qu'un seul) permet d'ajuster les concentrations en POC et PCB plus facilement. Le choix de la matrice sol a permis de faire varier la nature des MES par rapport au premier essai réalisé dans l'étude préliminaire avec un sédiment.

Enfin pour ajuster les teneurs en MES, un matériau certifié vierge, CLNSED2, a été employé.

4.2-Type d'essais réalisés

L'étude s'est déroulée en 3 étapes avec :

- des tests préliminaires afin de vérifier la méthode retenue et obtenir une première indication des rendements d'extraction, avec une eau exempte de MES dopée en POC et PCB et une eau supplémentée avec un matériau de référence certifié (§4.2.1) ;
- des essais faisant varier la teneur en MES et la concentration des composés d'intérêt afin de déterminer les performances du SPE-DEX® (§4.2.2) ;
- l'application à plusieurs échantillons issus d'essais interlaboratoire afin de faire varier la nature de la matrice (§4.2.3).

Le calcul des concentrations des PCB et POC dans l'eau dopée avec les matériaux solides est obtenu à partir de la masse de matériau utilisée (m en mg) et de la teneur en composés indiquée par la valeur certifiée dans les certificats (en µg/kg). La concentration ainsi obtenue constitue notre valeur cible, et sert de référence pour comparer la concentration mesurée après extraction et analyse de l'échantillon d'eau ; on détermine un taux de récupération (ou rendement d'extraction). L'incertitude sur la valeur certifiée mentionnée dans le certificat est associée au résultat de notre calcul de la concentration cible.

Exemple pour le calcul de la concentration en CB52 ($119 \pm 11,5 \mu\text{g/kg}$, annexe 3) dans le cas du dopage du litre d'eau avec 500 mg de sol SQC068 :

- Concentration cible : $[\text{CB52}] = 119 \times 500 \times 10^{-6} = 0,0595 \mu\text{g/l} = 59,5 \text{ ng/l}$
Incertitude relative associée : $100 \times (11,5 / 119) = 9,7 \%$

soit une concentration cible de $59,5 \pm 5,7 \text{ ng/l}$

- Taux de récupération (%) = $100 \times ([\text{CB52}]_{\text{mesurée}} / 59,5)$

Les valeurs certifiées et les incertitudes associées des matériaux sont garanties pour une prise d'essai minimale de 1g. En dessous de cette prise d'essai, les incertitudes peuvent être plus élevées. Néanmoins, pour notre étude (masses de 45 mg à 1 g), ces valeurs constituent une bonne indication de la valeur cible à atteindre. Cette pratique de dopage avec des matériaux contenant déjà les composés d'intérêt fixés sur le solide est préférable à l'ajout d'une solution étalon sur un solide vierge (que ce soit extemporanément ou même après un temps de contact) qui surestimerait les performances du SPE-DEX® par une récupération facilitée.

Dans le cas de l'emploi de 1g de matériau (sédiment d'eau douce CNS391 §4.2.1) la valeur cible correspond à la valeur certifiée, mais d'une façon générale on utilisera le terme de valeur cible pour tous les essais réalisés.

4.2.1-Composition des essais pour les tests préliminaires

Les dopages d'une eau de source exempte de MES ($< 2 \text{ mg/l}$) avec une solution étalon de POC et PCB ont été réalisés à 20 ng/l et à la limite de quantification du laboratoire (5 ng/l), pour étudier dans le cas le plus simple le taux de récupération des disques d'extraction du SPE-DEX®. Dans cet essai, les composés sont présents en phase dissoute totalement.

Puis des dopages de l'eau de source ont été réalisés avec le matériau certifié CNS391 (sédiment) à 1 g/l pour un premier test d'extraction d'une eau chargée en MES.

Chaque essai a été réalisé en triplicatas.

4.2.2-Composition des essais pour l'étude des performances du SPE-DEX®

Les dopages de l'eau de source ont été réalisés avec les matériaux certifiés contenant les POC (SQC009) ou les PCB (SQC068) et le matériau vierge (CLNSED2) dans les cas où la teneur en MES devait être ajustée. Chaque essai a été réalisé en triplicatas.

L'illustration 6 regroupe les différentes compositions des essais avec les teneurs en MES, PCB et POC.

On a étudié d'une part la variation à la fois de la teneur en MES et de la concentration en composés, et d'autre part l'influence de la teneur en MES sur une concentration fixe de 20 ng/l et 5 ng/l .

Dans tous les cas, les échantillons d'eaux contenaient à la fois les PCB et les POC.

Un essai d'extraction d'eau chargée en MES à 1 g/l avec l'exigence de séparation des 2 phases (extractions en parallèle de la phase dissoute et de la phase solide) a été réalisé pour le comparer aux performances du SPE-DEX®.

Essais	Eau	Variation des MES et des concentrations				Essais à 20 ng/l		Essais à la LQ			Eau
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K
[MES] (mg/L)	<2	1000	500	150	80	1000	500	50	500	1000	<2
[PCB] cible (ng/L)	20	100	50	15	5	15	15	5	5	5	5
[POC] cible (ng/L)	20	100	50	15	5	15	15	5	5	5	5
m Sol PCB SQC068 (mg)	/	500	250	75	40	75	75	35	35	35	/
m Sol POC SQC009 (mg)	/	500	250	75	40	75	75	15	15	15	/
m CRM vierge (mg)	/	/	/	/	/	850	350	/	450	950	/
[PCB] min et max (ng/L)	20	[59,5 - 127]	[29,8 - 63,3]	[8,93 - 19,0]	[4,76 - 10,1]	[8,93 - 19,0]	[8,93 - 19,0]	[4,17 - 8,86]	[4,17 - 8,86]	[4,17 - 8,86]	5
[POC] min et max (ng/L)	20	[12,6 - 172]	[6,28 - 86,0]	[1,88 - 25,8]	[1,00 - 13,8]	[1,88 - 25,8]	[1,88 - 25,8]	[0,38 - 5,16]	[0,38 - 5,16]	[0,38 - 5,16]	100
[C] moyenne des triplicats (ng/l)											
Hexachlorobenzène	20	46,5	23,3	7,0	3,7	6,98	7,0	1,4	1,4	1,4	5
Aldrine	20	143	71,3	21,4	11,4	21,4	21,4	4,3	4,3	4,3	5
Delta-HCH	20	145	72,5	21,8	11,6	21,8	21,8	4,4	4,4	4,4	5
Alpha-HCH	20	157	78,5	23,6	12,6	23,6	23,6	4,7	4,7	4,7	5
Beta-HCH	20	131	65,3	19,6	10,4	19,6	19,6	3,9	3,9	3,9	5
Gamma-HCH	20	137	68,3	20,5	10,9	20,5	20,5	4,1	4,1	4,1	5
4,4'-DDD	20	109	54,5	16,4	8,7	16,4	16,4	3,3	3,3	3,3	5
4,4'-DDE	20	158	79,0	23,7	12,6	23,7	23,7	4,7	4,7	4,7	5
4,4'-DDT	20	51,5	25,8	7,7	4,1	7,73	7,7	1,5	1,5	1,5	5
Dieldrine	20	172	86,0	25,8	13,8	25,8	25,8	5,2	5,2	5,2	5
Endosulfan alpha	20	12,6	6,3	1,9	1,0	1,88	1,9	0,4	0,4	0,4	5
Endosulfan beta	20	115	57,3	17,2	9,2	17,2	17,2	3,4	3,4	3,4	5
Endosulfan sulfate	20	64,5	32,3	9,7	5,2	9,68	9,7	1,9	1,9	1,9	5
Endrine	20	89	44,5	13,4	7,1	13,4	13,4	2,7	2,7	2,7	5
Heptachlore	20	50,5	25,3	7,6	4,0	7,58	7,6	1,5	1,5	1,5	5
Metoxychlore	20	103	51,5	15,5	8,2	15,5	15,5	3,1	3,1	3,1	5
PCB 28	20	111	55,5	16,7	8,9	16,7	16,7	7,8	7,8	7,8	5
PCB 52	20	59,5	29,8	8,9	4,8	8,93	8,9	4,2	4,2	4,2	5
PCB 101	20	61	30,5	9,2	4,9	9,15	9,2	4,3	4,3	4,3	5
PCB 118	20	79,5	39,8	11,9	6,4	11,9	11,9	5,6	5,6	5,6	5
PCB 138	20	76,5	38,3	11,5	6,1	11,5	11,5	5,4	5,4	5,4	5
PCB 153	20	127	63,3	19,0	10,1	19,0	19,0	8,9	8,9	8,9	5
PCB 180	20	91	45,5	13,7	7,3	13,7	13,7	6,4	6,4	6,4	5

Illustration 6 : Détails des concentrations cible en POC et PCB dans les différents essais réalisés (A à I) chacun en triplica avec les masses de matériaux de référence certifiés SQC068, SQC009 et CLNSED2.

4.2.3-Essais pour l'application du SPE-DEX® à des matrices variées

Pour faire varier la nature de la matrice, des échantillons de sédiments issus des essais d'intercomparaison AGLAE de 2010, 2011 et 2012 ont été utilisés :

- 10M10.1 : sédiment de rivière (07EPI02) avec 15 à 400 µg/kg environ en POC et 30 à 80 µg/kg environ en PCB ;
- 10M10.3 : sédiment de rivière (07EPI02) avec 40 à 200 µg/kg environ en POC et 100 à 130 µg/kg environ en PCB ;
- 11M10.1 : mélange de 2 sédiments de rivière (09EPI02) avec 45 à 700 µg/kg environ en POC et 40 à 70 µg/kg environ en PCB ;
- 11M10.3 : sédiment de rivière (06EPI04) avec 50 à 400 µg/kg environ en POC et 80 à 120 µg/kg environ en PCB ;
- 12M10.1 : sédiment portuaire avec 20 à 80 µg/kg environ en POC et 35 à 170 µg/kg environ en PCB ;
- 12M10.3 : sédiment de rivière avec 25 à 180 µg/kg environ en POC et 5 à 30 µg/kg environ en PCB.

De la même façon que pour les essais de performance, les dopages ont été réalisés dans l'eau de source, avec les matériaux Aglae à une teneur de 1 g/l puis les échantillons ont été extraits au SPE-DEX®.

Comme certains matériaux datent de 2 ans et ont subi un dopage lors de leur préparation, chaque échantillon a été dosé pour cette étude par extraction à l'ASE (5 g) afin de vérifier sa teneur et pouvoir comparer les résultats du SPE-DEX®.

L'illustration 7 regroupe les différentes compositions des essais avec les teneurs en MES (masse de matériau Aglae) et les concentrations en PCB et POC qui en découlent.

Dans tous les cas, les échantillons contenaient à la fois les PCB et les POC.

4.3-Méthode d'analyse

L'analyse est réalisée par chromatographie phase gazeuse avec détection par capture d'électrons (CPG/ECD) par étalonnage interne. L'étalon interne est ajouté dans l'extrait au moment de l'analyse.

Avec cette technique, les extraits issus d'échantillons d'eaux naturelles, peu chargées en MES sont injectés directement sans étape de purification préalable. En revanche pour des extraits issus d'échantillons solides (sédiments, sols), une purification est nécessaire pour s'affranchir de l'encrassement du système chromatographique et du détecteur. Les eaux dopées avec les matériaux de référence devraient donc subir cette étape.

Comme cette étape de purification dans nos conditions détruit l'endosulfan-sulfate, et peut entraîner des pertes partielles des pesticides organochlorés, elle n'a pas été appliquée dans certains cas (précisé dans les paragraphes concernés), afin de pouvoir étudier les performances du SPE-DEX® complètement.

	10M10.1			10M10.3			11M10.1			11M10.3			12M10.1			12M10.3		
	Théorie	1g/L de MES	150 mg/l de MES	Théorie	1g/L de MES	100 mg/l de MES	Théorie	1g/L de MES	150 mg/l de MES	Théorie	1g/L de MES	100 mg/l de MES	Théorie	1g/L de MES	150 mg/l de MES	Théorie	1g/L de MES	100 mg/l de MES
	µg/kg	ng/l	ng/l	µg/kg	ng/l	ng/l	µg/kg	ng/l	ng/l	µg/kg	ng/l	ng/l	µg/kg	ng/l	ng/l	µg/kg	ng/l	ng/l
Gamma-HCH	84,8	84,8	12,7	187,0	187,0	18,7	116,2	116,2	17,4	393,6	393,6	39,4	80,3	80,3	8,0	74,0	74,0	7,4
Dieldrine	395,4	395,4	59,3	189,0	189,0	18,9	706,6	706,6	106,0	81,4	81,4	8,1	176,2	176,2	17,6	182,6	182,6	18,3
Aldrine	48,2	48,2	7,2	43,9	43,9	4,4	50,7	50,7	7,6	194,8	194,8	19,5	19,5	19,5	1,9	29,5	29,5	2,9
Heptachlore	21,0	21,0	3,1	48,9	48,9	4,9	45,8	45,8	6,9	53,4	53,4	5,3	17,6	17,6	1,8	31,5	31,5	3,1
Heptachlorépoxyde	14,8	14,8	2,2	40,8	40,8	4,1	47,1	47,1	7,1	62,8	62,8	6,3	21,0	21,0	2,1	25,4	25,4	2,5
PCB 28	33,4	33,4	5,0	101,0	101,0	10,1	42,2	42,2	6,3	84,7	84,7	8,5	35,3	35,3	3,5	14,8	14,8	1,5
PCB 52	39,9	39,9	6,0	98,0	98,0	9,8	43,5	43,5	6,5	93,2	93,2	9,3	66,5	66,5	6,6	21,4	21,4	2,1
PCB 101	57,1	57,1	8,6	111,6	111,6	11,2	50,9	50,9	7,6	112,9	112,9	11,3	76,2	76,2	7,6	5,1	5,1	0,51
PCB 118	48,8	48,8	7,3	115,9	115,9	11,6	51,0	51,0	7,7	116,1	116,1	11,6	110,9	110,9	11,1	31,2	31,2	3,1
PCB 138	68,8	68,8	10,3	121,4	121,4	12,1	60,8	60,8	9,1	118,4	118,4	11,8	136,7	136,7	13,7	11,6	11,6	1,2
PCB 153	80,2	80,2	12,0	130,4	130,4	13,0	64,7	64,7	9,7	120,7	120,7	12,1	173,4	173,4	17,3	13,3	13,3	1,3
PCB 180	71,4	71,4	10,7	116,6	116,6	11,7	72,8	72,8	10,9	110,2	110,2	11,0	132,5	132,5	13,2	23,5	23,5	2,4

Illustration 7 : Concentrations en POC et PCB : théorie (en µg/kg de matière sèche) = valeur de consensus des matériaux AGLAE indiquée dans le rapport de l'essai ; 1g/L de MES, 150 mg/L de MES, 100 mg/L de MES (en ng/l) = calcul de la concentration dans les échantillons d'eaux préparés par dopage d'une eau de source avec 1g ou 150mg ou 100 mg de matériau AGLAE.

5-Performances du SPE-DEX® pour l'extraction des polychlorobiphényles (PCB)

5.1-Test préliminaire pour les PCB, avec une eau de source dopée

La méthode a été testée dans un premier temps avec une eau propre exempte de MES, dopée avec les POC (22 composés) et PCB (14 congénères), en triplicatas, à deux niveaux de concentration, l'un de 20 ng/l et l'autre de 5 ng/l, correspondant à la limite de quantification du laboratoire pour la méthode d'extraction liquide/liquide avec analyse par GC/ECD.

Un blanc, extraction de l'eau de source non dopée a été réalisé au préalable ; aucune trace des composés POC et PCB (< LD de 2 ng/l) n'a été retrouvée.

L'illustration 8 présente les résultats obtenus pour les trois répétitions de l'eau de source dopée à 20 ng/l et à 5 ng/l. Les résultats montrent que pour tous les PCB les rendements sont compris entre 80 et 120%, avec une très bonne répétabilité des mesures, les coefficients de variation étant compris entre 1 et 10%.

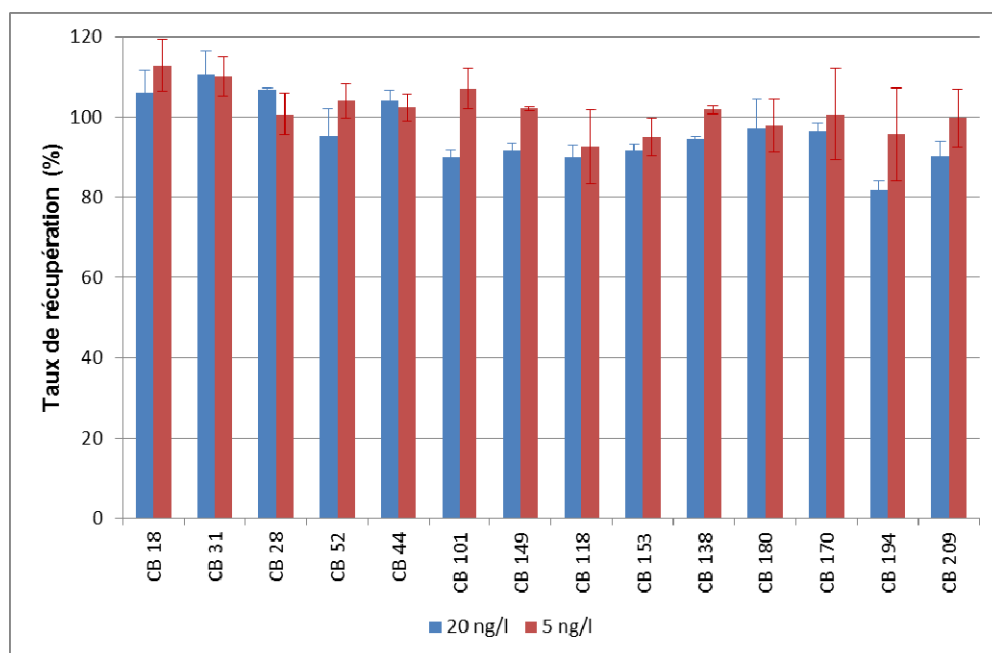


Illustration 8 : Taux de récupération moyen et écart-type (n=3) obtenus avec une eau de source (MES < 2 mg/l) dopée à 20 ng/l et 5 ng/l environ, pour chacun des PCB (en mélange avec les pesticides organochlorés), extraite au SPE-DEX®.

5.2-Test préliminaire pour les PCB, avec une eau dopée avec un sédiment certifié de référence à 1 g/l

Afin de complexifier un peu plus les essais, un test d'extraction préliminaire a été réalisé en présence de MES. Pour cela, une eau de source a été supplémentée à l'aide du sédiment certifié CNS391, qui contient des PCB de 20 à 60 µg/kg (certificat en annexe 2).

Pour obtenir des concentrations comprises dans la gamme d'étalonnage, 1g de sédiment a été mélangé à 1l d'eau. La quantité de MES est donc de 1 g/l et les teneurs en PCB comprises entre 20 et 60 ng/l selon les molécules.

Les résultats obtenus pour les 3 essais sont présentés dans l'illustration 9. L'extraction des PCB est totale, montrant des taux de récupération compris entre 97 et 113% avec une très bonne répétabilité des mesures conduisant à des coefficients de variation compris entre 3 et 15%. Les résultats sont compris dans l'intervalle de confiance du matériau (illustration 9, triangles rouges), à l'exception du congénère 180 mais dont la valeur reste dans l'intervalle de prédiction du matériau (illustration 10).

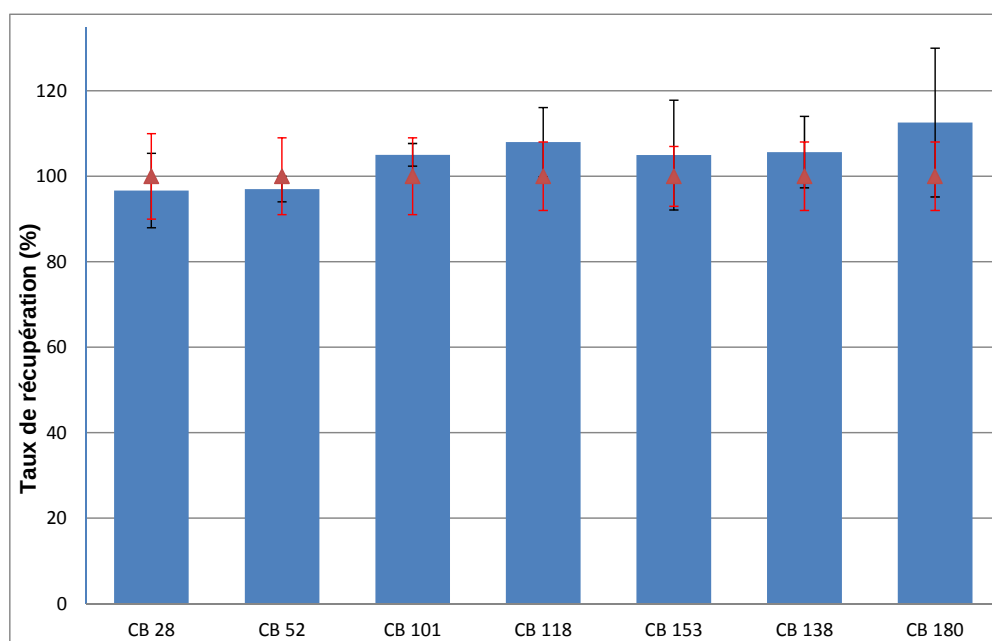


Illustration 9 : Taux de récupération moyen et écart-type ($n=3$) obtenus pour l'extraction au SPE-DEX® d'une eau de source dopée avec le sédiment certifié CNS391 à 1g/l, conduisant à des concentrations en PCB de 24 à 65 ng/l, et intervalles de confiance à 95% des valeurs cibles (triangles rouges).

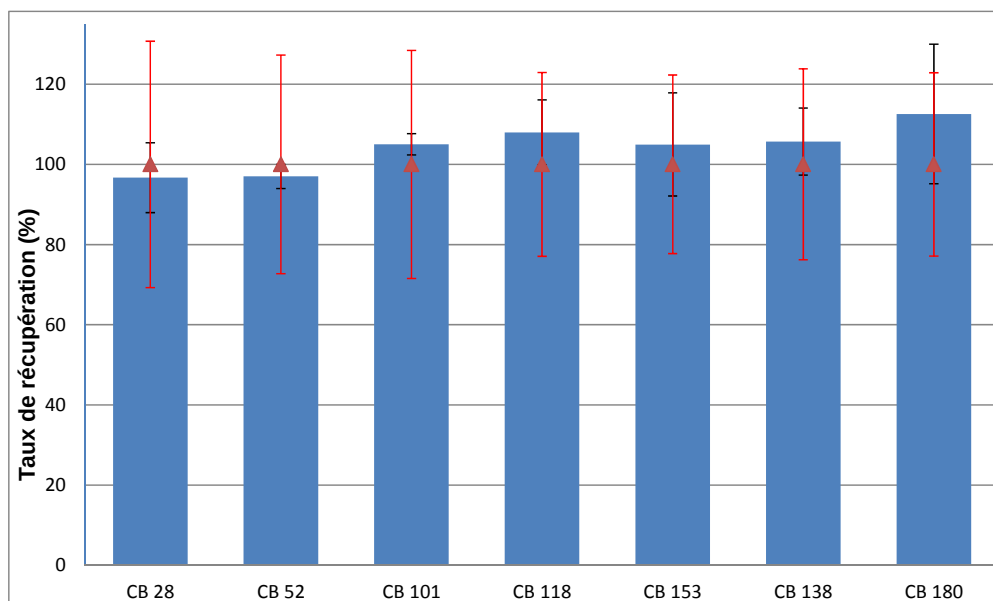


Illustration 10 : Taux de récupération moyen et écart-type ($n=3$) obtenus pour l'extraction au SPE-DEX® d'une eau de source dopée avec le CRM CNS391 à 1g/l, conduisant à des concentrations en PCB de 24 à 65 ng/l et intervalles de confiance à 95% des valeurs cibles (triangles rouges).

5.3-Variation de la concentration en PCB et de la teneur en MES

Les résultats des essais réalisés à des teneurs en MES de 80 à 1000 mg/l et donc des concentrations en PCB croissantes (de 5 à 60 ng/l jusqu'à 10 à 120 ng/l selon les congénères ; essais B à E de l'illustration 6) sont reportés dans l'illustration 11.

Quelles que soient les concentrations en MES et en PCB, les rendements moyens sont acceptables ; ils sont compris entre 70 et 120% pour tous les congénères. Les coefficients de variation sont en général inférieurs à 15%, montrant une bonne répétabilité des mesures.

Tous les résultats sont compris dans l'intervalle de la valeur cible, à l'exception du congénère 52 pour 1 g/l de MES.

D'une façon générale il semble que les taux de récupération augmentent lorsque les concentrations en MES et en PCB sont plus faibles, mais on observe deux tendances selon les congénères :

- pour les congénères 101, 118 et 138 les résultats ne sont pas significativement différents, les écarts-types se recoupent (ce sont les plus grands parmi ceux observés pour les PCB) ; le taux de MES n'a pas d'effet notable sur le taux de récupération ;
- Pour les congénères 28, 52, 153 et 180 les écart-types sont plus faibles et il semble que les taux de récupération soient supérieurs lorsque les teneurs en MES (et donc en PCB) diminuent.

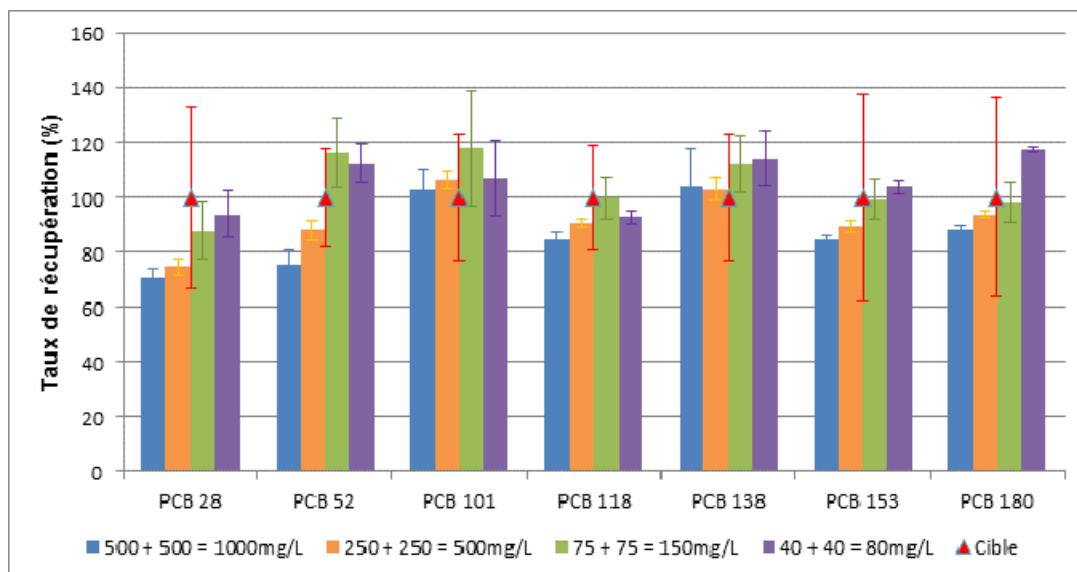


Illustration 11 : Taux de récupération moyen et écart-type (n=3) des PCB pour les essais réalisés au SPE-DEX® avec une eau de source dopée avec les 2 matériaux de référence certifiés permettant d'atteindre des teneurs en MES de 80 à 1000 mg/l et des concentrations en PCB de 5 à 60 ng/l jusqu'à 10 à 120 ng/l selon les congénères, et intervalle de confiance des valeurs cible (triangles rouges).

Pour préciser cette tendance potentielle des essais ont été menés à concentration constante en PCB mais en faisant varier la teneur en MES ; des essais ont été menés à 2 niveaux de concentration en PCB : 20 ng/L (§ 5.4) et 5 ng/L (limite de quantification, §5.5).

5.4- Variation de la teneur en MES à une concentration fixe en PCB de 20 ng/l

Pour un niveau de 20 ng/l en PCB, trois teneurs en MES ont été testées : 150, 500 et 1000 mg/L (essais D, F et G de l'illustration 6). Les résultats (illustration 11) montrent que les PCB sont tous récupérés avec des rendements compris entre 80 et 120%. De plus, les 3 réplicas sont tout à fait répétables pour chaque essai ; les coefficients de variation sont tous inférieurs à 15% (une seule exception à 21%).

On constate que la teneur en MES de 150 à 1000 mg/l n'a pas d'impact sur l'extraction de chacun des PCB ; les taux de récupération ne sont pas significativement différents. Ces résultats ne sont pas non plus distinguables de l'extraction d'une eau exempte de MES (illustration 12) notamment pour les congénères 52, 118, 153 et 180. Pour les autres congénères, le taux de récupération est plus faible en l'absence de MES pour les congénères 101 et 138, mais plus élevé en l'absence de MES pour le congénère 28.

Les valeurs obtenues, sans correction aucune, sont comprises dans l'intervalle de confiance de la cible, pour tous les PCB et tous les essais (illustration 12, losanges rouge).

Il est donc possible d'extraire les PCB des eaux chargées en MES avec le SPE-DEX®, et de ne pas appliquer de correction de rendement pour calculer le résultat.

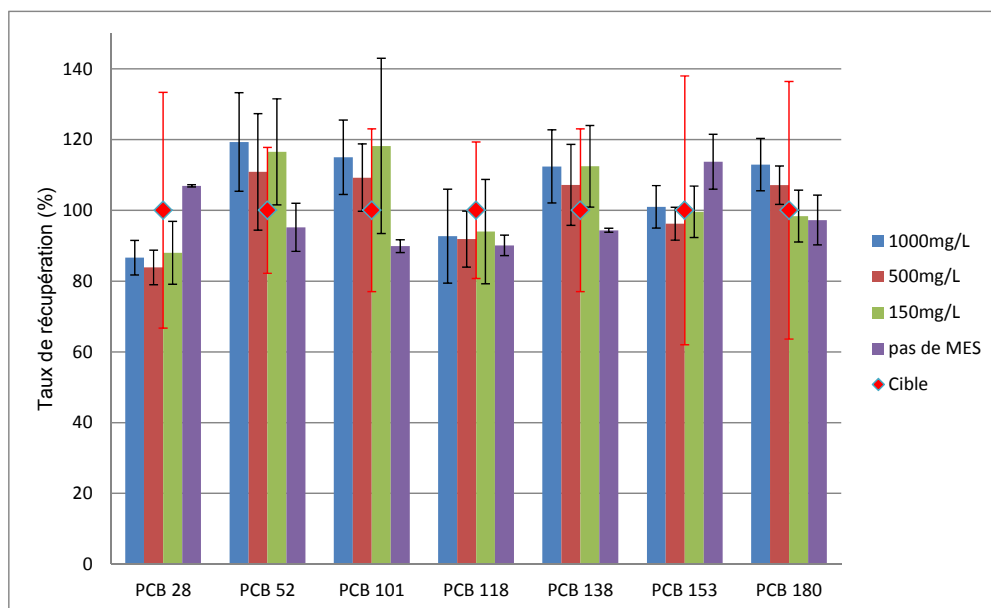


Illustration 12 : Taux de récupération moyen et écart-type (n=3) des PCB pour les essais réalisés au SPE-DEX® avec une eau de source dopée avec les 2 matériaux de référence certifiés permettant de faire varier la teneur en MES de 150, 500 et 1000 mg/l en maintenant une concentration fixe en PCB de 20 ng/l, et intervalles de confiance à 95% des valeurs cibles (triangles rouges).

5.5-Variation de la teneur en MES à la limite de quantification en PCB de 5 ng/l

L'exigence de l'agrément ministériel (Avis JO 21/01/12) porte sur la matrice eau résiduaire et requiert une limite de quantification de 5 ng/l. Pour ce niveau (4 à 8 ng/l selon les congénères ; illustration 6), trois teneurs en MES ont été testées : 150, 500 et 1000 mg/L (essais H, I, J de l'illustration 6).

L'illustration 13 montre que les PCB sont tous récupérés avec des rendements compris entre 80 et 120%, identiques à ceux observés pour les concentrations plus élevées en PCB. De plus, les 3 réplicas sont tout à fait répétables pour chaque essai ; les coefficients de variation sont tous inférieurs à 10% (une seule exception à 20%).

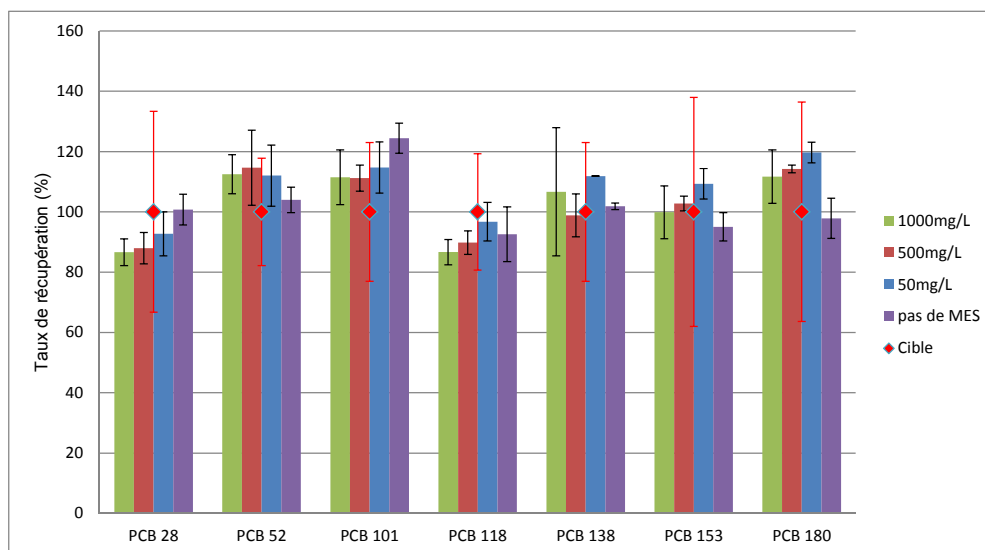


Illustration 13 : Taux de récupération moyen et écart-type (n=3) des PCB pour les essais réalisés au SPE-DEX® avec une eau de source dopée avec les 2 matériaux de référence certifiés permettant de faire varier la teneur en MES de 150, 500 et 1000 mg/l en maintenant une concentration fixe en PCB de 5 ng/l (4,2 à 8,9 ng/l selon les congénères) et pour l'essai réalisé avec l'eau de source exempte de MES, et intervalles de confiance des valeurs cible.

Par rapport à l'absence de MES, pour ce même niveau de concentration en PCB, on ne constate pas de différence (illustration 13). La présence de MES ne rend pas plus difficile la récupération des congénères PCB au niveau de 4-8 ng/l. Ce niveau de concentration est quantitativement bien retrouvé.

Les concentrations mesurées, sans correction aucune, sont toutes comprises dans les tolérances des valeurs cible qui s'étendent de 18 à 38% (illustration 13, losanges rouges).

Pour ce niveau de concentration bas, le profil d'exactitude a été réalisé afin de vérifier l'exigence de la norme NF T 90 210 pour la validation de la limite de quantification (écart maximum autorisé de 60%) et de déterminer l'incertitude de mesure. Nous avons compilé les 5 essais, constitués de teneur en MES différentes, ce qui représente une petite variation par rapport à l'exigence de la norme (5 essais en matrice identique) mais qui ne peut qu'apporter une source supplémentaire d'incertitude.

Tous les PCB respectent la condition de validation de la limite de quantification (illustration 14). Les incertitudes élargies (k=2) sont comprises entre 30 et 50% pour ces niveaux de concentration. Ces données sont tout à fait cohérentes par rapport à d'autres méthodes d'extraction pratiquées au laboratoire.

	CB28	CB52	CB101	CB118	CB138	CB153	CB180
Valeur cible	7,8	4,2	4,3	5,6	5,4	8,9	6,4
Moyenne niveau	7,0	5,3	5,2	5,4	6,3	10,2	8,2
Ecart-type de fidélité (sFl)	1,4	0,7	0,6	0,7	0,8	1,1	1,0
Coefficient intermédiaire	1,1	1,1	1,0	1,1	1,1	1,1	1,1
Nombre de degrés liberté	4,5	8,7	13,8	6,4	7,4	6,6	7,5
Valeur basse tolérance	3,7	3,9	4,2	3,9	4,8	7,9	6,2
Valeur haute tolérance	10,3	6,7	6,3	6,9	7,8	12,5	10,2
Biais	-10%	27%	22%	-4%	16%	14%	28%
Recouvrement (justesse)	90%	127%	122%	96%	116%	114%	128%
Limite basse tolérance (%)	48%	93%	97%	69%	88%	88%	97%
Limite haute tolérance (%)	132%	160%	146%	124%	144%	140%	159%
Limite d'acceptabilité basse	40%	40%	40%	40%	40%	40%	40%
Limite d'acceptabilité haute	160%	160%	160%	160%	160%	160%	160%
u	1,8	1,4	1,2	0,8	1,2	1,8	2,08
u (%)	25	27	22	15	20	17	25
U élargie % (k=2)	50%	50%	45%	30%	40%	35%	50%

Illustration 14 : Données du profil d'exactitude pour les PCB au niveau de 5 ng/l, extraits au SPE-DEX®

L'ensemble des essais montrent que la tendance qui semblait se dessiner au premier essai (§5.3), à savoir une augmentation du rendement d'extraction avec la diminution de la teneur en MES, ne s'est pas vérifiée. Les taux de récupération ne sont pas significativement différents lorsque la concentration en MES varie.

En conclusion de ces essais, il apparaît que les performances de la technique SPE-DEX® ne sont pas affectées par la présence de MES jusqu'à 1000 mg/l, et permettent de mesurer quantitativement chaque PCB au niveau de 5 ng/l, limite de quantification requise pour l'agrément ministériel, même lorsque la majeure partie de la concentration des composés est fixée sur la fraction solide.

5.6- Comparaison du SPE-DEX® avec l'extraction séparée des 2 phases (liquide/liquide et ASE) pour des échantillons à 1 g/l en MES et 15 ou 5 ng/l en PCB

Les résultats montrent que la récupération des composés est beaucoup moins bonne lorsqu'on sépare les 2 phases et que l'on applique en parallèle une extraction liquide/liquide et une extraction ASE avant de réunir les 2 extraits pour réaliser une seule analyse, par rapport à la seule extraction réalisée au SPE-DEX®. Cela est constaté pour tous les congénères (illustration 16).

Cela ne peut pas être attribué au niveau de concentration des PCB car les rendements sont meilleurs à 5 ng/l qu'à 15 ng/l avec les 2 extractions en parallèle. De plus, comme constaté précédemment, les rendements sont corrects et tout à fait comparables avec le SPE-DEX® pour ces 2 niveaux de concentration. Il ne s'agit donc pas d'un problème analytique.

Ces faibles rendements peuvent donc être attribués à la faible quantité de MES récupérée pour réaliser l'extraction ASE (75 et 35 mg de sol contenant les PCB) et à des pertes potentielles lors des manipulations plus nombreuses qu'avec le SPE-DEX® (centrifugation, séparation des phases, 2 extractions...).

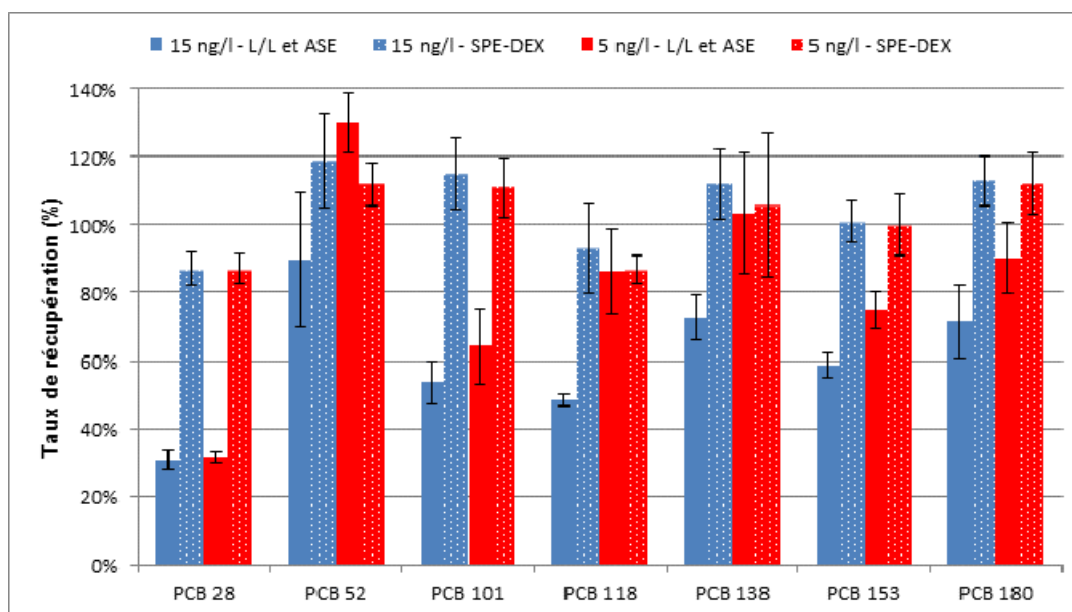


Illustration 15 : Taux de récupération moyen et écart-type (n=3) des PCB obtenus pour les extractions au SPE-DEX® et pour les extractions en parallèle de la phase solide (à l'ASE) et de la phase liquide (extraction liquide/liquide) pour les essais réalisés avec une eau de source dopée avec les 2 matériaux de référence certifiés et le matériau vierge pour atteindre 1000 mg/l en MES et une concentration en PCB de 15 ou 5 ng/l.

Ces essais montrent que le SPE-DEX® peut tout à fait remplacer l'extraction séparée des 2 phases d'une eau chargée en MES pour la détermination des PCB, et est même préférable dans nos conditions car elle évite des pertes de composés.

5.7-Application aux échantillons AGLAE

Les analyses des 6 matériaux après extraction de 5g à l'ASE montrent que les concentrations des PCB n'ont pas évoluées depuis 2010 ; les valeurs sont très proches des valeurs de consensus obtenues lors de l'essai (illustration 16, losanges jaunes par rapport aux triangles rouges). Seul le matériau S2 (10M10.3) montre des valeurs un tout petit peu plus faibles, en dehors des bornes de tolérance pour les congénères 28, 101, 118 et 138. On peut donc considérer les valeurs de consensus pour comparer les résultats obtenus au SPE-DEX®.

Pour les essais à 1 g/l en matériau AGLAE (et donc des niveaux de concentration supérieurs à 20 ng/l en PCB – sauf pour le matériau S6 (12M10.3), 5 à 31 ng/l), les concentrations obtenues après extraction au SPE-DEX® sont en général très proches de la valeur de consensus et dans tous les cas comprises dans son intervalle de tolérance, pour tous les congénères (illustration 16, rectangles bleus).

Par rapport aux résultats ASE, les valeurs obtenues avec le SPE-DEX® sont au minima identiques et presque dans tous les cas supérieures (illustration 16). Avec le SPE-DEX®, tous les congénères du matériau S2 (10M10.3) se retrouvent dans l'intervalle de tolérance.

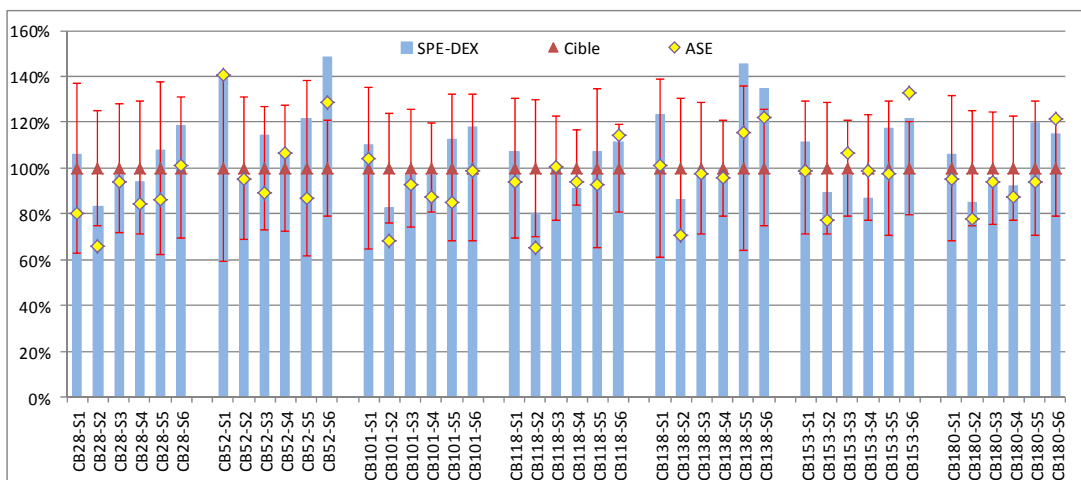


Illustration 16 : Rapport entre les concentrations en PCB obtenus pour les 6 échantillons d'eaux supplémentés à 1 g/l avec les matériaux Aglae (S1 à S6) extraits au SPE-DEX® (rectangle bleu) ou obtenues par extraction de 5 g à l'ASE (losange jaune,) et la valeur de consensus associée à son intervalle de tolérance (triangle rouge).

En conclusion de ces essais avec des matériaux solides issus d'essais d'intercomparaison, on constate que le SPE-DEX® est tout à fait performant pour extraire à froid les PCB de sédiments d'origines variées après leur mise en solution dans 1 litre d'eau. Sa capacité d'extraction est tout à fait comparable aux techniques dédiées aux solides qui ont été mises en œuvre dans ces essais d'intercomparaison.

5.8-Conclusions pour les PCB

Quelle que soit la concentration en composés dans le milieu, limite de quantification ou niveau haut, et quelle que soit la teneur en matières en suspension au moins jusqu'à 1 g/l, le SPE-DEX® permet d'extraire quantitativement les PCB avec des rendements compris entre 80 et 120% et de façon très répétable et reproductible.

La limite de quantification de 5 ng/l requise par l'agrément ministériel pour les eaux résiduaires peut être atteinte indépendamment de la concentration en matières en suspension (au moins jusqu'à 1 g/l).

Le SPE-DEX® présente les performances nécessaires pour récupérer les PCB présents dans les matières en suspension. Cette technique permet donc d'éviter dans le cas d'échantillons chargés, un fractionnement de l'échantillon et les traitements séparés de la phase dissoute et de la phase solide, au moins jusqu'à 1 g/l de matières en suspension. Elle peut même être préférable car elle évite des manipulations multiples.

Enfin cette technique peut être indifféremment appliquée à différents types de matrices solides ; les résultats sont tout aussi bons avec des eaux chargées en sédiments d'eau douce, sédiments portuaires ou sols.

6-Résultats des performances pour les pesticides organochlorés (POC)

6.1-Test préliminaire pour les POC, avec une eau de source dopée

Les résultats obtenus pour les trois répétitions de l'eau de source dopée avec une solution étalon de POC (et de PCB), à deux niveaux de concentration 20 ng/l et à 5 ng/l figurent dans l'illustration 17.

Le blanc, extraction de l'eau de source non dopée n'a montré aucune trace des POC (< LD de 2 ng/l).

Les résultats montrent que pour tous les composés, les rendements sont compris entre 80 et 120%, pour les deux niveaux de concentration, à l'exception de l'aldrine à 20 ng/l qui présente un taux de récupération de 76%.

Les coefficients de variation sont tous inférieurs à 10%, à l'exception de l'heptachlore et l'hexachlorobenzène (15% à 20 ng/l) et de alpha-HCH (15% à 5 ng/l), montrant une très bonne répétabilité des mesures, pour les deux niveaux de concentration.

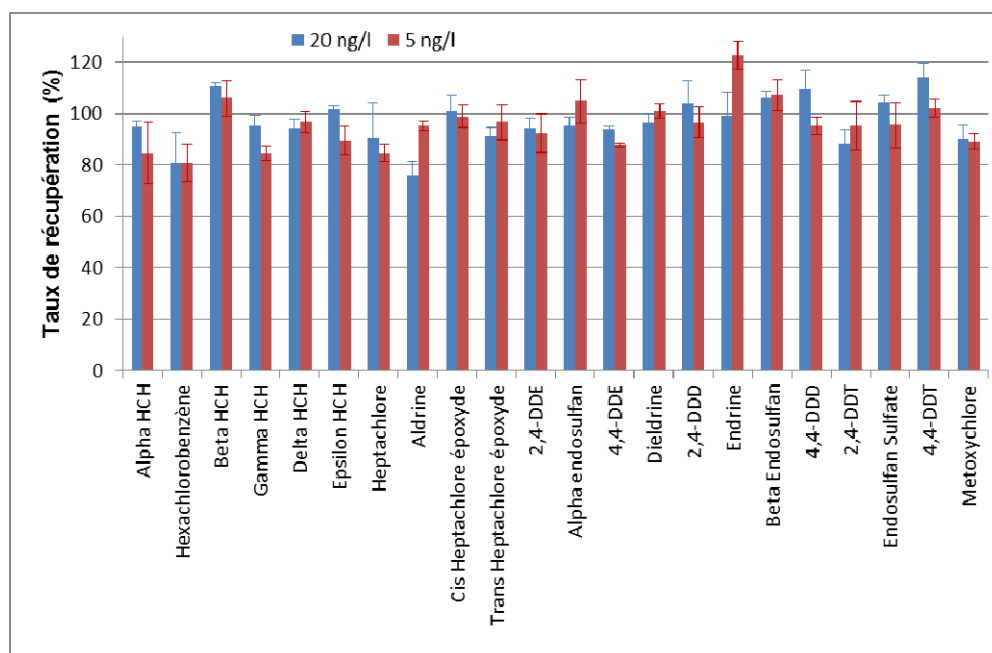


Illustration 17 : Taux de récupération moyen et écart-type (n=3) pour chacun des pesticides organochlorés (en mélange avec les PCB) obtenus pour l'extraction au SPE-DEX® d'une eau de source (MES < 2 mg/l) dopée à 20 ng/l et 5 ng/l environ.

Ces résultats sont en accord avec les rendements présentés dans les notes d'application (illustration 4) qui ont été mises en œuvre avec de l'eau ultra pure ou désionisée. On

remarque que dans nos conditions également, l'aldrine montre un taux de récupération un peu plus bas.

6.2-Test préliminaire pour les POC, avec une eau dopée avec un sédiment certifié, à 1 g/l

Les résultats des extractions de l'eau dopée à 1 g/l avec le sédiment certifié (CNS391) qui contient des POC de 6 à 40 µg/kg (certificat en annexe 2) sont présentés dans les illustrations 18 et 19. Aucune étape de purification n'a été réalisée, malgré l'encrassement du détecteur engendrée, afin de préserver tous les composés organochlorés (§ 4.6).

On constate que les taux de récupération varient d'un composé à l'autre, mais avec une très bonne répétabilité en général, inférieure ou égale à 12%, sauf pour l'alpha-endosulfan (19%) et l'endrine (20%) :

- sept composés sont récupérés entre 80 et 115% : hexachlorobenzène, alpha et gamma-HCH, 2,4-DDE, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT et dieldrine ;
- cinq composés sont moins bien récupérés, entre 60 et 80% : 2,4-DDD, 2,4-DDT, 4,4'-DDD, bêta-HCH et aldrine ;
- trois composés, l'heptachlore, l'alpha-endosulfan et l'endrine présentent de mauvais rendement de 10-20% seulement.

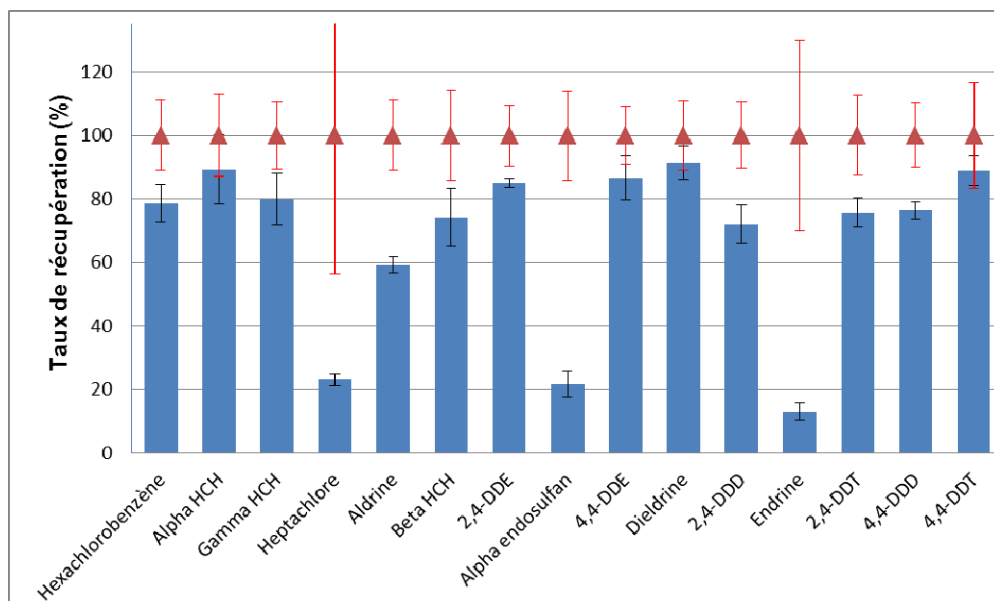


Illustration 18 : Taux de récupération moyen et écart-type (n=3) obtenus pour l'extraction au SPE-DEX® d'une eau de source dopée avec le sédiment CNS391 à 1g/l, conduisant à des concentrations en POC de 6 à 40 ng/l et intervalle de confiance à 95% des valeurs cible.

Les rendements de l'heptachlore, alpha-endosulfan et endrine ne correspondent pas du tout aux performances annoncées dans les notes d'application (illustration 4). Nous pouvons

d'ors et déjà souligner l'importance de la nature de la matrice lorsqu'on teste ou valide une méthode d'analyse ; elle doit être identique à celle des échantillons à traiter.

Si l'on considère les limites d'acceptation des concentrations du sol certifié données dans le certificat, qui sont beaucoup plus larges que la tolérance sur la valeur certifiée (annexe 2), pour déterminer la tolérance sur la valeur cible, on constate que les résultats du SPE-DEX® se trouvent dans cette borne, pour un plus grand nombre de composés organochlorés (illustration 19). Cependant ces intervalles dont certains sont vraiment très larges, notamment pour l'heptachlore (0,0 à 15,1 µg/kg) et l'endrine (1,03 à 19,3 µg/kg), ne sont pas très discriminants. On remarque que l'aldrine et l'alpha-endosulfan sont toujours en dehors de ces intervalles.

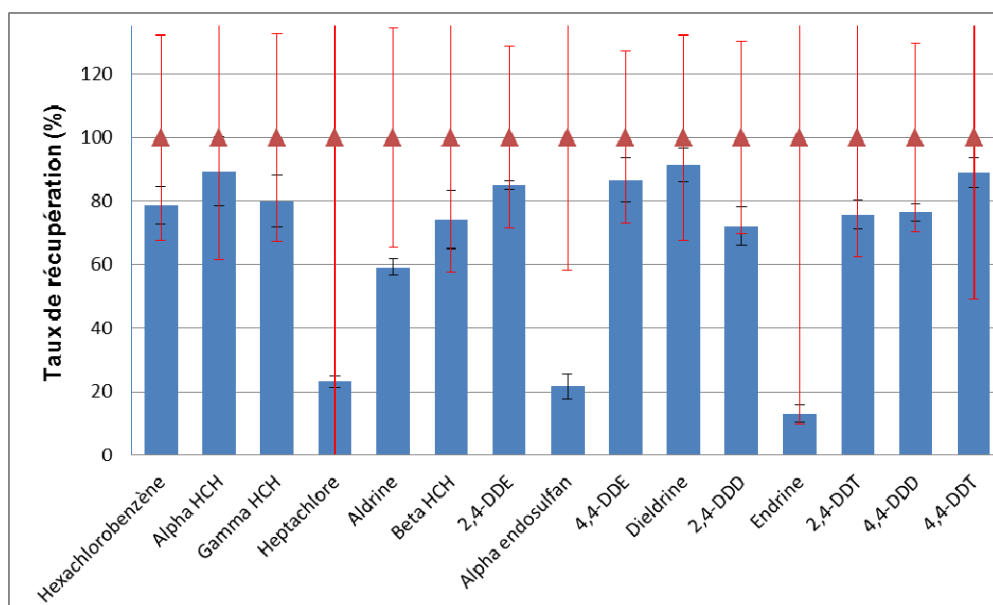


Illustration 19 : Taux de récupération moyen et son écart-type (n=3) obtenu pour l'extraction au SPE-DEX® d'une eau de source dopée avec le CRM CNS391 à 1g/l, conduisant à des concentrations en POC de 6 à 40 ng/l et intervalle de prédiction à 95% des valeurs cible.

La performance du SPE-DEX® ne peut pas être mise en doute devant les seuls mauvais résultats de l'heptachlore et de l'endrine car ces molécules ne semblent pas les plus faciles à doser dans le matériau ; les intervalles larges du matériau peuvent être liés à un manque d'homogénéité et/ou de stabilité du matériau. On ne peut que constater que le SPE-DEX® n'apporte pas une meilleure solution que les techniques d'extraction mises en œuvre pour caractériser ce matériau.

Le SPE-DEX® semble tout de même montrer des limites pour certains POC dans le cas d'une concentration importante en MES et de la présence des composés sur ces MES et non en phase dissoute. Les essais menés avec les sols compléteront les informations et devraient permettre de préciser la performance du SPE-DEX® vis-à-vis de ces molécules.

6.3-Variation de la concentration en POC et de la teneur en MES

Les essais réalisés à des teneurs en MES de 80 à 1000 mg/l (essais B, C, D, E, illustration 6) entraînent des concentrations en POC croissantes (de 1 à 10 ng/l et jusqu'à 12 à 160 ng/l selon les pesticides).

Ces essais ont volontairement été réalisés sans étape de purification, malgré l'encrassement que cela occasionne pour le GC/ECD, afin d'étudier les performances du SPE-DEX® sans les amenuiser des pertes entraînées par la purification (§ 4.6).

Les résultats sont reportés dans l'illustration 20.

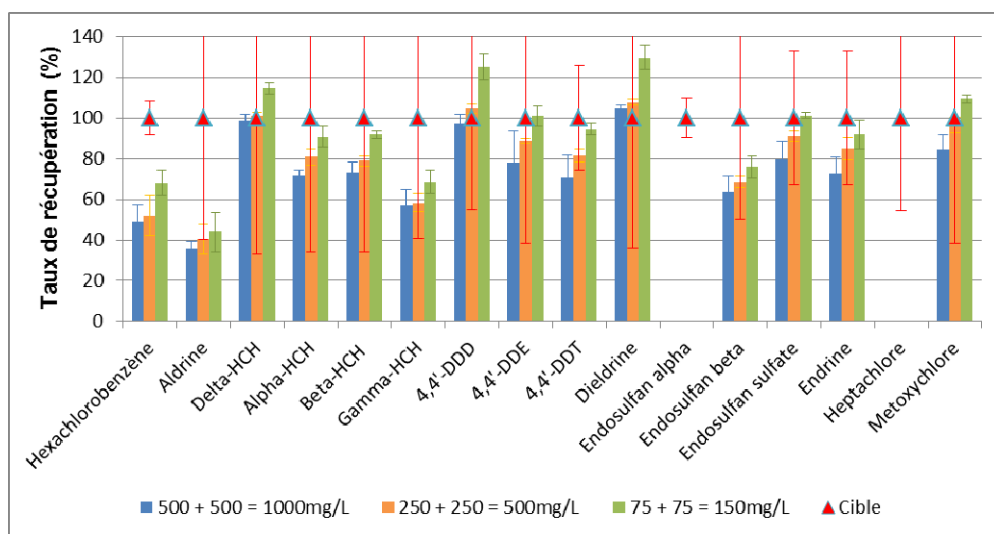


Illustration 20 : Taux de récupération moyen et écart-type ($n=3$) des POC pour les essais réalisés avec une eau de source dopée avec les 2 matériaux de référence certifiés (sols) permettant d'atteindre des teneurs en MES de 150 à 1000 mg/l et des concentrations en POC de 1 à 10 ng/l jusqu'à 12 à 160 ng/l selon les congénères, extraits au SPE-DEX®, et intervalles de confiance des valeurs cible.

Il semble que visuellement on observe une augmentation du taux de récupération avec la diminution de la quantité de MES et donc de la concentration en POC, avec cependant des résultats le plus souvent comparables pour les niveaux en MES 1000 et 500 mg/l.

Les coefficients de variation sont très faibles, inférieurs à 12% (sauf pour 4,4'-DDE à 1 g/l avec 16%) montrant une très bonne répétabilité des extractions et des mesures.

On constate dans ces essais avec le sol certifié, tout comme pour le sédiment (§ 6.2), des taux de récupération variables selon les composés :

- l'absence de récupération de deux pesticides, l'alpha-endosulfan et l'heptachlore. Ces deux composés sont certes les plus faibles dans le matériau initial (25 et 93 µg/kg pour l'alpha endosulfan et l'heptachlore) mais cela ne peut pas complètement expliquer ce phénomène, puisque les teneurs atteignent jusqu'à 46 ng/l pour

l'hexachlorobenzène et 10 ng/l pour l'alpha-endosulfan dans les essais à 1000 mg/l en MES ;

- un taux de récupération faible pour l'hexachlorobenzène 50-60 % et l'aldrine 40% ;
- le lindane (gamma-HCH) et le bêta-endosulfan présentent des taux de récupération un peu plus faibles que les autres, entre 60 et 80% environ ;
- des rendements compris entre 80 et 120 % pour les 10 autres pesticides (delta-HCH, alpha-HCH, bêta-HCH, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, dieldrine, endosulfan-sulfate, endrine et méthoxychlore).

Les faibles rendements ne peuvent pas être attribués à des difficultés analytiques, les concentrations étant toutes supérieures à 10 ng/l dans les échantillons.

Cela confirme les résultats observés avec le sédiment certifié (§6.2) : le SPE-DEX® ne permet pas de récupérer l'alpha-endosulfan et l'heptachlore en tout cas à des concentrations inférieures à 12 et 50 ng/l dans l'eau respectivement (ou 12 et 50 µg/kg sur les MES), et présente une faible récupération de l'aldrine, en présence de MES lorsque ces composés sont présents sur la phase solide.

En revanche le faible taux de récupération de l'endrine observé avec le sédiment (pour une concentration de 10 µg/kg) n'est pas confirmé avec le sol certifié (concentrations plus importantes de 13 à 80 µg/kg).

Par rapport aux valeurs cibles, les résultats avec le SPE-DEX® sont dans l'intervalle (illustration 23, triangles rouges), sauf pour l'hexachlorobenzène, l'endosulfan sulfate, l'heptachlore. Ces intervalles sont cependant très larges pour de nombreuses molécules, et donc peu discriminants.

6.4-Variation de la teneur en MES avec une concentration en POC de 15 ng/L

Des essais ont été menés à concentration constante en POC mais avec une variation de la teneur en MES. La quantité de matériau certifié contenant les POC est de 75 mg environ (illustration 5, essais F et G) cela conduit à des concentrations entre 7 et 25 ng/l, sauf pour l'alpha-endosulfan qui est à 1,9 ng/l. L'essai réalisé à 80 mg/l (illustration 6, essai E) contient seulement 40 mg de matériau, et donc de 4 à 14 ng/l en POC seulement, mais est joint à cette comparaison afin de disposer de 3 essais.

L'alpha-endosulfan ne pourra pas être traité en raison de sa concentration trop faible. Les extraits récupérés à l'issue de l'extraction au SPE-DEX® ont été purifiés ; par conséquent on ne peut pas traiter le cas de l'endosulfan-sulfate qui est perdu lors de cette étape.

Les résultats obtenus pour une concentration de 15 ng/L environ en POC (7 à 25 ng/l) et des teneurs en MES de 80, 500 et 1000 mg/L sont reportés dans l'illustration 21.

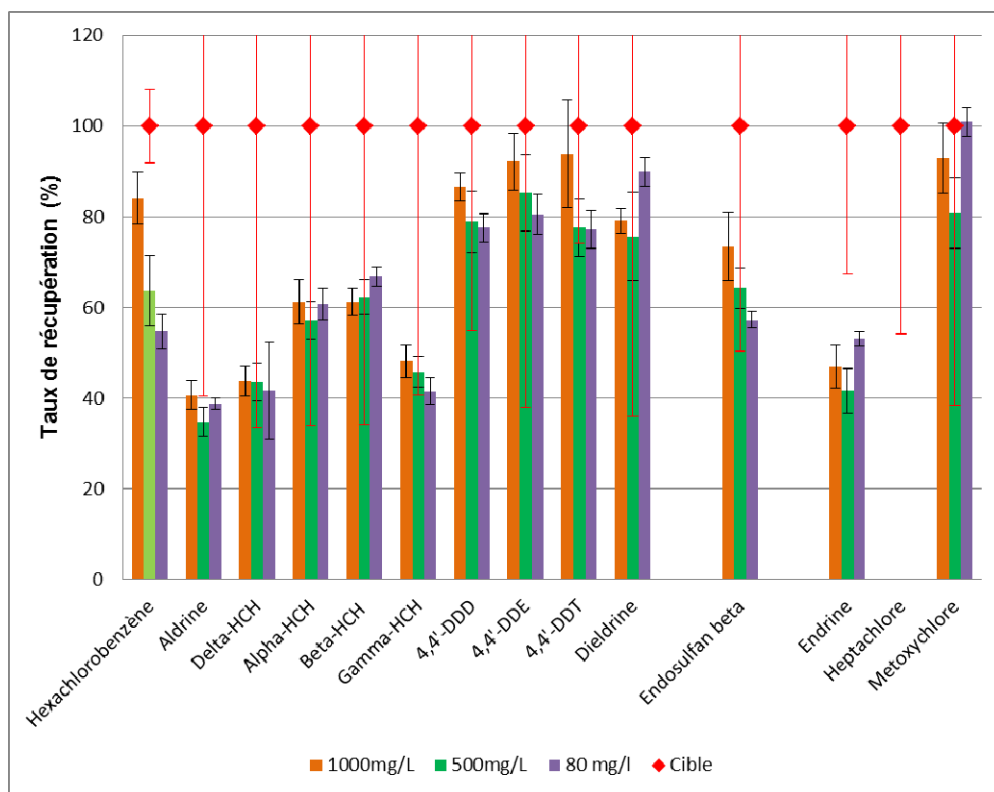


Illustration 21 : Taux de récupération moyen et écart-type (n=3) des POC pour les essais réalisés avec une eau de source dopée avec les 3 matériaux de référence certifiés (sols) permettant d'atteindre des teneurs en MES de 80, 500 et 1000 mg/l et des concentrations fixes en POC de 7 à 25 ng/l selon les congénères, extraits au SPE-DEX®, et intervalles de confiance des valeurs cible

Les taux de récupération sont compris entre 40 et 100% selon les composés. Les coefficients de variation sont inférieurs à 12% sauf dieldrine 12% et delta-HCH 25% à 80 mg/l en MES.

On constate que :

- l'heptachlore n'est pas récupéré ;
- l'aldrine, le delta-HCH, le gamma-HCH et l'endrine présentent un taux de récupération faible : 40-50% ;
- l'alpha-HCH, le bêta-HCH et le bêta-endosulfan présentent des taux de récupération entre 60 et 80% environ ;
- les autres pesticides, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, dieldrine et métoxychlore présentent des rendements de 80 à 100%.

Par rapport aux valeurs cibles, les résultats avec le SPE-DEX® pour ce niveau de concentration de 15 ng/l environ, sont dans l'intervalle (illustration 24, triangles rouges), sauf pour l'hexachlorobenzène, l'aldrine, l'endrine et l'heptachlore.

De façon générale, le taux de MES n'a pas d'effet sur le taux de récupération qui n'est pas significativement différent d'un essai à l'autre. Il n'y a pas plus de difficulté à récupérer les POC lorsque la teneur en MES augmente jusqu'à 1 g/l.

En revanche, le SPE-DEX® présente des limites pour récupérer certains composés (heptachlore, aldrine, delta-HCH, gamma-HCH et endrine) lorsqu'ils sont fixés sur les MES et cela dès 50 mg/l, par rapport à sa capacité d'extraction de la phase dissoute.

6.5-Variation de la teneur en MES avec une concentration faible en POC (5ng/l)

A ce niveau de concentration avec la quantité de matériau utilisé (15mg, essais H, I et J, illustration 6), cinq pesticides présentent des concentrations très faibles en dessous de la limite de détection du GC/ECD de 2 ng/l : endosulfan sulfate à 1,9 ng/l ; hexachlorobenzène, 4,4'-DDT et heptachlore à 1,5 ng/l et alpha-endosulfan à 0,4 ng/l. Ces composés ne peuvent donc pas être traités.

Pour ce niveau de 5 ng/l, trois teneurs en MES ont été testées : 50, 500 et 1000 mg/l.

L'illustration 22 regroupe les résultats.

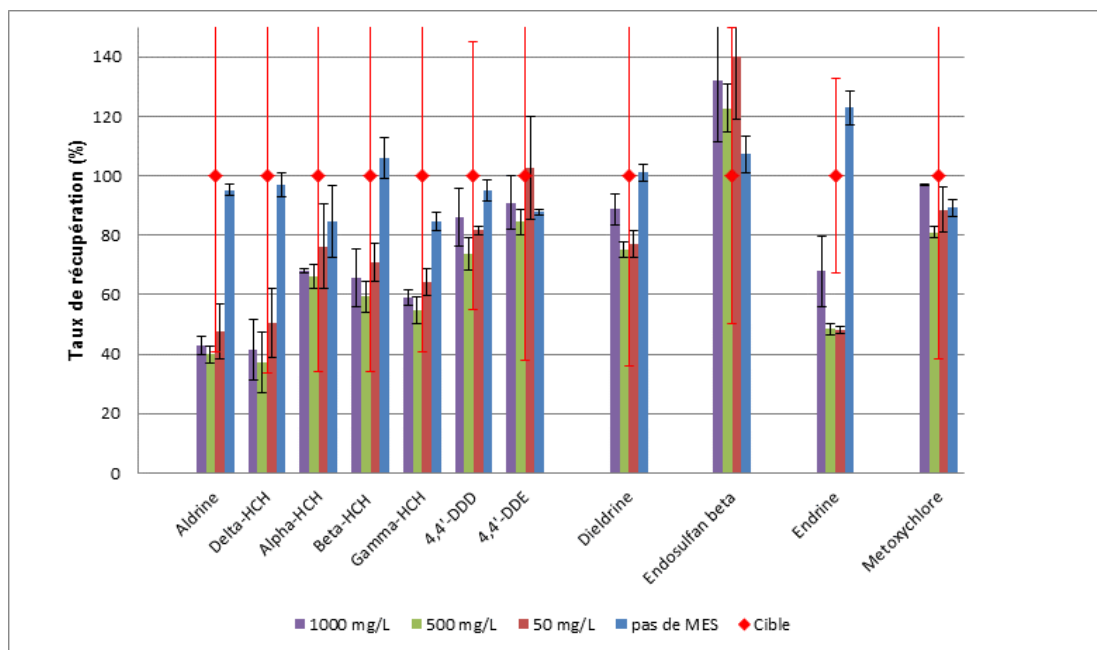


Illustration 22 : Taux de récupération moyen et écart-type (n=3) des POC pour les essais réalisés avec une eau de source dopée avec les 3 matériaux de référence certifiés (sols) permettant d'atteindre des teneurs en MES de 50, 500 et 1000 mg/l et des concentrations fixes en POC de 1 à 5 ng/l selon les congénères, extraits au SPE-DEX®, et intervalles de confiance des valeurs cible.

L'examen des résultats (illustration 26) montre que les taux de récupération varient entre 38 et 100%, d'un composé à l'autre :

- l'aldrine, le delta-HCH, et l'endrine présentent des taux de récupération faibles, de 40 à 60% ;
- l'alpha-HCH, le bêta-HCH, le gamma-HCH présentent des taux de récupération entre 60 et 80% ;
- les 5 autres pesticides, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, dieldrine, endosulfan-bêta et métoxychlore présentent des rendements de 80 à 100% environ.

Les coefficients de variation entre les composés sont plus larges et moins homogènes entre composés, par rapport à ce qui a été observé dans les essais précédents. Plusieurs composés présentent des coefficients de variation supérieurs à 12%, notamment pour l'essai le plus faible en MES (illustration 22).

Les résultats sont compris dans l'intervalle des valeurs cible, sauf pour l'endrine, mais ces intervalles sont très larges.

De façon générale on peut conclure que la présence de MES, entre 50 et 1000 mg/L n'influence pas le taux de récupération des pesticides organochlorés au niveau de 5 ng/l, les valeurs cibles sont atteintes, mais les coefficients de variation sont plus importants qu'au niveau de 15 ng/l. Cependant il est plus difficile de récupérer les composés organochlorés lorsqu'ils sont contenus sur la phase solide que lorsqu'ils sont en phase dissoute.

6.6- Comparaison du SPE-DEX® avec l'extraction séparée des 2 phases (liquide/liquide et ASE) pour des échantillons à 1 g/l en MES et 15 ng/l en POC

Les résultats de l'extraction en parallèle de la fraction solide et de la phase liquide d'une eau chargée à 1 g/l de MES contenant les POC à 15 ng/l environ, figurent dans l'illustration 23.

L'extraction unique au SPE-DEX® montre des taux de récupération équivalents ou plus élevés pour l'ensemble des pesticides organochlorés, à l'exception du bêta-HCH. Les coefficients de variation obtenus avec le SPE-DEX® sont en général plus faibles que pour les 2 extractions menées en parallèle.

Les rendements plus faibles observés avec les extractions séparées des 2 phases peuvent être attribués à la faible quantité de MES récupérée (1 g maximum, mais 75 mg contenant les POC) pour réaliser l'extraction ASE et à des pertes potentielles lors des manipulations plus nombreuses qu'avec le SPE-DEX® (centrifugation, séparation des phases, 2 extractions ...).

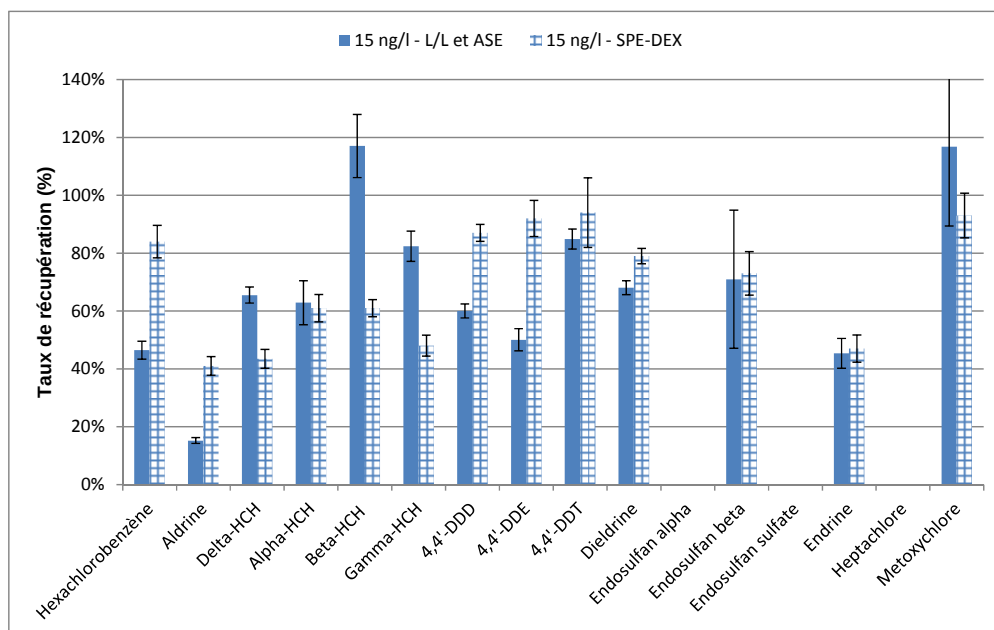


Illustration 23 : Taux de récupération moyen (n=3) des POC obtenus pour les extractions au SPE-DEX® et pour les extractions en parallèle de la phase solide (à l'ASE) et de la phase liquide (extraction liquide/liquide) pour les essais réalisés avec une eau de source dopée avec les 2 matériaux de référence certifiés et le matériau vierge pour atteindre 1000 mg/l en MES et une concentration en POC de 15 ng/l.

6.7-Application aux échantillons AGLAE

Les analyses de contrôle des 6 matériaux des essais interlaboratoire après extraction de 5g à l'ASE (illustration 24) montrent que :

- les concentrations du lindane, de la dieldrine et de l'heptachlore époxyde sont retrouvées ; les valeurs sont comprises dans l'intervalle de tolérance de la valeur de consensus, exception faite du lindane et de la dieldrine pour le matériau S4 (11M10.3). Les valeurs actuelles sont inférieures de moitié pour le lindane ou supérieures d'un facteur 5 pour la dieldrine.
- l'aldrine et l'heptachlore ne sont dégradés, les valeurs cibles ne sont pas retrouvées. Le niveau résiduel est très bas.

	S1 = 10M10.1			S2 = 10M10.3			S3 = 11M10.1			S4 = 11M10.3			S5 = 12M10.1			S6 = 12M10.3		
	Cible	SPEDEX	ASE	Cible	SPEDEX	ASE	Cible	SPEDEX	ASE	Cible	SPEDEX	ASE	Cible	SPEDEX	ASE	Cible	SPEDEX	ASE
Gamma-HCH	85	67	70	187	116	143	116	93	93	394	141	154	80	71	72	74	57	63
Dieldrine	395	609	594	189	212	221	707	759	725	81	441	398	176	296	249	183	211	201
Aldrine	48	7,2	14	44	4,5	11	51	10	13	195	11	16	19	17	10	29	19	20
Heptachlore	21	7,5	4,9	49	8,0	3,9	46	< 2	8,4	53	14	8,2	18	15	8,6	31	24	8,4
Heptachlore-époxyde	15	21	18	41	35	44	47	41	49	63	39	44	21	36	31	25	21	32

Illustration 24 : Concentrations en POC exprimées en µg/kg pour les matériaux AGLAE : valeurs de consensus AGLAE (cible), résultats des extractions au SPE-DEX® d'échantillons d'eau de source supplémentée avec 1g de matériau, et résultats des extractions à l'ASE de 5 g de matériau

On peut donc considérer les valeurs de consensus pour comparer les résultats obtenus au SPE-DEX® uniquement pour le lindane, la dieldrine et l'heptachlore époxyde. Pour l'aldrine et l'heptachlore, on devra comparer les résultats SPE-DEX® avec ceux de l'ASE directement.

On constate que le SPE-DEX® donne des résultats compris dans l'intervalle de la valeur de consensus (illustration 25, rectangles bleus) ou identiques à ceux de l'ASE (illustration 25, losanges jaunes), pour le lindane, la dieldrine et l'heptachlore époxyde. Pour l'aldrine et l'heptachlore, les résultats entre ASE et SPE-DEX® coïncident moins bien, mais les niveaux de concentration sont plus bas (< 10 µg/kg) que pour les autres composés. Cependant, tout comme pour les matériaux de référence précédemment utilisés (sédiment ou sol) les tolérances pour les composés organochlorés sont larges. Cela n'est donc pas vraiment discriminant.

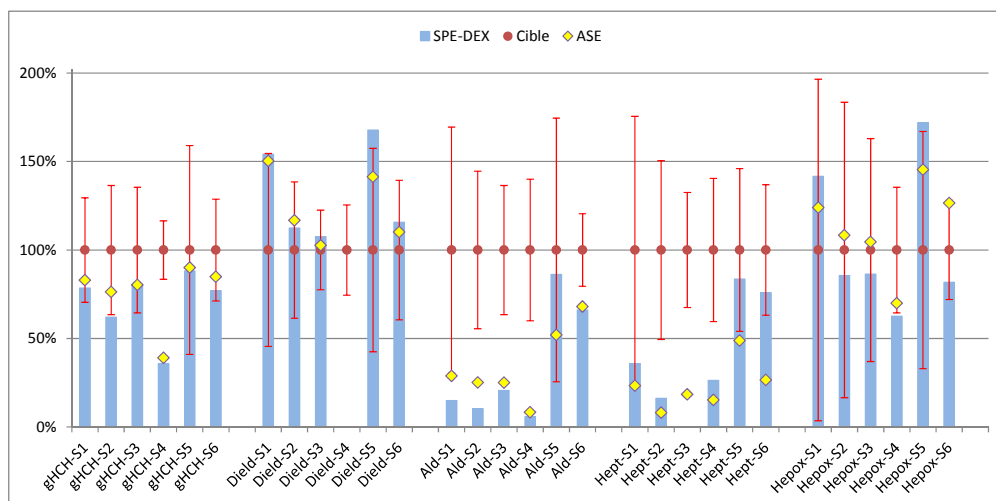


Illustration 25 : Rapport entre les concentrations en POC pour les 6 échantillons d'eaux supplémentés à 1 g/l avec les matériaux AGLAE extraits au SPE-DEX® et la valeur de consensus, et rapport entre la concentration mesurée à l'ASE et la valeur cible.

En conclusion de ces essais avec des matériaux solides issus d'essais d'intercomparaison, on constate que le SPE-DEX® est tout à fait performant pour extraire à froid le lindane, la dieldrine, l'heptachlore époxyde, l'aldrine et l'heptachlore de sédiments d'origines variées après leur mise en solution dans 1 litre d'eau (jusqu'à 1 g/l), en gardant en mémoire que les intervalles associés aux valeurs cibles ne sont pas vraiment discriminants. Sa capacité d'extraction est tout à fait comparable aux techniques dédiées aux solides mis en œuvre dans ces essais d'intercomparaison.

6.8-Conclusions pour les POC

L'extraction au SPE-DEX® des pesticides organochlorés dans les eaux chargées en MES présente des résultats variables en fonction des molécules, et peut être en fonction de la nature des matières solides. Les taux de récupération de ces composés lorsqu'ils sont fixés sur la matrice solide, sont parfois très inférieurs aux valeurs annoncées dans les notes d'application, notamment pour l'heptachlore, l'alpha-endosulfan, l'endrine et dans une moindre mesure l'hexachlorobenzène, l'alpha-HCH, le gamma-HCH et l'aldrine.

Commentaire [11]: et de la nature des matières solides ?

En effet, on constate des pertes systématiques pour l'heptachlore, l'alpha-endosulfan, l'aldrine et l'endrine dans les essais avec le sédiment ou le sol certifiés, et quel que soit le niveau de concentration ou la teneur en MES. Les composés delta-HCH, gamma-HCH et l'hexachlorobenzène sont partiellement récupérés (< 60%) sur la matrice sol, mais mieux extraits sur le sédiment (pas d'information pour le delta-HCH car absent du sédiment).

La capacité d'extraction du SPE-DEX® étant très bonne pour une eau de source exempte de MES, ces faibles rendements incombent à la présence des MES et à la difficulté de récupérer quantitativement ces composés dans la matrice solide, par cette technique. Ces composés sont cependant difficiles à extraire, comme en témoignent les écarts autour de la valeur certifiée dans les certificats. Si l'on se réfère à l'intervalle de la valeur cible, le résultat du SPE-DEX® est dans cet intervalle pour la majeure partie des POC, mais pas pour l'heptachlore, l'alpha-endosulfan, l'endrine et l'aldrine.

Le SPE-DEX® est performant pour l'extraction dans les eaux chargées en MES des pesticides organochlorés suivants : alpha-HCH, delta-HCH, bêta-HCH, lindane, hexachlorobenzène, 2,4-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, dieldrine, heptachlore époxyde, endosulfan sulfate et métoxychlore.

La bonne répétabilité de cette technique est à souligner, et peut permettre pour les molécules présentant un faible rendement d'appliquer un facteur de correction soit par l'emploi d'un étalon interne (compensation automatique) soit par correction du résultat avec le taux de récupération.

De plus, le SPE-DEX® a montré dans nos conditions qu'il pouvait éviter les pertes occasionnées par les extractions séparées de la phase dissoute et de la phase solide après centrifugation ou filtration de l'échantillon, en réduisant le nombre de manipulations.

7. Conclusions

Devant les questions posées par la technique du SPE-DEX® sur sa capacité à extraire les PCB et les pesticides organochlorés sur les matières en suspension d'échantillons d'eaux, les essais menés dans cette étude ont permis d'apporter des éléments de réponse.

Cet équipement est parfaitement adapté pour l'extraction des PCB, qu'ils soient présents en phase dissoute ou en phase particulaire. Les taux de récupération sont très bons et la répétabilité remarquable, au moins jusqu'à 1 g/l en matière en suspension. Cette technique présente la même efficacité que les techniques d'extraction dédiées aux matières solides qui sont plus « agressives » par l'application d'une pression et d'une température.

Le niveau de quantification des PCB à 5 ng/l peut être respecté dans des eaux chargées au moins jusqu'à 1 g/l en matière en suspension.

Pour les pesticides organochlorés, les conclusions sont plus mitigées. En l'absence de MES la technique SPE-DEX® est tout à fait adaptée et performante, pour les 22 composés étudiés.

En revanche dès la présence de 50 mg/l de MES contenant ces composés, les performances sont variables selon les molécules. Le SPE-DEX® tel que testé dans nos conditions, peut permettre l'extraction de delta-HCH, bêta-HCH, hexachlorobenzène, 2,4-DDE, 4,4'-DDD, 4,4'-DDE, 4,4'-DDT, dieldrine, heptachlore époxyde, endosulfan sulfate et méthoxychlore dans les eaux chargées en MES.

Pour l'heptachlore, l'alpha-endosulfan, l'endrine, et dans une moindre mesure l'alpha-HCH, le gamma-HCH et l'aldrine, les taux de récupération de ces composés lorsqu'ils sont fixés sur la matrice solide, sont très inférieurs aux valeurs annoncées dans les notes d'application. Ces molécules ne sont pas extraites quantitativement lorsqu'elles se trouvent adsorbées sur les MES, même si la bonne répétabilité est à souligner.

Cette bonne répétabilité peut permettre pour les molécules présentant un faible rendement d'appliquer un facteur de correction soit par l'emploi d'un étalon interne (compensation automatique) soit par correction du résultat avec le taux de récupération.

Par rapport à l'analyse à partir de deux extractions séparées de la phase solide d'une part et de la phase liquide d'autre part, d'un échantillon d'eau, la technique SPE-DEX® présente dans nos conditions une meilleure récupération et une meilleure répétabilité pour les PCB et les POC en réduisant le nombre de manipulations.

En conclusion, la technique du SPE-DEX® est adaptée à l'analyse des PCB dans des échantillons d'eaux chargées en matières en suspension (au moins jusqu'à 1 g/l) dans le respect des exigences de la directive cadre sur l'eau. En revanche pour les pesticides organochlorés, tous les composés ne peuvent pas être récupérés des matières en suspension. Il convient donc d'être vigilant quant à l'application de cette technique pour cette famille de composés, et de prêter une attention particulière à la validation réalisée au préalable par le laboratoire.

Il convient donc d'insister sur la nature de la matrice des échantillons utilisés pour tester ou valider une méthode, qui doit être parfaitement représentative de tous les échantillons à traiter. De la même façon, le domaine d'application d'une méthode doit être bien précisé, notamment la teneur en matières en suspension.

8. Références

Amalric L., Cabillic J., Lardy-Fontan S., Strub M.-P. (2011) - Compatibilité des méthodes d'analyse des substances organiques avec les exigences des programmes de surveillance de la DCE. Rapport AQUAREF 2011 - BRGM/RP-59499-FR, 94 p.

Amalric L., Cabillic J., Lestremau F., Margoum C. (2011) Analyse de polluants organiques dans les sédiments : procédures de dopage pour la validation des méthodes - Rapport AQUAREF 2011 - BRGM/RP-60988-FR, 36 p.

Annexe 5 à la note du 23 mars 2010 d'adaptations des conditions de mise en œuvre de la circulaire du 5 janvier 2009 relative aux actions de recherche et de réduction des substances dangereuses dans les rejets aqueux des installations classées. (http://www.ineris.fr/rsde/doc/circulaires/RSDE_adaptations_230310.pdf).

Directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, du 23 octobre 2000, établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau

Werres F., Balsaa P., Schmidt T.C. (2009) - Total concentration analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous samples with high suspended particulate matter content. *Journal of Chromatography A*, 1216, p. 2235-2240.

Westbom R., Thörneby L., Zorita S., Mathiasson L., Björklund E., (2004) – *Journal of Chromatography A*, 1033, p. 1-8

ANNEXES

Annexe 1

Ensemble des guides de prescriptions techniques pour les opérations d'échantillonnage en matrice considérée dans le cadre des programmes de surveillance (INERIS-DRC-09-102844-12996B)

Cas Micropolluants organiques :

Tous les échantillons destinés à l'analyse des micropolluants organiques devront être obligatoirement analysés sur la fraction « Eau Brute » [code Sandre 23].

Cas des micropolluants hydrophobes¹ : la liste des substances concernées est stipulée dans l'annexe « liste substances performances associées ».

Pour les composés hydrophobes et selon la teneur en matière en suspension, l'analyse directe sur eau brute n'est que partielle. Il est recommandé aux laboratoires d'analyses de mener en parallèle une extraction sur la phase dissoute et une extraction sur la phase particulaire, après avoir mesuré le taux de MES. Un seuil pour la teneur en MES a été fixé arbitrairement suite aux essais réalisés par le passé. Pour ces substances, dès réception, la teneur en MES devra être déterminée afin de retenir la méthodologie présentée dans le tableau 1.

Le titulaire devra mettre en œuvre pour les micropolluants organiques hydrophobes la méthodologie présentée dans le tableau 1.

Concentration en MES en mg/L	Support d'extraction et traitement
MES < 50	Analyse directe sur eau brute
50 < MES < 250	Répéter 3 fois la phase d'extraction sur l'eau brute
MES > 250	Filtration de l'eau brute sur filtre en fibre de verre à 0,7 µm Extraction de l'eau filtrée Extraction de la phase particulaire Regroupement des extraits Analyse

Tableau 1 : Méthodologie à appliquer pour les micropolluants hydrophobes en fonction de la concentration en MES²

Les laboratoires d'analyses restitueront la somme des résultats obtenus sur la phase dissoute et la phase particulaire combinés de manière à obtenir une teneur en fraction de µg/L d'eau brute.

Cas des micropolluants volatils³ ou hydrophiles⁴ : la liste des substances concernées est stipulée dans l'annexe « liste substances performances associées ».

Tous les échantillons destinés à l'analyse des micropolluants organiques volatils ou hydrophiles devront être obligatoirement analysés sur la fraction « Eau Brute » [code Sandre 23] sans passage par une étape de filtration

¹ Le caractère hydrophobe d'une substance (log Kow, qui traduit l'hydrophobie d'une molécule, se situe entre 4 et 10 pour la substance) fait que cette substance se fixe directement sur les particules contenues dans l'eau et sur les parois des flacons. En effet plus le log Kow est positif et très élevé, cela exprime le fait que la substance considérée est bien plus soluble dans l'octanol que dans l'eau, ce qui reflète son caractère lipophile, et inversement. Une valeur de log Kow = 0 signifie que la substance se répartit de manière égale entre les deux phases et $C_{oct} = C_{eau}$

² Annexe 5 à la note du 23 mars 2010 d'adaptations des conditions de mise en œuvre de la circulaire du 5 janvier 2009 relative aux actions de recherche et de réduction des substances dangereuses dans les rejets aqueux des installations classées. (http://www.ineris.fr/rsde/doc/circulaires/RSDE_adaptations_230310.pdf)

³ Une substance volatile est une substance ayant pour propriété de se partager entre les phases d'un système binaire air-eau. Plus la constante de Henry (K_H) en [Pa.m³/mol] sera élevée plus la substance sera volatile. A 20-25°C, si $K_H \geq 500$ la substance est considérée très volatile, $100 \leq K_H \leq 500$, la substance est considérée volatile.

⁴ Une substance « hydrophile » est une substance ayant une affinité pour l'eau et les solvants polaires.

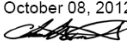
Annexe 2

Certificat d'analyse du matériau de référence certifié CNS391, sédiment d'eau douce



CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

PAHs, PCBs, and Pesticides in Fresh Water Sediment

Number **CNS391-50G**
 Lot 022142
 Solvent (Matrix) Fresh Water Sediment
 Hazard Irritant
 Storage & Handling Store at 4°C.
 Expiration Date See Sample Label
 Certification Date: October 08, 2012
 Certified By:  Christopher Rucinski - QA Director

ISO Guide 34
Cert# AR-1470

ISO/IEC 17025
Cert# AT-1467

Analyte	Units	Certified ^{1,4} Value	k ⁵	Standard ² Deviation	Confidence Interval	Prediction Interval
Naphthalene	mg/Kg	464 ± 39.9	2.00	118	413 - 515	310 - 618
Acenaphthene	mg/Kg	29.9 ± 6.43	2.00	19.0	21.0 - 38.8	3.16 - 56.7
Acenaphthylene	mg/Kg	53.4 ± 10.8	2.00	31.9	38.4 - 68.4	8.35 - 98.4
Anthracene	mg/Kg	15.0 ± 3.35	2.00	9.91	10.3 - 19.7	1.02 - 29.0
Benzo(a)anthracene	mg/Kg	338 ± 26.6	2.00	78.6	304 - 372	237 - 439
Benzo(a)pyrene	mg/Kg	65.3 ± 7.45	2.00	22.0	55.3 - 75.3	35.2 - 95.4
Benzo(b)fluoranthene	mg/Kg	210 ± 8.09	2.00	23.9	162 - 258	114 - 353
Benzo(g,h,i)perylene	mg/Kg	139 ± 10.1	2.00	29.7	126 - 152	101 - 177
Benzo(k)fluoranthene	mg/Kg	300 ± 11.6	2.00	34.4	285 - 215	256 - 344
Chrysene	mg/Kg	376 ± 13.1	2.00	38.8	359 - 393	326 - 426
Dibenzo(a,h)anthracene	mg/Kg	294 ± 11.8	2.00	34.9	279 - 309	248 - 340
Fluoranthene	mg/Kg	557 ± 29.5	2.00	87.1	519 - 595	443 - 671
Fluorene	mg/Kg	409 ± 42.3	2.00	125	355 - 461	248 - 568
Hexachlorobenzene	mg/Kg	34.5 ± 2.82	2.00	8.34	32.6 - 40.5	24.8 - 48.3
Indeno(1,2,3-cd) pyrene	mg/Kg	235 ± 12.0	2.00	35.4	220 - 250	189 - 281
Phenanthrene	mg/Kg	660 ± 34.5	2.00	102	616 - 704	529 - 791
Pyrene	mg/Kg	331 ± 31.6	2.00	93.4	291 - 371	211 - 451
Aldrin	mg/Kg	16.2 ± 1.34	2.00	3.95	14.3 - 18.0	10.6 - 21.8
alpha-Endosulfan	mg/Kg	14.2 ± 1.32	2.00	3.91	12.2 - 16.2	8.27 - 20.1
4,4'-DDD	mg/Kg	13.9 ± 0.985	2.00	2.91	12.6 - 15.3	9.82 - 18.0
4,4'-DDE	mg/Kg	18.8 ± 1.23	2.00	3.64	17.1 - 20.5	13.6 - 23.9
4,4'-DDT	mg/Kg	10.2 ± 1.27	2.00	3.74	8.40 - 11.9	4.88 - 15.4
Dieldrin	mg/Kg	25.7 ± 2.00	2.00	5.90	22.9 - 28.5	17.4 - 34.0
Endrin	mg/Kg	10.4 ± 2.14	2.00	6.31	7.30 - 13.5	1.03 - 19.8

Page 1 of 4

Analyte	Units	Certified ^{1,4} Value	k ⁵	Standard ² Deviation	Confidence Interval	Prediction Interval
alpha-HCH	mg/Kg	37.1 ± 3.31	2.00	9.77	32.3 - 41.9	22.8 - 51.4
beta-HCH	mg/Kg	21.1 ± 2.05	2.00	6.05	18.2 - 24.1	12.3 - 30.0
gamma-HCH	mg/Kg	9.50 ± 0.721	2.00	2.13	8.50 - 10.5	6.39 - 12.6
Heptachlor	mg/Kg	6.54 ± 1.67	2.00	4.93	3.70 - 9.40	0.00 - 15.1
Heptachlor epoxide	mg/Kg	33.1 ± 2.40	2.00	7.08	29.5 - 36.7	22.4 - 43.8
2,4'-DDD	mg/Kg	15.5 ± 1.11	2.00	3.28	13.9 - 17.1	10.7 - 20.2
2,4'-DDE	mg/Kg	39.5 ± 2.39	2.00	7.07	35.8 - 43.3	28.3 - 50.8
2,4'-DDT	mg/Kg	43.0 ± 3.79	2.00	11.2	37.7 - 48.4	27.0 - 59.1
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl (PCB 52)	mg/Kg	64.6 ± 4.23	2.00	12.5	58.7 - 70.5	47.0 - 82.2
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl (PCB 101)	mg/Kg	45.7 ± 3.13	2.00	9.24	41.4 - 50.0	32.7 - 58.7
2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl (PCB 118)	mg/Kg	24.0 ± 1.31	2.00	3.87	22.2 - 25.8	18.6 - 29.5
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 138)	mg/Kg	63.0 ± 3.59	2.00	10.6	58.0 - 68.0	48.1 - 78.0
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 153)	mg/Kg	41.3 ± 2.20	2.00	6.50	38.2 - 44.3	32.1 - 50.5
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (PCB 180)	mg/Kg	54.7 ± 3.01	2.00	8.90	50.5 - 58.9	42.2 - 67.2
2,4,4'-Trichlorobiphenyl (PCB 28)	mg/Kg	44.9 ± 3.31	2.00	9.78	40.3 - 49.5	31.1 - 58.7

Additional Information

Description, Storage, and Handling

The sample size provided is 50g of soil.

The soil has been sterilized to minimize degradation of the sample.

The sample has been sized to 100 mesh.

Required storage condition is 4°C.

The sample has been intentionally prepared with an apparent headspace. After sampling replace cap immediately and return to the refrigerator.

Sample Preparation

The entire sample lot has been tested and certified for inter-sample homogeneity; due to potential settling and stratification in storage, shipping and handling the sample must be thoroughly mixed as stated in the method.

Recommended minimum sampling size is 1 gram.

Values are based on a dry weight basis.

Note: Sample extracts and calibration solutions should be in the same solvent.

Scope and Application

The PAHs, PCBs, Pesticides on Soil Certified Reference Material (CRM) consists of a single amber glass sample jar, with a Teflon lined closure containing approximately 50 grams of soil, fortified with chlorinated pesticide compounds, PAHs and PCB congeners. Being a natural matrix waste sample the analyst is challenged by the same preparation problems, analytical interferences, etc. as is typical for similar matrices received by the laboratory for analysis.



Certificate of Analysis

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL

PAHs, PCBs, and Pesticides in Fresh Water Sediment

Number CNS391-50G

Lot 022142

Solvent (Matrix) Fresh Water Sediment

Hazard Irritant

Storage & Handling Store at 4°C.

Expiration Date See Sample Label

Certification Date: October 08, 2012

Certified By:  Christopher Rucinski - QA Director

Scope and Application

Rigorous analyses identified, quantified, and certified the compounds which are listed on the enclosed Certificate of Analysis. The sample has been analyzed by 30 independent laboratories in a round-robin to meet the requirements specified by the ISO Guides 34 and 35, and ISO 17025. The sample was certified by Dutsch standard methods (NEN 5771, 5718, and 5719) and EPA extraction methods 3540/3541 and 3550A, followed by Method 8270. The sample is suitable for use by these and other similar methods.

Evaluation of Results

The Reference Value, 95% confidence interval (C.I.) for the Reference Value and 95% Prediction Interval (P.I.) around the Reference Value were obtained by the methods identified in the 'Scope and Application' section of this Certificate of Analysis. Samples were selected in a random fashion from the beginning to the end of the bottling sequence and sent for analysis to an independent laboratory round-robin. The data produced in the round-robin was used to calculate reference values by the USEPA EMSL-CINN's computer program "BIWEIGHT".

The generated BIWEIGHT mean, BIWEIGHT standard deviation and BIWEIGHT standard deviation of the mean are used to calculate the 95% Confidence Interval (CI) for the mean and the 95% Prediction Interval (PI). For normally distributed data, the BIWEIGHT 95% CI compares well to the classical calculation method used to generate a 95% CI. For non-Gaussian data sets, the BIWEIGHT method is more robust in data treatment.

BIWEIGHT data are also used to calculate a 95% PI. The 95% PI compares well to a 95% tolerance limit calculated using classical methods. For normally distributed data, the BIWEIGHT 95% PI typically represents approximately a ± 2 BIWEIGHT standard deviation window around the BIWEIGHT mean. Again, the BIWEIGHT method is more robust than classical methods when handling non-Gaussian data sets.

Laboratories performing the same analytical procedures on a sample whose values have been determined by the BIWEIGHT method can assume that the true mean, as determined by the method, is within the 95% CI window. Laboratories analyzing the sample should have results within the 95% PI window 19 out of 20 analyses. Laboratories should use the PI as guidance for laboratory performance.

Additional information on the program may be obtained by referring to the reference or by downloading the program from the EMSL-CINN web site. Additionally contact RTC for additional guidance - 1(307)742-5452 - support@rt-corp.com - www.rt-corp.com

- 1 Certified values are the robust statistical mean when prepared according to instructions from an interlaboratory study and internal rigorous testing.
2 The standard deviation is the robust statistical standard deviation from the round robin interlaboratory study.
4 Expanded Uncertainty (U_{cm}) - All uncertainty values in this document expressed as $\pm$ value are expanded uncertainties.
5 k: Coverage factor derived from a t-distribution table, based on the degrees of freedom of the data set. **Confidence interval = 95%**

TRACEABILITY: The standard was manufactured under an ISO 17025 certified quality system. The balance used to weigh raw materials is accurate to ± 0.0001 g and calibrated regularly using mass standards traceable to NIST. All dilutions were performed gravimetrically. Additionally, individual analytes are traceable to NIST SRMs where available and specified above.

HOMOGENEITY ASSESSMENT: Between-bottle homogeneity was assessed in accordance with ISO Guide 35. Completed units were sampled over the course of the bottling operation. Samples were taken in the following manner: the units produced in the bottling operation were divided into three chronological groups, those from the Early third, the Middle third, and the Late third (Groups). A pre-determined number of sample units were then randomly selected from each group. A subset of each group was then randomly selected for chemical analysis. The results of the chemical analysis were then compared by Single Factor Analysis of Variance (ANOVA).

UNCERTAINTY STATEMENT: Uncertainty values in this document are expressed as Expanded Uncertainty (U_{cm}) corresponding to the 95% confidence interval. U_{cm} is derived from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor k, which is obtained from a t-distribution and degrees of freedom. The components of combined standard uncertainty include the uncertainties due to characterization, homogeneity, long term stability, and short term stability (transport). The components due to stability are generally considered to be negligible unless otherwise indicated by stability studies.

THIS PRODUCT WAS DESIGNED, PRODUCED AND VERIFIED FOR ACCURACY AND STABILITY IN ACCORDANCE WITH ISO 17025 (Aclass Cert AT-1467) and ISO GUIDE 34 (Aclass Cert AR-1470).

MSDS reports for components comprising greater than 1.0% of the solution or 0.1% for components known to be carcinogens are available upon request.

Manufactured and certified by Sigma-Aldrich RTC, Inc.

974 - 4

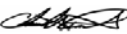


Annexe 3

Certificat d'analyse du matériau de référence certifié SQC068, sol



PCB Congeners in Soil

Number SQC068-50G
Lot 017506
Solvent (Matrix) Soil
Hazard Irritant
Storage & Handling Store at 4°C.
Expiration Date See Sample Label
Certification Date 2/1/2012
Certified By: 

Christopher Rucinski - QA Director

Analyte	Units	Assigned ⁴ (Gravimetric) Value	Certified ^{1,4} Value	k ⁵	Standard ² Deviation	Acceptance Limits ³
PCBs, total 8870	µg/Kg	3,510 ± 34.1	3,160 ± 1,010	2.23	527	1,580 to 4,740
2,4,4'-Trichlorobiphenyl (PCB 28) 8852	µg/Kg	222 ± 2.15	222 ± 99.3	2.31	33.3	122 to 322
2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl (PCB 52) 8955	µg/Kg	120 ± 1.16	119 ± 11.5	2.12	17.8	65.4 to 172
3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl (PCB 77) 8965	µg/Kg	114 ± 1.11	130 ± 8.61	2.10	19.7	71.4 to 190
3,4,4',5-Tetrachlorobiphenyl (PCB 81) 8970	µg/Kg	264 ± 2.56	276 ± 20.0	2.10	37.5	163 to 389
2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl (PCB 101) 8990	µg/Kg	153 ± 1.48	122 ± 39.8	2.31	23.0	53.5 to 191
2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphenyl (PCB 105) 8985	µg/Kg	187 ± 1.81	157 ± 11.0	2.10	19.3	99.0 to 215
2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl (PCB 118) 8995	µg/Kg	141 ± 1.37	159 ± 18.3	2.09	19.3	101 to 217
2,3',4,4',5'-Pentachlorobiphenyl (PCB 123) 9000	µg/Kg	283 ± 2.75	261 ± 8.86	2.10	39.2	144 to 379
2,3,4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 114) 9005	µg/Kg	290 ± 2.81	290 ± 34.9	2.10	72.5	145 to 435
3,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl (PCB 126) 9015	µg/Kg	115 ± 1.12	125 ± 9.44	2.10	18.0	71.1 to 179
2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 138) 9025	µg/Kg	153 ± 1.48	153 ± 77.0	2.31	23.0	84.1 to 222
2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 153) 9040	µg/Kg	253 ± 2.45	253 ± 66.0	2.31	38.0	139 to 367
2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 157) 9045	µg/Kg	248 ± 2.41	248 ± 18.7	2.23	62.0	62.0 to 434
2,3,3',4,4',5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 156) 9050	µg/Kg	286 ± 2.77	286 ± 22.3	2.23	42.9	157 to 415
2,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 167) 9055	µg/Kg	110 ± 1.07	146 ± 8.43	2.10	13.9	104 to 188
3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl (PCB 189) 9060	µg/Kg	184 ± 1.79	188 ± 43.5	2.10	28.2	104 to 273
2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (PCB 180) 1801	µg/Kg	182 ± 1.77	182 ± 22.5	2.20	36.4	72.8 to 291
2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl (PCB 189) 1891	µg/Kg	204 ± 1.98	228 ± 12.6	2.10	31.6	133 to 323
PCB (156)+(157) 9048	µg/Kg	534 ± 5.18	556 ± 54.0	2.11	39.9	435 to 675
PCB (20)+(28) 8938	µg/Kg	222 ± 2.15	222 ± 15.6	2.16	33.3	122 to 322
PCB (90)+(101)+(113) 8990	µg/Kg	153 ± 1.48	122 ± 12.5	2.16	23.0	53.5 to 191
PCB (129)+(138)+(163) 9025	µg/Kg	153 ± 1.48	153 ± 23.9	2.16	23.0	84.1 to 222
PCB (153)+(168) 9040	µg/Kg	253 ± 2.45	223 ± 23.5	2.16	33.4	123 to 323
PCB (180)+(193) 9070	µg/Kg	182 ± 1.77	182 ± 20.8	2.16	27.3	100.00 to 264



Page 1 of 2



2931 Soldier Springs Road
Laramie, WY 82070
Phone: 307.742.5452
Fax: 307.745.7936
Web: www.RT-Corp.com

Certificate of Analysis

PCB Congeners in Soil

Number: SQC068-50G
Lot: 017508
Solvent (Matrix): Soil
Hazard: Irritant
Storage & Handling: Store at 4°C.
Expiration Date: See Sample Label
Certification Date: 2/1/2012

Certified By: 

Christopher Rucinski - QA Director

Additional Information

Description

The sample size provided is 50 g of soil.
The soil has been sterilized to minimize degradation of the sample.
The sample has been sized to 100 mesh.
The sample has been intentionally prepared with an apparent headspace.

Preparation Instructions

Mix Prior to use.
Recommended minimum sampling size is 1 gram.
Note: Sample extracts and calibration solutions should be in the same solvent.
Report on a dry weight basis.

1 Certified value - based on a prepared to value and analytically verified by RTC with associated uncertainties from the preparation and analytical procedures.

2 The standard deviation is the robust statistical standard deviation from the round robin interlaboratory study.

3 Acceptance limits are based on US EPA RCRA, WS, and WP Interlaboratory Study Results. These ranges are recommendations only.

4 Ucm - Uncertainty values in this document are expressed as Expanded Uncertainty (Ucm) corresponding to the 95% confidence interval. Ucm is derived from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor k, which is obtained from a t-distribution and degrees of freedom. The components of combined standard uncertainty include the uncertainties due to characterization, homogeneity, long term stability, and short term stability (transport). The components due to stability are generally considered to be negligible unless otherwise indicated by stability studies.

5 k: Coverage factor derived from a t-distribution table, based on the degrees of freedom of the data set. Confidence interval = 95%

Traceability: The standard was manufactured under an ISO/IEC 17025:2005 certified quality system. The balance used to weigh raw materials is accurate to +/- 0.0001g and calibrated regularly using mass standards traceable to NIST. All dilutions were performed gravimetrically. Additionally, individual analytes are traceable to NIST SRMs where available and specified above.

Homogeneity: Homogeneity was assessed in accordance with ISO Guide 35. Completed units were sampled using a random stratified sampling protocol. The results of chemical analysis were then compared using a one-way analysis of variance approach as described by TNI EL-V3-2009 Appendix A.2. See Instructions for minimum sub-sample size.

622 11

THIS PRODUCT WAS DESIGNED, PRODUCED AND VERIFIED FOR ACCURACY AND STABILITY IN ACCORDANCE WITH ISO/IEC 17025:2005 (AClass Cert AT-1467) and ISO GUIDE 34:2009 (AClass Cert AR-1470).

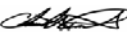
MSDS reports for components comprising greater than 1.0% of the solution or 0.1% for components known to be carcinogens are available upon request.

Annexe 4

Certificat d'analyse du matériau de référence certifié SQC009, sol



Pesticides in Soil

Number SQC009-50G
 Lot 012530
 Solvent (Matrix) Soil
 Hazard Irritant
 Storage & Handling Store at room temperature.
 Expiration Date See Sample Label
 Certification Date: 7/25/2012
 Certified By: 

Christopher Rucinski - QA Director

Analyte	Units	Certified ¹ Value	K ²	Standard ² Deviation	Acceptance Limits ³
Hexachlorobenzene 6275	µg/Kg	93.0 ± 8.99	2.20	8.13	68.6 to 117
Hexachlorocyclopentadiene 6285	µg/Kg	34.4 ± 10.9	2.31	14.3	0.00 to 77.4
Aldrin 7025	µg/Kg	285 ± 25.5	1.98	59.5	108 to 464
delta-BHC 7105	µg/Kg	290 ± 21.8	1.96	66.6	90.7 to 490
alpha-BHC (alpha-Hexachlorocyclohexane) 7110	µg/Kg	314 ± 24.9	1.96	66.0	116 to 512
beta-BHC (beta-Hexachlorocyclohexane) 7115	µg/Kg	261 ± 21.9	1.98	65.8	64.1 to 459
gamma-BHC (Lindane, gamma-Hexachlorocyclohexane) 7205	µg/Kg	273 ± 19.3	1.96	59.4	95.0 to 452
alpha-Chlordane 7240	µg/Kg	59.1 ± 4.62	1.96	12.6	21.2 to 97.0
gamma-Chlordane 7245	µg/Kg	229 ± 14.1	1.98	49.2	81.3 to 377
4,4'-DDD 7355	µg/Kg	218 ± 18.1	1.96	45.1	82.3 to 353
4,4'-DDE 7360	µg/Kg	316 ± 25.8	1.96	61.9	130 to 502
4,4'-DDT 7365	µg/Kg	103 ± 10.5	1.96	25.8	25.8 to 181
Dieldrin 7470	µg/Kg	344 ± 25.1	1.96	64.1	151 to 536
Endosulfan I 7510	µg/Kg	25.1 ± 10.4	2.05	9.88	0.00 to 145
Endosulfan II 7515	µg/Kg	229 ± 26.5	1.96	49.6	80.0 to 377
Endosulfan sulfate 7520	µg/Kg	129 ± 0.72	1.96	32.9	30.0 to 228
Endrin aldehyde 7530	µg/Kg	13.1 ± 3.88	1.98	13.1	0.00 to 66.0
Endrin ketone 7535	µg/Kg	261 ± 22.7	1.96	60.0	81.5 to 441
Endrin 7540	µg/Kg	178 ± 19.1	1.96	32.7	79.9 to 276
Heptachlor 7585	µg/Kg	101 ± 17.2	1.96	45.8	28.0 to 308
Heptachlor epoxide 7590	µg/Kg	105 ± 8.03	1.96	21.2	41.3 to 169
Methoxychlor 7610	µg/Kg	206 ± 22.0	1.96	61.5	21.1 to 390
Propachlor (Ramrod) 8045	µg/Kg	301 ± 40.1	2.31	60.2	120 to 482
Trifluralin (Trellan) 8295	µg/Kg	338 ± 24.5	2.28	67.6	135 to 541



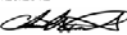
Page 1 of 2



2931 Soldier Springs Road
 Laramie, WY 82070
 Phone: 307.742.5452
 Fax: 307.745.7936
 Web: www.RT-Corp.com

Certificate of Analysis

Pesticides in Soil

Number SQC009-50G
Lot 012530
Solvent (Matrix) Soil
Hazard Irritant
Storage & Handling Store at room temperature.
Expiration Date See Sample Label
Certification Date: 7/25/2012
Certified By:  Christopher Rucinski - QA Director

Additional Information

Description

The soil has been sterilized to minimize degradation of the sample.
The sample has been sized to 100 mesh.
Required storage condition is 4°C.
The sample has been intentionally prepared with an apparent headspace.

Preparation Instructions

Mix Prior to use.
Recommended minimum sampling size is 1 gram.
Note: Sample extracts and calibration solutions should be in the same solvent.
Report on a dry weight basis.

1 Certified value - based on a prepared to value and analytically verified by RTC with associated uncertainties from the preparation and analytical procedures.

2 The standard deviation is the robust statistical standard deviation from the round robin interlaboratory study.

3 Acceptance limits are based on US EPA RCRA, WS, and WP Interlaboratory Study Results. These ranges are recommendations only.

4 Ucm - Uncertainty values in this document are expressed as Expanded Uncertainty (Ucm) corresponding to the 95% confidence interval. Ucm is derived from the combined standard uncertainty multiplied by the coverage factor k, which is obtained from a t-distribution and degrees of freedom. The components of combined standard uncertainty include the uncertainties due to characterization, homogeneity, long term stability, and short term stability (transport). The components due to stability are generally considered to be negligible unless otherwise indicated by stability studies.

5 k: Coverage factor derived from a t-distribution table, based on the degrees of freedom of the data set. Confidence interval = 95%

Traceability: The standard was manufactured under an ISO/IEC 17025:2005 certified quality system. The balance used to weigh raw materials is accurate to +/- 0.0001g and calibrated regularly using mass standards traceable to NIST. All dilutions were performed gravimetrically. Additionally, individual analytes are traceable to NIST SRMs where available and specified above.

Homogeneity: Homogeneity was assessed in accordance with ISO Guide 35. Completed units were sampled using a random stratified sampling protocol. The results of chemical analysis were then compared using a one-way analysis of variance approach as described by TNI EL-V3-2009 Appendix A.2. See Instructions for minimum sub-sample size.

1421

THIS PRODUCT WAS DESIGNED, PRODUCED AND VERIFIED FOR ACCURACY AND STABILITY IN ACCORDANCE WITH ISO/IEC 17025:2005 (AClass Cert AT-1467) and ISO GUIDE 34:2009 (AClass Cert AR-1470).

MSDS reports for components comprising greater than 1.0% of the solution or 0.1% for components known to be carcinogens are available upon request.