

---

Chromatographe en phase gazeuse équipé d'un spectromètre de masse et d'un système de traitement de données pour l'analyse des polluants organiques dans l'eau

Gas chromatograph/ mass spectrometre/data system for analysis of organic pollutants in water

---



## Avant-propos

L'Organisation Internationale de Métrologie Légale (OIML) est une organisation intergouvernementale mondiale dont l'objectif premier est d'harmoniser les réglementations et les contrôles métrologiques appliqués par les services nationaux de métrologie, ou organismes apparentés, de ses États Membres.

Les deux principales catégories de publications OIML sont:

- les **Recommandations Internationales (OIML R)**, qui sont des modèles de réglementations fixant les caractéristiques métrologiques d'instruments de mesure et les méthodes et moyens de contrôle de leur conformité ; les États Membres de l'OIML doivent mettre ces Recommandations en application dans toute la mesure du possible;
- les **Documents Internationaux (OIML D)**, qui sont de nature informative et destinés à améliorer l'activité des services de métrologie.

Les projets de Recommandations et Documents OIML sont élaborés par des comités techniques ou sous-comités composés d'États Membres. Certaines institutions internationales et régionales y participent aussi sur une base consultative.

Des accords de coopération ont été conclus entre l'OIML et certaines institutions, comme l'ISO et la CEI, pour éviter des prescriptions contradictoires; en conséquence les fabricants et utilisateurs d'instruments de mesure, les laboratoires d'essais, etc. peuvent appliquer simultanément les publications OIML et celles d'autres institutions.

Les Recommandations Internationales et Documents Internationaux sont publiés en français (F) et en anglais (E) et sont périodiquement soumis à révision.

La présente publication – référence OIML R 83 (F), édition 1990 – placée sous la responsabilité du TC 16/SC 2 *Pollution de l'eau*, a été sanctionnée par la Conférence Internationale de Métrologie Légale en 1988.

Les publications de l'OIML peuvent être obtenues au siège de l'Organisation:

Bureau International de Métrologie Légale  
11, rue Turgot - 75009 Paris - France  
Téléphone: 33 (0)1 48 78 12 82 et 42 85 27 11  
Fax: 33 (0)1 42 82 17 27  
E-mail: [biml@oiml.org](mailto:biml@oiml.org)  
Internet: [www.oiml.org](http://www.oiml.org)

**CHROMATOGRAPHE en PHASE GAZEUSE**  
**ÉQUIPÉ d'un SPECTROMÈTRE de MASSE**  
**et d'un SYSTÈME de TRAITEMENT de DONNÉES**  
**pour l'ANALYSE des POLLUANTS ORGANIQUES**  
**dans l'EAU**

**1. Objet**

- 1.1. La présente Recommandation fixe les exigences, les procédures et les essais pour vérifier les performances des ensembles comprenant un chromatographe en phase gazeuse, un spectromètre de masse et un système de traitement de données lorsque ces ensembles sont utilisés pour le mesurage des polluants de l'eau dans le cadre des programmes de contrôle de pollution et pour s'assurer de la qualité de l'eau, selon les lois et règlements nationaux. Elle n'a pas pour objet d'exclure tout autre moyen équivalent de mesurage ou d'analyse de ces substances; cependant d'autres instruments qui fonctionnent selon des principes techniques similaires à celui des ensembles chromatographe/spectromètre décrit ici, comme les détecteurs à capture d'ions, ne sont pas inclus dans la Recommandation. Il existe plusieurs types de spectromètres de masse qui utilisent une grande variété de techniques pour séparer les ions selon le rapport masse/charge. Seuls les spectromètres de masse à basse résolution sont pris en considération dans la Recommandation. De tels instruments, associés à des chromatographes en phase gazeuse appropriés, peuvent être utilisés avec succès pour analyser un grand nombre de types d'échantillons d'eau, tels que ceux provenant des eaux souterraines, des eaux de ruissellement, des rejets d'eau industriels et municipaux et des eaux salines. Chaque échantillon peut exiger une préparation différente avant analyse par l'ensemble chromatographe/spectromètre; cependant, bien qu'elles soient importantes en ce qui concerne l'analyse proprement dite, les considérations relatives à l'échantillonnage, à la préparation de l'échantillon et aux méthodes de mesurage dépassent le cadre de la présente Recommandation. Des références à des exemples de méthodes de mesurage applicables sont données en Annexe A.1.
- 1.2. Les composants d'un échantillon, présents en quantité décelable, peuvent être analysés par un ensemble chromatographe/spectromètre s'ils peuvent traverser la colonne du chromatographe en phase gazeuse sans être affectés de manière sensible par adsorption ou décomposition thermique ou catalytique. Quelques composants difficiles, non volatils ou thermiquement instables, peuvent être transformés en de nouveaux composés dérivés qui peuvent subir la séparation par le chromatographe et la détection par le spectromètre. Une liste générale des composants-types qui peuvent être analysés par un ensemble chromatographe/spectromètre est donnée en Annexe A.2.
- 1.3. Des performances meilleures que celles prescrites dans cette Recommandation pour les applications concernées d'un ensemble chromatographe/spectromètre peuvent être atteintes. Ceci peut être obtenu en optimisant soigneusement les performances de chaque élément du système de mesure. Le succès dépend alors des connaissances, de l'habileté et de l'expérience de la personne chargée de l'analyse.

## 2. Application

Les applications d'un ensemble chromatographe/spectromètre aux mesurages relatifs à l'environnement peuvent être divisées en trois catégories distinctes:

- 2.1. l'analyse d'une large gamme de produits pour déterminer les composants principaux ou secondaires, connus ou inconnus, d'un échantillon,
- 2.2. le contrôle de routine d'un nombre relativement grand (par exemple, supérieur à 20) de constituants d'un échantillon. Ce contrôle minimise également les effets, rencontrés dans d'autres méthodes conventionnelles, d'interférence entre composants de l'échantillon, par la production d'un spectre unique pour la plupart des composants,
- 2.3. le contrôle en temps réel d'un ion spécifique, méthode reconnue unanimement comme étant un outil très sensible, très exact, très fiable et très sélectif dans l'analyse de l'environnement.

## 3. Terminologie

- 3.1. Gaz porteur  
Partie de la phase mobile utilisée pour balayer ou éluer les composants de l'échantillon à travers la colonne du chromatographe.
- 3.2. Phase mobile  
Ensemble formé du gaz porteur et de la portion d'échantillon introduite dans la colonne.
- 3.3. Phase stationnaire  
Phase liquide ou solide, composée de matériaux actifs immobiles qui adsorbent sélectivement les composants de l'échantillon dans la colonne.
- 3.4. Elution  
Extraction d'un composant de l'échantillon de la phase stationnaire par la phase mobile dans la colonne du chromatographe.
- 3.5. Colonne  
Tube du chromatographe qui contient la phase stationnaire et à travers laquelle s'écoule la phase mobile gazeuse.
- 3.6. Support solide  
En général, matériau inerte dans la colonne du chromatographe qui maintient la phase stationnaire, qui consiste en des particules poreuses ou non poreuses ou en la paroi intérieure de la colonne elle-même ou en une combinaison de ces deux systèmes, et sur lequel s'écoule le gaz porteur.
- 3.7. Dispositif d'injection  
Moyen par lequel l'échantillon est introduit dans la colonne du chromatographe en phase gazeuse.
- 3.8. Détecteur  
Dispositif qui réagit aux composants de l'échantillon élues dans le gaz porteur sortant de la colonne de chromatographie en phase gazeuse; dans un ensemble chromatographe en phase gazeuse/spectromètre de masse il s'agit du spectro-mètre de masse.
- 3.9. Spectre de masse  
Représentation graphique ou sous forme de table des rapports mesurés masse/ charge ( $m/z$ ) des ions séparés et des intensités correspondantes pour un échantillon spécifique.

3.10. Limite de détection d'un ensemble chromatographe en phase gazeuse/spectromètre de masse  
Quantité minimale d'un composé donné qui, injecté dans le chromatographe, permet d'obtenir un rapport signal/bruit d'au moins 10 pour un ion moléculaire caractéristique de ce composé dans les conditions suivantes: en mode de balayage complet, un temps de balayage de l'étendue appropriée des masses doit être spécifié (par exemple: une seconde); en mode de contrôle d'un ion spécifique, il faut mesurer l'ion principal du composé. Il faut également tenir compte du mode d'ionisation (impact d'électrons ou ionisation chimique).

Notes: 1) Le méthyl stéarate est souvent utilisé comme composé d'essai.

2) Les constructeurs et utilisateurs de spectromètres de masse emploient souvent le terme "sensibilité" dans le même sens que "limite de détection".

3.11. Etendue dynamique d'un ensemble chromatographe en phase gazeuse/spectromètre de masse  
Rapport entre la quantité maximale d'échantillon (au-dessous du niveau de saturation du spectromètre) qui peut être introduite et mesurée dans l'ensemble chromatographe-spectromètre, et la quantité minimale détectable. Ce rapport dépend du type de colonne de chromatographie utilisé (comme remplie ou tubulaire ouverte) et du mode de fonctionnement du spectromètre (contrôle d'un ion spécifique ou balayage).

3.12. Résolution d'un spectromètre de masse

$$R = \frac{m}{\Delta m}$$

Rapport:

interprété selon l'une des deux définitions suivantes:

—  $m$  est la masse correspondant au premier pic d'un doublet, et  $\Delta m$  la différence de masse correspondant au deux pics. Le doublet doit être séparé par un creux, dont la valeur ne doit pas dépasser 10 % de la valeur du pic le plus haut,

—  $m$  est la masse d'un constituant correspondant au pic et  $\Delta m$  la largeur du pic à mi-hauteur.

Note: Résolution unité signifie en général  $R = 2|m|$  où  $|m|$  est la valeur numérique lorsque  $m$  est exprimé en unités de masse atomique unifiées,

3.13. Symboles de grandeurs utilisés dans cette Recommandation

$m$  = masse d'un ion exprimée en unités de masse atomique unifiées  $u$  (ou  $amu$  dans certaines références).

$z$  = rapport de la charge d'un ion à la charge élémentaire.

Note: Pour plus d'informations sur la terminologie utilisée en chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse et relations entre caractéristiques, voir [1, 2, 3, 4].

## 4. Description de l'instrument

4.1. Chromatographe en phase gazeuse

4.1.1. Le chromatographe est utilisé pour séparer des mélanges organiques et inorganiques volatils. Ses éléments de base sont un système de contrôle pneumatique pour le gaz porteur, un dispositif d'injection, une colonne, un détecteur (qui dans ce cas est le spectromètre de masse) et un système de contrôle de la température. Un échantillon est introduit par le dispositif d'injection et en général vaporisé juste avant la colonne. Il est transporté à travers la colonne par un gaz porteur inerte s'écoulant à un débit régulé. Les produits élués de la colonne du chromatographe entrent dans le spectromètre directement ou après avoir traversé un dispositif d'enrichissement ou séparateur.

4.1.2 L'analyse par chromatographie en phase gazeuse est basée sur la répartition des composants de l'échantillon entre le gaz (phase mobile) et un adsorbant liquide ou solide (phase stationnaire). L'adsorbant liquide ou solide est tenu immobile dans la colonne, sur un support solide, ou est déposé sur les parois.

La séparation des composants de l'échantillon dépend des paramètres de fonctionnement de la colonne, c'est-à-dire du débit du gaz porteur, de la température de la pression de vapeur et des propriétés de la phase liquide ou de l'adsorbant solide.

4.1.3. Les composants les plus importants du chromatographe en phase gazeuse sont les suivants:

4.1.3.1. un gaz porteur, qui doit être suffisamment pur et inerte par rapport à la phase stationnaire; l'hélium est couramment utilisé,

4.1.3.2. un dispositif d'injection, qui peut être des types suivants: pour colonne remplie, pour colonne capillaire sans partage, pour colonne avec partage, à injection directe sur colonne capillaire, à purge de septum et captage, à espace de tête statique, ou à enrichissement de l'échantillon,

4.1.3.3. une colonne, qui peut être soit remplie, soit capillaire (tubulaire ouverte). Les colonnes capillaires sont souvent reliées directement au spectromètre de masse, alors que les colonnes remplies sont reliées soit directement, soit à travers un dispositif d'enrichissement qui élimine d'une façon sélective une grande partie du gaz porteur.

Note: Pour une description plus détaillée et davantage de détails sur les exigences aussi bien métrologiques que techniques applicables au chromatographe faisant partie de l'ensemble, voir la Recommandation Internationale OIML R 82 "Chromatographes en phase gazeuse pour la mesure des pollutions par pesticides et autres substances toxiques". Voir également les références [4] à [9].

4.2. Interface entre le chromatographe et le spectromètre

4.2.1. L'interface entre le chromatographe et le spectromètre est constituée d'un séparateur qui évacue sélectivement le gaz porteur du chromatographe et permet à un courant d'échantillon gazeux enrichi d'entrer dans le spectromètre.

4.2.2. On utilise ordinairement un séparateur à jet. Le fractionnement se fait selon le principe que des gaz de masses moléculaires différentes diffusent à des vitesses différentes dans un courant supersonique en expansion.

4.2.3. Un branchement direct sans séparateur est utilisé lorsque le système de pompe à vide du spectromètre permet d'absorber la totalité du débit de gaz porteur en provenance de colonnes remplies. Les colonnes capillaires sont en général reliées directement au spectromètre de masse.

4.3. Spectromètre de masse

4.3.1. Le spectromètre de masse est un instrument qui ionise le gaz élue provenant de la colonne d'un chromatographe et sépare les ions selon leur rapport masse/charge.

Les particules chargées sont en général détectées par un multiplicateur d'électrons qui fournit un signal amplifié pour chaque ion spécifique détecté. Le résultat consiste en un ensemble de masses ioniques et d'intensités qui sont enregistrées par le système de traitement de données. Un tracé de l'intensité ionique relative par rapport au rapport masse/charge ( $m/z$ ) donne un spectre de masse (voir Figure 1).

4.3.2. Les techniques d'ionisation le plus souvent utilisées sont les suivantes:

4.3.2.1. l'ionisation par chocs d'électrons, forme d'ionisation la plus courante, dans laquelle un faisceau d'électrons rencontre le jet de molécules de l'échantillon. L'énergie interne transférée dans ce processus est dissipée par une série de fragmentations dans laquelle les liaisons moléculaires sont cassées et des particules chargées (c'est-à-dire des ions) créées,

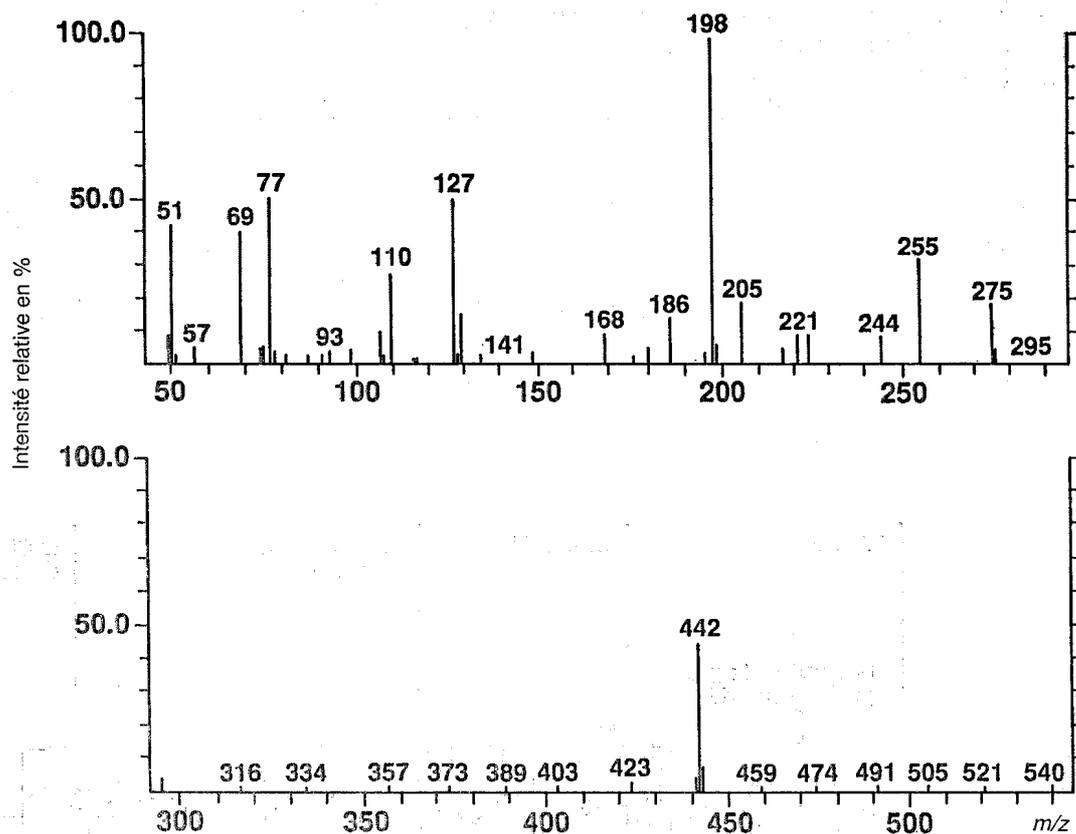
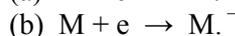
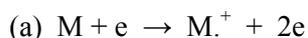


Figure 1. Spectre de masse de décafluorotriphénylphosphine  
 (Ce type de diagramme doit normalement contenir aussi des données d'identification  
 de l'analyse et sa date: voir point 6.9.2.4)

4.3.2.2. l'ionisation chimique, dans laquelle de nouveaux ions sont formés lorsque les molécules de l'échantillon réagissent avec les ions d'un gaz réactif. Ce procédé peut inclure le transfert d'un électron, proton ou autre particule chargée, vers ou entre les réactifs. Par "ionisation chimique", on entend la création d'ions positifs. Si des ions négatifs sont formés, le processus est appelé "ionisation chimique négative".

Note: L'ionisation peut en général être représentée par le processus suivant:



où M représente un composant moléculaire et e un électron.

Les ions moléculaires chargés se désintègrent ensuite en des fragments chargés et neutres comme dans l'exemple suivant:



4.3.3. La séparation des fragments ioniques peut être effectuée par un grand nombre de dispositifs électroniques et magnétiques. Les dispositifs du type à quadripole ou à secteur magnétique sont le plus communément utilisés comme dispositifs de séparation massique pour l'analyse des polluants. D'autres types sont utilisés pour des applications spéciales.

4.3.3.1. Spectromètre de masse du type quadripole: le fonctionnement de ce type est illustré en Figure 2, qui montre les étapes successives de l'analyse:

- le chromatographe en phase gazeuse vaporise un échantillon et effectue la séparation du mélange,
- l'interface chromatographe/spectromètre transfère les produits élues à partir du chromatographe vers le spectromètre, les colonnes capillaires étant directement reliées et les colonnes remplies étant reliées soit directement, soit par un séparateur à jet,
- la source d'ions transforme certaines molécules en ions positifs et négatifs,
- le filtre de masse quadripole sépare les ions selon leur rapport masse/charge en utilisant une haute fréquence et des tensions continues,
- un multiplicateur d'électrons convertit les ions en courant électrique, qui est amplifié pour le mesurage,
- un dispositif de sortie, ou système de traitement de données, trace ou enregistre l'intensité ionique en fonction du rapport masse/charge ( $m/z$ ). Cette information est utilisée par l'analyste pour identifier le composant [10].

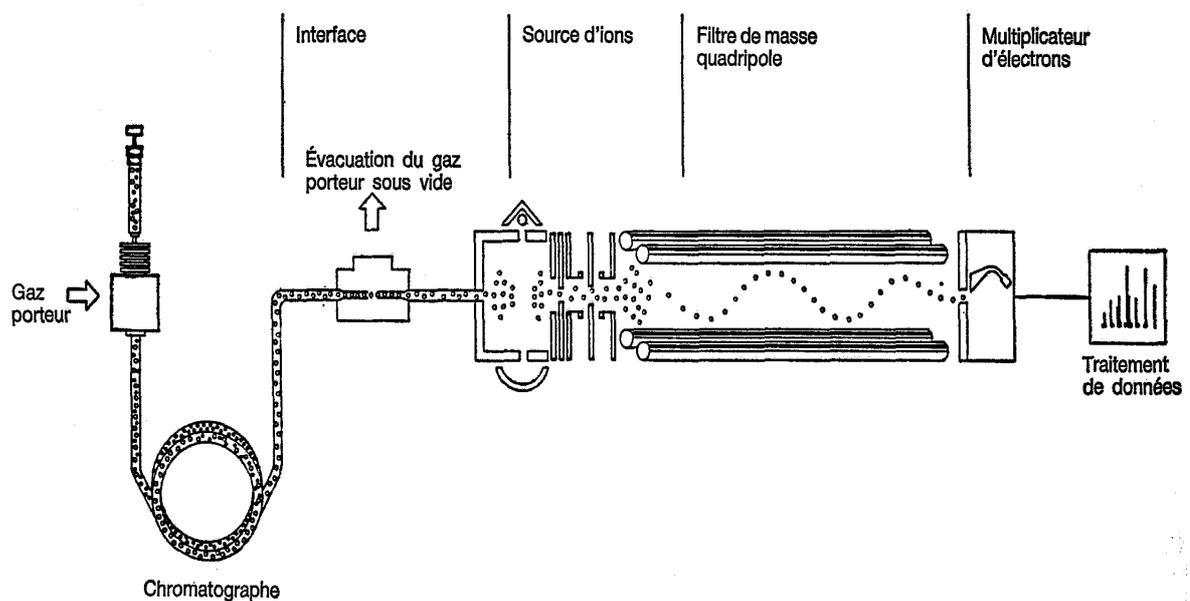


Figure 2. Schéma d'un ensemble chromatographe/spectromètre/systeme de traitement de données comportant un spectromètre du type quadripole

4.3.3.2. Spectromètre de masse du type à secteur magnétique: le type illustré par la Figure 3 est à double focalisation et avec géométrie inversée, c'est-à-dire que l'aimant précède le secteur électrostatique; cependant d'autres types peuvent être utilisés avec succès, par exemple celui de Nier-Johnson. Les étapes suivantes de l'analyse sont également illustrées par la Figure 3:

- le chromatographe en phase gazeuse vaporise un échantillon et le sépare en composants (il faut noter que les colonnes remplies exigent souvent un séparateur entre le chromatographe et la source d'ions),
- une source d'ions convertit les molécules en ions positifs et négatifs,
- une fente ionique définit une source d'ions ponctuelle,
- le champ magnétique sépare les ions de vitesse égale selon leur rapport masse/charge (c'est-à-dire que les ions ayant des rapports masse/charge différents ont des trajectoires dont les rayons de courbure sont différents),
- une fente intermédiaire canalise le faisceau d'ions pour la concentration d'énergie et la détection,

- un champ électrique focalise le faisceau d'ions selon l'énergie cinétique des ions composants,
- une fente de réception sépare les ions pour chaque masse sélectionnée,
- un multiplicateur d'électrons convertit le courant ionique en un courant électrique qui est amplifié pour le mesurage,
- un dispositif de sortie, ou système de traitement de données, trace ou enregistre l'intensité ionique en fonction du rapport masse/charge. Cette information est utilisée par l'analyste pour identifier le composant [10].

Note: Pour des informations plus détaillées sur le spectromètre de masse, voir les références [4] et [11].

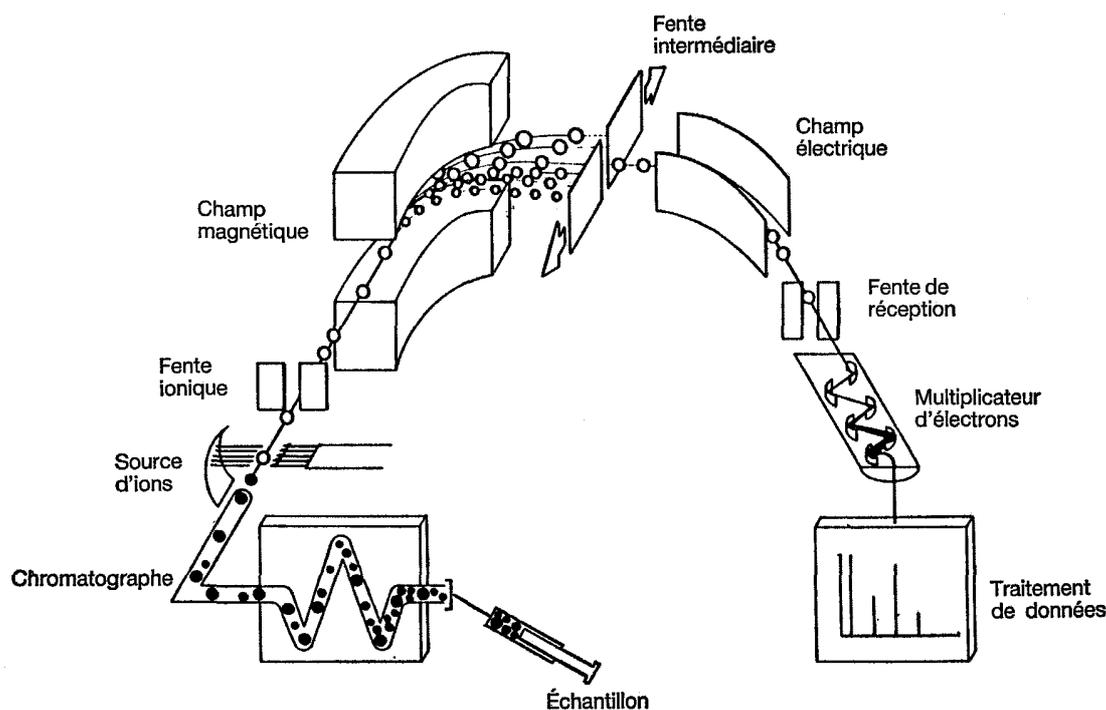


Figure 3. Schéma d'un ensemble chromatographe/spectromètre/système de traitement de données avec spectromètre du type à secteur magnétique

4.3.4. Les détecteurs d'ions le plus souvent utilisés sont des multiplicateurs d'électrons à plusieurs étages et à dynode continue.

#### 4.4. Système de traitement de données

4.4.1. Le système de traitement de données comprend les éléments principaux suivants: (a) une unité centrale de traitement, (b) une mémoire à grande capacité (disque dur), (c) un terminal vidéo, (d) un dispositif d'impression pour produire copie des données.

4.4.2. Le système de traitement de données peut traiter les informations relatives aux spectres de masse contenus dans sa mémoire. Il est également équipé d'interfaces analogique-numérique et numérique-analogique pour recueillir les informations en provenance de l'ensemble chromatographe/spectromètre et le contrôler.

4.4.3. Le système de données peut être utilisé pour le traitement direct des données, c'est-à-dire pour la transformation de la représentation numérique initiale en provenance du spectromètre de masse en une forme qui peut être interprétée. Ces données peuvent prendre la forme, par exemple, de graphiques ou de tables donnant l'intensité ionique relative en fonction du rapport masse/charge.

## 5. Exigences métrologiques

### 5.1. Contrôle de la température du four de la colonne du chromatographe et de la zone d'injection

5.1.1. La stabilité isotherme du four de la colonne doit être de  $\pm 0,5$  °C entre 10 °C au-dessus de la température ambiante et 350 °C. Des applications spéciales peuvent exiger la même stabilité de température au-delà de cette étendue de température. La stabilité doit, pendant une analyse, être maintenue dans toute l'étendue de température pour des variations de la température ambiante de 10 °C ou des variations de la tension d'alimentation de 10 %.

5.1.2. Les gradients de température dans le four de la colonne, mesurés autour de la colonne, ne doivent pas dépasser la plus grande de ces deux valeurs:  $\pm 1$  °C ou  $\pm 1$  % de la température isothermique choisie.

5.1.3. Des variations programmées de la température doivent pouvoir s'effectuer entre  $1$  °C · min<sup>-1</sup> et  $25$  °C · min<sup>-1</sup> dans l'étendue de température de 50 à 200 °C et entre au moins  $1$  °C · min<sup>-1</sup> et  $15$  °C · min<sup>-1</sup> dans l'étendue de température de 200 à 350 °C. L'écart-type de la répétabilité de la température pour toute variation programmée doit être inférieur à la plus grande de ces deux valeurs :  $\pm 1$  °C ou  $\pm 1$  %.

5.1.4. La température de la zone d'injection dans l'étendue allant de la température ambiante à 375 °C, doit être ajustable par échelons de 10 °C et avoir un écart-type de répétabilité ne dépassant pas la plus grande de ces deux valeurs:  $\pm 1$  °C ou  $\pm 1$  %.

Note: Un dispositif d'injection chauffé peut être considéré comme ayant trois zones de température: la zone d'injection, un gradient de température par rapport à l'ambiance et un gradient de température par rapport au four. Il en résulte que la température de la zone d'injection varie en fonction de la température ambiante, de la température du point d'injection et de celle du four.

### 5.2. Gaz porteur du chromatographe

5.2.1. Pour les colonnes remplies, le débit du gaz porteur doit pouvoir être réglé dans l'étendue  $5$  mL · min<sup>-1</sup> à  $75$  mL · min<sup>-1</sup>. Pour les colonnes capillaires, la pression du gaz porteur doit pouvoir être réglée dans l'étendue 3 à 170 kPa au moins. La valeur choisie pour le débit ou pour la pression en amont doit être régulée à  $\pm 1$  %.

5.2.2. La pureté minimale du gaz porteur devrait être de 99,995 %.

### 5.3. Régulation de la température de l'interface

A l'interface du chromatographe et du spectromètre, la température doit pouvoir être réglée jusqu'à 350 °C.

### 5.4. Spectromètre de masse

5.4.1. L'étendue massique couverte ( $m/z$ ) doit être d'au moins 10 à 600 u. Si l'on doit analyser des diphényles polybrominés ou autres composés de masse moléculaire élevée, l'étendue massique devrait être portée à au moins 1 000 u.

5.4.2. L'exactitude sur les valeurs de masse ( $m/z$ ) doit être, sur un temps de huit heures, de  $\pm 0,1$  unité dans toute l'étendue de masse balayée.

5.4.3. La résolution minimale doit être la résolution unité (voir point 3.12). Cette résolution permet la séparation de deux pics massiques adjacents dans toute l'étendue de masse.

5.4.4. La vitesse de balayage doit être suffisante pour balayer de  $m/z = 25$  à 500 en 0,5 seconde. Cela devrait pouvoir se faire sans altérer ni la résolution, ni l'exactitude des valeurs de masse dans toute l'étendue balayée.

### 5.5. Limite de détection et étendue dynamique

La limite de détection et l'étendue dynamique doivent être spécifiées conformément aux points 3.10 et 3.11 respectivement.

## 5.6. Traitement de données

Le système de traitement de données doit pouvoir produire un enregistrement exact et permanent des spectres de masse avec une résolution et une vitesse d'acquisition qui, en continu, sont au moins équivalentes aux exigences des points 5.4.3 et 5.4.4.

## 6. Exigences techniques

### 6.1. Gaz porteur

6.1.1. Il faut utiliser un gaz porteur approprié à la méthode d'analyse. On utilise en général de l'hélium.

6.1.2. Les traces de contaminants dans le gaz porteur doivent être enlevées au moyen d'épurateurs à tamis moléculaire, de filtres et de filtres-séchoirs. Ces dispositifs doivent être insérés dans la conduite d'alimentation, aussi près que possible de la colonne du chromatographe.

### 6.2. Dispositifs d'injection du chromatographe

6.2.1. Des dispositifs d'injection pour colonne remplie et pour colonne capillaire sans partage devraient être prévus.

6.2.2. Le dispositif d'injection pour colonne remplie doit permettre l'injection de l'échantillon directement dans la colonne. L'injecteur sans partage doit pouvoir être utilisé avec les colonnes capillaires en verre ou en silice fondue du type tabulaire ouvert à paroi enduite.

Note: Un dispositif d'injection directement branché sur la colonne capillaire peut aussi être utile dans certains cas.

### 6.3. Colonnes du chromatographe

6.3.1. L'instrument doit normalement être prévu pour les colonnes remplies et/ou les colonnes capillaires. Le choix de la colonne dépend de l'échantillon et de la méthode d'analyse.

6.3.2. Les colonnes doivent être faites de métal non-réactif, de verre ou de silice fondue.

6.3.3. On doit utiliser une phase stationnaire, liquide ou solide, qui permette la séparation souhaitée des composants.

### 6.4. Systèmes de contrôle de température

6.4.1. La régulation de la température de la colonne du chromatographe doit permettre des variations rapides de température autour de diverses valeurs programmées.

Note: Les valeurs et l'étendue de la programmation de la température sont déterminées en fonction du type d'échantillon et de la méthode d'analyse.

6.4.2. Le spectromètre doit de préférence avoir son propre système de contrôle de température afin de minimiser le bruit et la dérive de son signal de sortie.

### 6.5. Matériau d'interface

L'interface entre le chromatographe et le spectromètre doit être en matériau inerte (par exemple, du verre ou de la silice fondue).

## 6.6. Source d'ionisation

6.6.1. On doit utiliser un mode d'ionisation tel que le spectre des ions formé soit interprétable en utilisant les données de référence [12, 13, 14].

6.6.2. Une source d'ionisation à chocs d'électrons doit être disponible, pour produire un faisceau d'électrons avec une énergie comprise entre 60 et 80 eV.

Note: L'énergie normale de fonctionnement est de 70 eV.

6.6.3. Une source d'ionisation chimique peut être utile pour l'analyse de certains composés. Si disponible, elle devrait utiliser des hydrocarbures volatils (tels que le méthane ou l'isobutane) ou de l'ammoniaque comme gaz réactif.

## 6.7. Dispositifs de balayage

Le balayage automatique des ions par le spectromètre doit pouvoir se faire sous le contrôle du système de traitement de données. Il doit également être possible d'effectuer le contrôle d'un ion spécifique.

Note: Le contrôle d'un ion spécifique est un mode de fonctionnement dans lequel des ions spécifiques traversent sélectivement le spectromètre. Le ou les ions sont choisis afin d'identifier un composant-cible d'intérêt qui peut se trouver dans l'échantillon à un niveau de concentration très bas. Cette technique permet de diminuer de façon significative la limite de détection du spectromètre.

## 6.8. Détection des ions négatifs

La détection des ions négatifs est utile en association avec l'ionisation chimique.

## 6.9. Système de traitement de données

6.9.1. Un dispositif de mémoire de grande capacité (disque dur) doit être disponible dans le système de traitement de données avec une capacité d'au moins 6 000 spectres de masse complets pour permettre de balayer de  $m/z = 40$  à 500 en 0,5 seconde et de détecter jusqu'à 460 pics massiques par spectre.

Note: Si l'étendue de masse de l'ensemble chromatographe/spectromètre est dépassée par la masse d'un fragment quelconque dans le spectre d'un composé, le système de traitement de données peut être capable d'identifier le composé en utilisant d'autres fragments qui sont compris dans l'étendue de masse de l'instrument.

6.9.2. Les logiciels d'affichage des données devraient inclure les points suivants:

6.9.2.1. présentation des spectres de masse sous forme de listes ou sous forme de graphiques (voir Figure 1),

6.9.2.2. possibilité d'intégrer l'aire délimitée par le graphique d'intensité, en ce qui concerne soit la masse d'un seul fragment, soit la somme des masses de tous les fragments (voir Figure 4),

6.9.2.3. possibilité de soustraire les spectres de masses les uns des autres afin d'éliminer l'influence des masses des fragments parasites sur le spectre de l'échantillon,

6.9.2.4. possibilité d'identifier tous les fichiers de spectres de masse conservés dans la mémoire de grande capacité d'après l'année, le mois, le jour, l'heure et la minute de l'analyse, avec la description de l'échantillon (voir Figure 1),

6.9.2.5. possibilité d'identifier toute manipulation des données des spectres de masse après leur acquisition (par exemple, élimination du bruit de fond). L'affichage ou l'impression des données doit contenir une description du type de processus réalisé, et les données originales ne doivent pas être altérées.

Note: Le CG/SM/SD peut comprendre d'autres dispositifs donnant, par exemple:

- la possibilité de générer de petites collections de spectres de masse (environ 50 spectres),
- la possibilité d'utiliser ces petites collections avec un processus de recherche de fichiers [12],

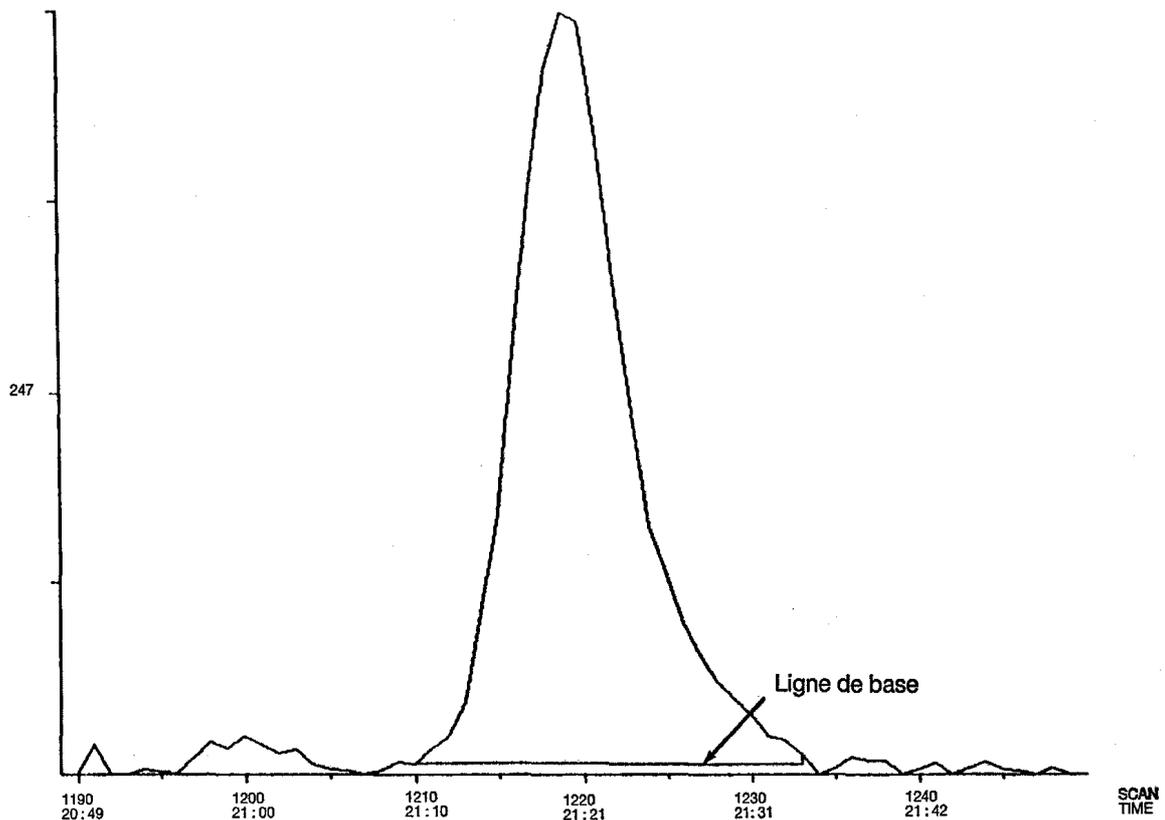


Figure 4. Intégration de  $m/z = 247$

- la possibilité d'optimiser la recherche de fichiers dans les limites d'un temps de rétention donné,
- la possibilité d'accomplir des analyses quantitatives automatiques en utilisant des teneurs spécifiques intégrées avec une référence unique qui peut être soit interne, soit externe,
- la possibilité d'accomplir des analyses quantitatives automatiques en utilisant des teneurs ioniques spécifiques intégrées et une analyse de régression avec plusieurs références internes ou externes,
- la disponibilité de données de référence compilées sur disque dur [13].

## 6.10 Marquage

Un ensemble chromatographe/spectromètre doit porter, sur tous les éléments majeurs et de manière visible, les informations suivantes:

- nom du constructeur,
- modèle de l'instrument et numéro de série,
- exigences concernant l'alimentation électrique (tension, fréquence et intensité).

## 7. Instructions pratiques

- 7.1. Un ensemble chromatographe/spectromètre utilise en fonctionnement normal des tensions et courants élevés, un vide poussé, des gaz sous pression et des températures élevées. Des étiquettes d'avertissement doivent être placées de manière visible sur l'instrument afin d'avertir l'utilisateur des risques potentiels. Ces étiquettes doivent respecter les réglementations nationales de sécurité.
- 7.2. Une aération adaptée doit exister contre les émanations dangereuses ou toxiques pouvant provenir du chromatographe et du spectromètre, y compris, les vapeurs émanant des réactifs, des gaz porteurs et de la pompe à vide.
- 7.3. Les constructeurs d'ensembles chromatographe/spectromètre doivent fournir un manuel qui décrit le fonctionnement et l'entretien de routine. Un manuel plus complet pour l'entretien et la réparation doit être disponible sur demande.
- 7.4. Avant l'installation d'un ensemble chromatographe/spectromètre, tous les facteurs d'environnement doivent être pris en considération. Les constructeurs doivent fournir les spécifications relatives à la consommation électrique, y compris les variations maximales pour la tension d'alimentation et la fréquence. Les spécifications doivent également inclure les conditions normales de fonctionnement pour la température ambiante, l'humidité relative, la pureté de l'air, les vibrations et les exigences relatives à la dissipation de chaleur.

Note: Des conseils pour les essais sous facteurs d'influence sont indiqués dans le Document International OIML D11 "Exigences générales pour les instruments de mesure électroniques".

## 8. Contrôles métrologiques

### 8.1. Considérations générales

- 8.1.1. Un ensemble chromatographe/spectromètre est un instrument complexe qui comprend un certain nombre d'éléments importants. Certains éléments utilisés dépendent de la méthode reconnue comme appropriée pour l'analyse d'un échantillon spécifique par l'organe national responsable du contrôle de la pollution. En conséquence, les contrôles traditionnels de métrologie légale, qui comprennent l'essai et l'approbation de modèle et les vérifications primitives et ultérieures, peuvent ne pas s'appliquer à ces instruments. Cependant le contrôle national devrait inclure au moins les procédures de contrôle de qualité spécifiées au point 8.2 comme moyen d'assurer l'intégrité métrologique des ensembles chromatographe/spectromètre.
- 8.1.2. Des procédures de contrôle de qualité pour les méthodes particulières d'analyse devraient également être établies par les organismes nationaux responsables. Ces procédures peuvent inclure la manière de s'assurer du bien-fondé des mesurages faits par les laboratoires utilisateurs, par une accréditation de ces laboratoires utilisateurs et par un contrôle de leurs aptitudes au moyen d'intercomparaisons.

### 8.2. Procédure de contrôle de qualité

- 8.2.1. A son installation, un ensemble chromatographe/spectromètre doit subir un essai initial avec un composant d'essai fourni par le constructeur. Les résultats de cet essai doivent être conformes aux spécifications du constructeur.
- 8.2.2. Un essai de l'ensemble chromatographe/spectromètre dans sa totalité doit être effectué en utilisant des matériaux de référence ou des échantillons préparés spécialement à cet effet et qui sont appropriés vis-à-vis de la méthode d'analyse. Des vérifications de l'étalonnage doivent être effectuées au moins une fois par jour ou une fois pendant chaque période de travail.

L'Annexe A.3 décrit une procédure d'essai pour un étalonnage de routine d'un ensemble chromatographe/spectromètre. L'Annexe A.4 décrit une procédure d'essai pour établir la répétabilité de l'instrument [15, 16]. Des matériaux de référence appropriés sont disponibles comme indiqué dans les références [17] et [18].

8.2.3. Les procédures de contrôle de qualité publiées par l'organe national responsable devraient spécifier les essais de performance des instruments et les procédures d'étalonnage qui s'appliquent aux méthodes d'analyse pour des polluants spécifiques. Les intervalles de temps entre essais ou étalonnages doivent également être spécifiés si approprié.

8.2.4. Pour chaque ensemble chromatographe/spectromètre, on doit conserver un journal contenant les informations suivantes, par ordre chronologique:

- résultat des essais et des étalonnages, initiaux et ultérieurs de routine,
- identification, pour chaque analyse réalisée, de l'opérateur, de l'échantillon, du gaz porteur, des colonnes du chromatographe, de la température du four de colonne du chromatographe, de la source d'ionisation (énergie du faisceau d'électrons ou gaz réactif), du mode de balayage du spectromètre et du système de données et des données de référence utilisées,
- description des défauts de fonctionnement et des remèdes apportés,
- étendue des opérations de maintenance et/ou de réparation.

## REFERENCES

- [1] IUPAC *Compendium of Analytical Nomenclature*, Pergamon Press, Oxford (1975).
- [2] ASTM E335-77, Practice for "Gas Chromatography Terms and Relationships", Annual Book of ASTM Standards, Volume 14.01, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1985.
- [3] Grob, R.L., Ed., *Chromatographic Analysis of the Environment*, 2nd Ed., Dekker Inc., New York-Basel (1983).
- [4] McFadden, W.H., *Techniques of Combined Gas Chromatography/Mass Spectrometry: Application in Organic Analysis*, John Wiley and Sons, New York-London-Sydney-Toronto, 1973.
- [5] ASTM E260-73, Practice for "General Chromatography Procedures", Annual Book of ASTM Standards, Volume 14.01, ASTM, Philadelphia, 1985.
- [6] Grob, R.L. and Kaiser, M.A., *Environmental Problem Solving Using Gas and Liquid Chromatography*, Journal of Chromatography Library, Vol. 21, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam-Oxford-New York (1982).
- [7] Department of the Environment/National Water Council, Standing Committee of Analysts, *Gas Chromatography - An essay Review* 1982, Her Majesty's Stationery Office, London.
- [8] ASTM D3871-84, Test Method for "Purgable Organic Compounds in Water Using Headspace Sampling", Annual Book of ASTM Standards, Volume 11.2, ASTM, Philadelphia, 1985.
- [9] Lee, M.L., Yang, F.J. and Bartle, K.D., *Open Tubular Column Gas Chromatography: Theory and Practice*, John Wiley and Sons, New York (1984).
- [10] McLafferty, F.W., *Interpretation of Mass Spectra*, 3rd Edition, W. Benjamin Inc., Reading (1980).
- [11] Goodman, S.I. and Markey, S.P., *Diagnosis of Organic Acidemias By Gas Chromatography/Mass Spectrometry*, Laboratory and Research Methods in Biology and Medicine, Vol. 6, Alan R. Liss, Inc., New York (1981).
- [12] Stonlag, E., et al, *Registry of Mass Spectral Data*, John Wiley and Sons, New York, (1974).
- [13] Heller, S.R. and Milne, G.W.A. Eds., *EPA/NIH Mass Spectral Data Base*, Vol. 1-4 and Indices, National Standard Reference Data Service, U.S. National Bureau of Standards, 63, 1978. U.S. Government Printing Office No. 003-003-01987-9.
- [14] *Eight Peak Index of Mass Spectra*, 3rd Edition, Royal Society of Chemistry, 1983.
- [15] Eichelberger, J.W., Harris, L.E., and Budde, W.L., *Reference Compound to Calibrate Ion Abundance Measurements in Gas Chromatography - Mass Spectrometry Systems*, Analytical Chemistry 47, 45 (1975).
- [16] Budde, W.L. and Eichelberger, J.W., *Performance Tests for the Evaluation of Computerized Gas Chromatography/Mass Spectrometry Equipment and Laboratories*, EPA Report No. EPA-600-4-80-025, May 1980.
- [17] International Organization for Standardization, *ISO Directory of Certified Reference Materials*, Geneva, Switzerland.
- [18] United States National Bureau of Standards, *NBS Standard Reference Materials Catalogue*, NBS Special Publication 260, Gaithersburg, MD 20899, USA.

## ANNEXE A.1

### REFERENCES A DES METHODES D'ANALYSE

- A.1.1. Pellizzari, E.P. et al, "Master Analytical Scheme for Organic Compounds in Water", EPA Report No. 600/4-84-0/01 (January 1985).
- A.1.2. Budde, W.L. and Eichelberger, J.W. Editors, *United States Environmental Protection Agency Manual for Organic Analysis Using GC/MS*.
- A.1.3. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA-AWWA-WPCF, American Public Health Association, Washington, D.C., USA, 16th Edition (Revised every three years).
- A.1.4. United States Environmental Protection Agency "Guidelines Establishing Test Procedures for the Analysis of Pollutants Under the Clean Water Act; Final Rule and Interim Final Rule and Proposed Rule", *40 CFR Part 136*, Federal Register 49, No. 209, Friday, October 26, 1984.
- A.1.5. United Kingdom Health and Safety Executive (HSE) *Methods for the Determination of Hazardous Substances*, St. Hugh's House, Stanley Precinct, Bootle L20 3QZ, England.

## ANNEXE A.2

### COMPOSES-TYPES GENERAUX DE POLLUANTS DE L'EAU

#### A.2.1. Acides forts

- Phosphorique/phosphonique (Benzène phosphonique)
- Sulfurique/sulfate (Ethyle hydrogène sulfate)
- Sulfonique (Benzène sulfonique)
- Phénols groupe I (Dinitrophénol)
- Carboxylique (oléique)
- Savons et détergents

#### A.2.2. Azote quadrivalent et composés phosphoniques (Chlorure de tétraméthylammonium)

#### A.2.3. Acides aminés (glycine, etc.)

#### A.2.4. Alcools solubles dans l'eau

- Carbohydrates (glucose, etc.)
- Alcools du groupe I (Ethanol)

#### A.2.5. Composés organométalliques

#### A.2.6. Composés azotés basiques

- Alkyl/Amines aromatiques 1°, 2°, 3° (Cyclohexyle aminé)
- Aromatiques hétérocycliques (Quinoline)

#### A.2.7. Acides faibles

- Phénols du groupe II (o-cresol)
- Imides (Phthalimide)
- Enols

#### A.2.8. Alcools non solubles dans l'eau ( $\alpha$ -Terpineol)

#### A.2.9. Composés neutres polaires

- Aldéhydes (Benzaldéhyde)
- Cétones/Thiones (Acétophénone)
- Phosphates [Tris(2-chloroéthyle)-Phosphate]
- Phosphinates
- Phosphonites
- Sulfones (Diphényl Sulfone)
- Sulfoxides (Diméthylsulfoxyde)
- Sultones (Propane Sultone)

#### A.2.10. Composés neutres non-polaires

- Esters, Ethers
- Phosphites, Phosphines, Phosphinates (Triphénylphosphite)
- Sulfides (Méthyle n-Butyle Sulfide)
- Composés azotés non basiques: Nitriles, Amides, Isocyanates, Nitro, etc.
- Composés aliphatiques et aromatiques
- Hydrocarbures aromatiques polynucléaires

#### A.2.11. Mélanges complètement inconnus

Note: Les composés entre parenthèses sont des exemples spécifiques de la classe concernée. Cette information provient de la référence A.1.1 de l'Annexe A.1. Certains de ces composés peuvent ne pas permettre l'analyse directe par chromatographe et spectromètre de masse mais nécessiter une transformation à d'autres composés dérivés avant l'analyse.

## ANNEXE A.3

### PROCEDURE D'ESSAI POUR L'ETALONNAGE DE ROUTINE D'UN ENSEMBLE CHROMATOGRAPHE-SPECTROMETRE

#### A.3.1. Essai avec du décafluorotriphénylphosphine (DFTPP)

A3.1.1. But: cet essai permet de vérifier que l'ensemble chromatographe-spectromètre produit, par ionisation par choc d'électrons, des spectres dont l'interprétation peut se faire par recherche dans des bases de données. [11 à 14]

A.3.1.2. Exécution: injecter sans partage, dans une colonne capillaire, 30 ng de DFTPP et balayer de  $m/z = 40$  à 500 u à la vitesse d'un balayage complet par seconde.

A.3.1.3. Résultats: les spectres obtenus doivent correspondre aux critères pour ions représentatifs, comme indiqué dans le Tableau 1. [15, 16]

TABLEAU 1

Ions représentatifs du DFTPP et abondance relative exigée

<i>Masse</i>	<i>Abondance relative exigée</i>
51	30-60 % du pic de référence
68	moins de 2 % de la masse 69
70	moins de 2 % de la masse 69
127	40-60 % du pic de référence
197	moins de 1 % du pic de référence
198	pic de référence, 100 % d'abondance relative
199	5-9 % du pic de référence
275	10-30 % du pic de référence
365	au moins 1 % du pic de référence
441	présence, mais moins que pour la masse 443
442	plus que 40 % du pic de référence
443	17-23 % de la masse 442

#### A.3.2. Essai de constance

A.3.2.1. But: cet essai permet d'évaluer la constance des caractéristiques du système.

A.3.2.2. Exécution: répéter les conditions du point A.3.1.2 après 20-28 heures sans réajustage par rapport aux conditions précédentes.

A.3.2.3. Résultat: l'ensemble chromatographe-spectromètre doit satisfaire aux critères du Tableau 1.

### A.3.3. Essai secondaire utilisant du p-bromofluorobenzène

A.3.3.1. But: si le DFTPP n'est pas élue par les colonnes du chromatographe, on peut utiliser du p-bromofluorobenzène pour vérifier le spectre.

A.3.3.2. Exécution: on suit la même procédure que celle du point A.3.1.2.

A.3.3.3. Résultats: les spectres obtenus doivent satisfaire aux critères du Tableau 2 en ce qui concerne l'abondance des ions représentatifs.

TABLEAU 2

Ions représentatifs du p-bromofluorobenzène  
et abondance relative exigée

Masse	Abondance relative exigée
50	20- 40 % du pic de référence
75	50-70 % du pic de référence
95	pic de référence 100 %
96	5-9 % du pic de référence
173	moins de 1 % du pic de référence
174	plus de 50 % du pic de référence
175	5-9 % de la masse 174
176	plus de 50 % du pic de référence
177	5-9 % de la masse 176

## ANNEXE A.4

### PROCEDURE D'ESSAI DE LA REPETABILITE

#### A.4.1. Introduction

A.4.1.1. Le but de cet essai est de déterminer la répétabilité de l'ensemble complet chromatographe, spectromètre et système de traitement de données, lorsque cet ensemble est utilisé d'une façon continue pour des mesures répétées de spectres. Cet essai porte sur l'ensemble des éléments importants depuis le remplissage du dispositif d'injection jusqu'à l'intégration du pic d'un ion particulier, nécessaire pour la quantification.

A.4.1.2. Cet essai doit être exécuté dans la même journée et par la même personne.

A.4.1.3. L'essai simule les étapes de l'analyse des échantillons ci-après. On utilise par exemple des dispositifs d'injection manuelle ou automatique selon les besoins.

A.4.1.4. Toutes les procédures et tests doivent être soigneusement notés.

A.4.1.5. Les résultats d'essai ne doivent pas dépasser les limites d'erreur fixées au préalable. Dans le cas contraire, l'instrument ne doit pas être utilisé pour l'analyse d'échantillons de composition inconnue.

#### A.4.2. Exécution de l'essai

A.4.2.1. Choisir un groupe de sept composés, ou plus, pour constituer l'échantillon d'essai de référence. Le Tableau 3 donne une liste recommandée de ces composés. La concentration de chaque composé dans la solution de référence doit être de 20 µg par millilitre. Cette solution doit inclure un hydrocarbure chloré qui peut se décomposer au contact d'une surface métallique chaude et un hydrocarbure polycyclique aromatique de masse moléculaire supérieure à 200.

TABLEAU 3

Composés appropriés pour constituer une solution de référence  
pour déterminer la répétabilité

Composé	Masse d'intégration	Type de pic (*)
1,3-Dichlorobenzène	146	N
Naphthalène	128	N
1,2,4-Trichlorobenzène	180	N
n-Octadécane	254	N
Diméthyle Phthalate	163	N
Di-n-Butyl Phthalate	149	N
N-Nitrosodiphénylamine	169	N
Hexachlorobenzène	284	N
Pyrène	202	N
Chrysène	228	B
Benzopyrène	252	B

Note: (\*) B désigne des pics ayant à mi-hauteur une largeur de plus de 45 secondes et N des pics ayant à mi-hauteur une largeur de moins de 45 secondes, dans le cas de colonnes remplies.

A.4.2.2. Choisir une colonne appropriée.

A.4.2.3. Préparer l'ensemble pour les données d'acquisition suivantes:

- étendue de masse:  $m/z = 35$  à  $350$  u,
- temps de balayage: environ 2 à 6 secondes pour colonnes remplies et 0,5 à 2 secondes pour colonnes capillaires,
- énergie de la source d'ionisation électronique: 70 eV,
- tension du multiplicateur d'électrons: ne pas dépasser celle indiquée par le constructeur compte tenu de son état et âge.

A.4.2.4. Injecter avec une seringue (ou un injecteur automatique) deux microlitres (40 ng de chaque composé) de l'échantillon et enregistrer les données jusqu'à ce que tous les composés aient été élues de la colonne. Répéter l'opération et enregistrer les données pour un minimum de quatre injections.

A.4.3. Evaluation des données

A.4.3.1. Tracer la courbe du courant ionique total et calculer les aires des pics pour la masse quantifiée spécifiée soit en unités arbitraires, soit comme quotients d'aires de pics pour tous les composés.

A.4.3.2. Calculer l'écart-type de l'aire du pic caractérisant chaque composé de l'échantillon en utilisant l'équation suivante:

$$s = \sqrt{\frac{n \sum_{i=1}^n (A_i)^2 - \left( \sum_{i=1}^n A_i \right)^2}{n (n-1)}}$$

où  $s$  = écart-type expérimental

$n$  = nombre de mesurages pour chaque composé

$A$  = aire de pic représentant la masse d'ion quantifiée

A.4.4. Les performances de l'instrument sont acceptables lorsque l'écart-type de chaque pic caractéristique dans chaque spectre de la solution de référence ne dépasse pas  $\pm 10$  %.

## Sommaire

<i>Avant-propos</i> .....	2
1. Objet .....	3
2. Application .....	4
3. Terminologie .....	4
4. Description de l'instrument .....	5
5. Exigences métrologiques .....	10
6. Exigences techniques .....	11
7. Instructions pratiques .....	14
8. Contrôles métrologiques .....	14
Références .....	16
Annexe A.1 Références à des méthodes d'analyse .....	17
Annexe A.2 Composés-types généraux de polluants de l'eau .....	18
Annexe A.3 Procédure d'essai pour l'étalonnage de routine d'un ensemble chromatographe-spectromètre .....	19
Annexe A.4 Procédure d'essai de la répétabilité .....	21