

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC**

61619

Première édition
First edition
1997-04

Isolants liquides –

**Contamination par les polychlorobiphényles (PCB) –
Méthode de détermination par chromatographie
en phase gazeuse sur colonne capillaire**

Insulating liquids –

**Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) –
Method of determination by capillary column gas
chromatography**



Numéro de référence
Reference number
CEI/IEC 61619: 1997

Validité de la présente publication

Le contenu technique des publications de la CEI est constamment revu par la CEI afin qu'il reflète l'état actuel de la technique.

Des renseignements relatifs à la date de reconfirmation de la publication sont disponibles auprès du Bureau Central de la CEI.

Les renseignements relatifs à ces révisions, à l'établissement des éditions révisées et aux amendements peuvent être obtenus auprès des Comités nationaux de la CEI et dans les documents ci-dessous:

- **Bulletin de la CEI**
- **Annuaire de la CEI**
Publié annuellement
- **Catalogue des publications de la CEI**
Publié annuellement et mis à jour régulièrement

Terminologie

En ce qui concerne la terminologie générale, le lecteur se reportera à la CEI 50: *Vocabulaire Electrotechnique International* (VEI), qui se présente sous forme de chapitres séparés traitant chacun d'un sujet défini. Des détails complets sur le VEI peuvent être obtenus sur demande. Voir également le dictionnaire multilingue de la CEI.

Les termes et définitions figurant dans la présente publication ont été soit tirés du VEI, soit spécifiquement approuvés aux fins de cette publication.

Symboles graphiques et littéraux

Pour les symboles graphiques, les symboles littéraux et les signes d'usage général approuvés par la CEI, le lecteur consultera:

- la CEI 27: *Symboles littéraux à utiliser en électro-technique;*
- la CEI 417: *Symboles graphiques utilisables sur le matériel. Index, relevé et compilation des feuilles individuelles;*
- la CEI 617: *Symboles graphiques pour schémas;*

et pour les appareils électromédicaux,

- la CEI 878: *Symboles graphiques pour équipements électriques en pratique médicale.*

Les symboles et signes contenus dans la présente publication ont été soit tirés de la CEI 27, de la CEI 417, de la CEI 617 et/ou de la CEI 878, soit spécifiquement approuvés aux fins de cette publication.

Publications de la CEI établies par le même comité d'études

L'attention du lecteur est attirée sur les listes figurant à la fin de cette publication, qui énumèrent les publications de la CEI préparées par le comité d'études qui a établi la présente publication.

Validity of this publication

The technical content of IEC publications is kept under constant review by the IEC, thus ensuring that the content reflects current technology.

Information relating to the date of the reconfirmation of the publication is available from the IEC Central Office.

Information on the revision work, the issue of revised editions and amendments may be obtained from IEC National Committees and from the following IEC sources:

- **IEC Bulletin**
- **IEC Yearbook**
Published yearly
- **Catalogue of IEC publications**
Published yearly with regular updates

Terminology

For general terminology, readers are referred to IEC 50: *International Electrotechnical Vocabulary* (IEV), which is issued in the form of separate chapters each dealing with a specific field. Full details of the IEV will be supplied on request. See also the IEC Multilingual Dictionary.

The terms and definitions contained in the present publication have either been taken from the IEV or have been specifically approved for the purpose of this publication.

Graphical and letter symbols

For graphical symbols, and letter symbols and signs approved by the IEC for general use, readers are referred to publications:

- IEC 27: *Letter symbols to be used in electrical technology;*
- IEC 417: *Graphical symbols for use on equipment. Index, survey and compilation of the single sheets;*
- IEC 617: *Graphical symbols for diagrams;*

and for medical electrical equipment,

- IEC 878: *Graphical symbols for electromedical equipment in medical practice.*

The symbols and signs contained in the present publication have either been taken from IEC 27, IEC 417, IEC 617 and/or IEC 878, or have been specifically approved for the purpose of this publication.

IEC publications prepared by the same technical committee

The attention of readers is drawn to the end pages of this publication which list the IEC publications issued by the technical committee which has prepared the present publication.

**NORME
INTERNATIONALE
INTERNATIONAL
STANDARD**

**CEI
IEC**

61619

Première édition
First edition
1997-04

Isolants liquides –

**Contamination par les polychlorobiphényles (PCB) –
Méthode de détermination par chromatographie
en phase gazeuse sur colonne capillaire**

Insulating liquids –

**Contamination by polychlorinated biphenyls (PCBs) –
Method of determination by capillary column gas
chromatography**

© IEC 1997 Droits de reproduction réservés — Copyright - all rights reserved

Aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'éditeur.

No part of this publication may be reproduced or utilized in any form or by any means, electronic or mechanical, including photocopying and microfilm, without permission in writing from the publisher

International Electrotechnical Commission
Telefax: +41 22 919 0300

3, rue de Varembé Geneva, Switzerland
e-mail: inmail@iec.ch IEC web site: <http://www.iec.ch>



Commission Electrotechnique Internationale
International Electrotechnical Commission
Международная Электротехническая Комиссия

CODE PRIX
PRICE CODE

V

*Pour prix, voir catalogue en vigueur
For price, see current catalogue*

SOMMAIRE

	Pages
AVANT-PROPOS	4
Articles	
1 Domaine d'application et objet	6
2 Référence normative	6
3 Définitions	6
4 Principe	8
5 Réactifs et matériels auxiliaires	8
6 Appareillage	12
7 Echantillon	16
8 Conditions opératoires du chromatographe	16
9 Système de traitement des données	18
10 Contrôle du fonctionnement instrumental	20
11 Procédure	24
12 Rapport d'essai	34
13 Limite de détection	34
14 Fidélité	36
Annexes	
A Mélange d'essai	38
B Informations générales	52
C Bibliographie	62

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 61619:1997

CONTENTS

	Page
FOREWORD	5
Clause	
1 Scope and object.....	7
2 Normative reference	7
3 Definitions	7
4 Principle	9
5 Reagents and auxiliary materials	9
6 Apparatus	13
7 Sample	17
8 Chromatograph operating conditions	17
9 Data-processing system	19
10 Checks of instrumental performance.....	21
11 Procedure	25
12 Test report	35
13 Detection limit	35
14 Precision	37
Annexes	
A Test mixtures	39
B General informations	53
C Bibliography	62

COMMISSION ÉLECTROTECHNIQUE INTERNATIONALE

ISOLANTS LIQUIDES – CONTAMINATION PAR LES POLYCHLOROBIPHÉNYLES (PCB) – MÉTHODE DE DÉTERMINATION PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE SUR COLONNE CAPILLAIRE

AVANT-PROPOS

- 1) La CEI (Commission Electrotechnique Internationale) est une organisation mondiale de normalisation composée de l'ensemble des comités électrotechniques nationaux (Comités nationaux de la CEI). La CEI a pour objet de favoriser la coopération internationale pour toutes les questions de normalisation dans les domaines de l'électricité et de l'électronique. A cet effet, la CEI, entre autres activités, publie des Normes internationales. Leur élaboration est confiée à des comités d'études, aux travaux desquels tout Comité national intéressé par le sujet traité peut participer. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec la CEI, participent également aux travaux. La CEI collabore étroitement avec l'Organisation Internationale de Normalisation (ISO), selon des conditions fixées par accord entre les deux organisations.
- 2) Les décisions ou accords officiels de la CEI concernant les questions techniques représentent, dans la mesure du possible un accord international sur les sujets étudiés, étant donné que les Comités nationaux intéressés sont représentés dans chaque comité d'études.
- 3) Les documents produits se présentent sous la forme de recommandations internationales. Ils sont publiés comme normes, rapports techniques ou guides et agréés comme tels par les Comités nationaux.
- 4) Dans le but d'encourager l'unification internationale, les Comités nationaux de la CEI s'engagent à appliquer de façon transparente, dans toute la mesure possible, les Normes internationales de la CEI dans leurs normes nationales et régionales. Toute divergence entre la norme de la CEI et la norme nationale ou régionale correspondante doit être indiquée en termes clairs dans cette dernière.
- 5) La CEI n'a fixé aucune procédure concernant le marquage comme indication d'approbation et sa responsabilité n'est pas engagée quand un matériel est déclaré conforme à l'une de ses normes.
- 6) L'attention est attirée sur le fait que certains des éléments de la présente Norme internationale peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. La CEI ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et de ne pas avoir signalé leur existence.

La Norme internationale CEI 61619 a été établie par le comité d'études 10 de la CEI: Fluides pour applications électrotechniques.

Le texte de cette norme est issu des documents suivants:

FDIS	Rapport de vote
10/379/FDIS	10/408/RVD

Le rapport de vote indiqué dans le tableau ci-dessus donne toute information sur le vote ayant abouti à l'approbation de cette norme.

L'annexe A fait partie intégrante de cette norme.

Les annexes B et C sont données uniquement à titre d'information.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION

**INSULATING LIQUIDS –
CONTAMINATION BY POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) –
METHOD OF DETERMINATION BY
CAPILLARY COLUMN GAS CHROMATOGRAPHY**

FOREWORD

- 1) The IEC (International Electrotechnical Commission) is a worldwide organization for standardization comprising all national electrotechnical committees (IEC National Committees). The object of the IEC is to promote international co-operation on all questions concerning standardization in the electrical and electronic fields. To this end and in addition to other activities, the IEC publishes International Standards. Their preparation is entrusted to technical committees; any IEC National Committee interested in the subject dealt with may participate in this preparatory work. International, governmental and non-governmental organizations liaising with the IEC also participate in this preparation. The IEC collaborates closely with the International Organization for Standardization (ISO) in accordance with conditions determined by agreement between the two organizations.
- 2) The formal decisions or agreements of the IEC on technical matters express, as nearly as possible, an international consensus of opinion on the relevant subjects since each technical committee has representation from all interested National Committees.
- 3) The documents produced have the form of recommendations for international use and are published in the form of standards, technical reports or guides and they are accepted by the National Committees in that sense.
- 4) In order to promote international unification, IEC National Committees undertake to apply IEC International Standards transparently to the maximum extent possible in their national and regional standards. Any divergence between the IEC Standard and the corresponding national or regional standard shall be clearly indicated in the latter.
- 5) The IEC provides no marking procedure to indicate its approval and cannot be rendered responsible for any equipment declared to be in conformity with one of its standards.
- 6) Attention is drawn to the possibility that some of the elements of this International Standard may be the subject of patent rights. The IEC shall not be held responsible for identifying any or all such patent rights.

International Standard IEC 61619 has been prepared by technical committee 10: Fluids for electrotechnical applications.

The text of this standard is based on the following documents:

FDIS	Report on voting
10/379/FDIS	10/408/RVD

Full information on the voting for the approval of this standard can be found in the report on voting indicated in the above table.

Annex A forms an integral part of this standard.

Annexes B and C are for information only.

ISOLANTS LIQUIDES – CONTAMINATION PAR LES POLYCHLOROBIPHÉNYLES (PCB) – MÉTHODE DE DÉTERMINATION PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE SUR COLONNE CAPILLAIRE

1 Domaine d'application et objet

La présente Norme internationale spécifie une méthode de détermination de la concentration des polychlorobiphényles (PCB) dans les liquides isolants non halogénés, par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire à haute résolution utilisant un détecteur à capture d'électrons (ECD).

La méthode donne la teneur totale en PCB et est particulièrement utile quand une analyse détaillée des congénères des PCB est nécessaire. D'autres méthodes telle que la CEI 60997 peuvent être utilisées lorsqu'une analyse moins détaillée est acceptable.

La méthode est applicable aux liquides isolants neufs, régénérés (y compris les produits déchlorés et traités chimiquement et/ou physiquement), ou en service contaminés par des PCB.

2 Référence normative

Le document normatif suivant contient des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, l'édition indiquée était en vigueur. Tout document normatif est sujet à révision et les parties prenantes aux accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer l'édition la plus récente du document normatif indiqué ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

CEI 60475: 1974, *Méthode d'échantillonnage des diélectriques liquides*

3 Définitions

Pour les besoins de la présente Norme internationale, les définitions suivantes s'appliquent:

3.1 Polychlorobiphényles (PCB)

Biphényle substitué par un à dix atomes de chlore.

NOTE – Pour les besoins légaux, les congénères avec un, deux ou dix atomes de chlore peuvent être exclus de cette définition.

3.2 Congénère

Tous les dérivés chlorés du biphényle, quel que soit le nombre d'atomes de chlore, sont nommés congénères.

NOTE – Il y a 209 congénères de PCB possibles. Ceux-ci sont répertoriés dans le tableau B.1. Les numéros des congénères (UICPA)* sont destinés à faciliter leur identification; ils ne représentent pas l'ordre d'élution chromatographique.

* Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée

INSULATING LIQUIDS – CONTAMINATION BY POLYCHLORINATED BIPHENYLS (PCBs) – METHOD OF DETERMINATION BY CAPILLARY COLUMN GAS CHROMATOGRAPHY

1 Scope and object

This International Standard specifies a method for the determination of polychlorinated biphenyl (PCB) concentration in non-halogenated insulating liquids by high-resolution capillary column gas chromatography using an electron capture detector (ECD).

The method gives the total PCB content and is especially useful when a detailed analysis of PCB congeners is necessary. Other methods, such as IEC 60997, may be used when a less detailed analysis is acceptable.

The method is applicable to unused, reclaimed (including dechlorinated and chemically and/or physically treated), or used insulating liquids contaminated by PCBs.

2 Normative reference

The following normative document contains provisions which, through reference in this text, constitute provisions of this normative document. At the time of publication, the edition indicated was valid. All normative documents are subject to revision, and parties to agreements based on this International Standard are encouraged to investigate the possibility of applying the most recent editions of the normative document indicated below. Members of IEC and ISO maintain registers of current valid International Standards.

IEC 60475: 1974, *Method of sampling liquid dielectrics*

3 Definitions

For the purposes of the International Standard, the following definitions apply:

3.1 Polychlorinated biphenyl (PCB)

A biphenyl substituted by one to ten chlorine atoms.

NOTE – For legal purposes, congeners with one, two or ten chlorine atoms may be excluded from this definition.

3.2 Congener

All the chlorine derivatives of biphenyl, irrespective of the number of chlorine atoms, are termed congeners.

NOTE – There are 209 possible PCB congeners. These are listed in table B.1. The congener numbers (IUPAC)* are for easy identification; they do not represent the order of chromatographic elution.

* International Union of Pure and Applied Chemistry.

4 Principe

Les congénères de PCB sont déterminés par chromatographie en phase gazeuse à température programmée. Le chromatographe utilise une colonne capillaire à haute résolution pour séparer les PCB en un seul ou en petits groupes de congénères coéluants.

La sensibilité du détecteur à capture d'électrons (ECD) peut être réduite par la présence d'huile minérale. Dans cette méthode, l'échantillon est dilué 100 fois pour minimiser cet effet.

Une procédure de traitement des échantillons (nettoyage) est utilisée pour éliminer la plupart des impuretés susceptibles d'interférer avec la détermination.

Des composés de référence sont inclus pour permettre le calcul des temps de rétention relatifs expérimentaux (ERRT) qui sont comparés à un fichier de données des ERRT des pics pour identifier les congénères seuls ou en groupes non résolus. Un étalon interne est ajouté pour la quantification.

Les facteurs de réponse relatifs (RRF), extraits des fichiers de données (9.1), corrigés par les facteurs de réponse relatifs expérimentaux (ERRF) obtenus à partir des composés de référence, sont appliqués aux pics identifiés pour quantifier les (ou les groupes de) congénères individuels et les valeurs sommées pour obtenir la teneur totale en PCB.

5 Réactifs et matériels auxiliaires

5.1 Réactifs et étalons

Tous les réactifs et matériels utilisés, y compris ceux utilisés pour le nettoyage, doivent être exempts de contamination par les PCB et de composés détectables à l'ECD.

5.1.1 Solvant

Hexane, heptane, cyclohexane ou iso-octane (triméthyl 2,2,4 pentane) de haute pureté, exempts de contamination par les PCB et à faible teneur en composés détectables à l'ECD.

5.1.2 Hexachlorobenzène

Pureté d'au moins 99 %, utilisé pour vérifier la sensibilité du détecteur.

5.1.3 Isolant liquide

Un isolant liquide de même type que la matrice de l'échantillon, contrôlé comme étant exempt de PCB ou d'autres substances pouvant interférer.

5.1.4 Solution du congénère 30 (C30)

Solution à 10 mg/l de solvant (5.1.1) achetée en solution ou préparée à partir du produit pur (pureté: au moins 99 %).

5.1.5 Solution du congénère 209, décachlorobiphényle (DCB)

Solution à 10 mg/l de solvant (5.1.1) achetée en solution ou préparée à partir du produit pur (pureté: au moins 99 %).

4 Principle

The PCB congeners are determined by temperature programmed gas chromatography. The chromatograph uses a high-efficiency capillary column to separate the PCBs into single or small groups of overlapping congeners.

The sensitivity of the electron capture detector (ECD) may be reduced by the presence of mineral oil. In this method the sample is diluted 100 times to reduce this effect to a minimum.

A sample preparation (clean-up) procedure is used to remove most of the impurities likely to interfere with the determination.

Reference compounds are included to enable calculation of experimental relative retention times (ERRTs) which are compared to a data file of peak ERRTs to identify individual or groups of unresolved congeners. An internal standard is added for quantification.

Relative response factors (RRF), taken from the data files (9.1), corrected by experimental relative response factors (ERRFs) obtained from reference compounds, are applied to identified peaks to quantify the individual (or groups of) congeners, and the values summed to give total PCB content.

5 Reagents and auxiliary materials

5.1 Reagents and standards

All reagents and materials, including those for clean-up, shall be free from PCB contamination and compounds responding to the ECD.

5.1.1 Solvent

Hexane, heptane, cyclohexane or isooctane (2,2,4-trimethylpentane), high purity, free from PCB contamination and low in compounds that respond to the ECD.

5.1.2 Hexachlorobenzene

Purity 99 % at least, used for checking detector sensitivity.

5.1.3 Insulating liquid

An insulating liquid, checked to be free from PCBs or other interfering substances, of the same type as is present in the sample.

5.1.4 Congener 30 solution (C 30)

10 mg/l in solvent (5.1.1) purchased in solution or prepared from pure material (purity 99 % at least).

5.1.5 Congener 209 (DCB), decachlorobiphenyl solution

10 mg/l in solvent (5.1.1) purchased in solution or prepared from pure material (purity 99% at least).

5.1.6 *Solution étalon de congénères de PCB sélectionnés*

Mélange étalon certifié dans le solvant (5.1.1) contenant au moins les congénères suivants: 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194 et 209, à une concentration de 10 mg/l chacun (voir B.3).

5.2 *Étalons de PCB commerciaux (voir B.4)*

5.2.1 Solutions d'Aroclors® 1242, 1254 et 1260 dans le solvant (5.1.1)

Concentration requise 50 mg/l ou plus, généralement 1 000 mg/l.

5.2.2 Solutions d'Aroclors® 1242, 1254 et 1260 dans l'huile

Solutions à 50 mg/kg d'Aroclors® 1242, 1254 et 1260 dans de l'isolant liquide neuf, soit sous forme de mélanges commerciaux étalons, soit sous forme de mélanges préparés à partir de produits purs.

5.3 *Gaz pour chromatographie en phase gazeuse*

5.3.1 Gaz vecteur: hélium ou hydrogène de pureté au moins égale à 99,99 %.

5.3.2 Gaz d'appoint: argon/méthane, 95 % / 5 %. En variante, on peut utiliser de l'azote d'une pureté minimale de 99,99 %.

5.4 *Étalon interne/solutions de référence*

NOTE – Il convient de stocker les étalons dans un endroit frais et à l'abri de la lumière.

5.4.1 *Solution étalon interne 2 (IS 2)*

2 mg/l C209 (DCB), 2 mg/l C30.

Prélever avec une pipette (5.8.3) 5 ml de solution de DCB (5.1.5) et 5 ml de solution C30 (5.1.4), les mettre dans une fiole jaugée de 25 ml, puis compléter jusqu'au repère avec le solvant (5.1.1).

5.4.2 *Solution étalon interne 0,5 (IS 0,5)*

0,5 mg/l C209 (DCB), 0,5 mg/l C30.

Procéder comme en 5.4.1 en utilisant une fiole jaugée de 100 ml.

5.5 *Solution de mélange d'essai (pour évaluation du système)*

Peser dans une fiole jaugée de 20 ml, à 0,001 g près, les quantités suivantes de solutions d'isolant liquide (5.2.2): 0,50 g de la solution d'Aroclor® 1260 à 50 mg/kg, 0,50 g de la solution d'Aroclor® 1254 à 50 mg/kg, et 1,00 g de la solution d'Aroclor® 1242 à 50 mg/kg.

Ajouter avec une pipette 1 ml de solution IS 2 (5.4.1) et compléter le volume avec du solvant.

Avant d'être utilisée, il convient que cette solution soit traitée comme défini en 11.1.3.

5.6 *Solution mère étalon de mélange de congénères*

Peser dans une fiole de 20 ml, à 0,001 g près, 2,0 g d'isolant liquide (5.1.3) et ajouter 1 ml de la solution étalon de congénères de PCB (5.1.6). Compléter jusqu'au trait avec le solvant (5.1.1).

5.1.6 Calibration solution of selected PCB congeners

Certified calibration mixture in solvent (5.1.1) containing at least the following PCB congeners at a concentration of 10 mg/l each: 18, 28, 31, 44, 52, 101, 118, 138, 149, 153, 170, 180, 194 and 209 (see B.3).

5.2 Commercial PCB standards (see B.4)

5.2.1 Solutions of Aroclors® 1242, 1254 and 1260 in solvent (5.1.1)

Concentration required 50 mg/l or more, typically 1000 mg/l.

5.2.2 Solutions of Aroclors® 1242, 1254 and 1260 in oil

50 mg/kg solutions of Aroclors® 1242, 1254 and 1260 in unused insulating liquid, either purchased as standardized solutions or prepared from pure material.

5.3 Gas chromatography gases

5.3.1 Carrier gas: helium or hydrogen, purity 99,99 % at least.

5.3.2 Make-up gas: argon/methane, 95 % / 5 %. Alternatively, 99,99 % minimum purity nitrogen can be used.

5.4 Internal standard/reference solutions

NOTE – Standards should be stored in a cool, dark place.

5.4.1 Internal standard solution 2 (IS 2)

2 mg/l C209 (DCB), 2 mg/l C30.

Pipette (5.8.3) 5 ml of DCB solution (5.1.5) and 5 ml C30 solution (5.1.4) into a 25 ml volumetric flask, make up to the mark with solvent (5.1.1).

5.4.2 Internal standard solution 0,5 (IS 0,5)

0,5 mg/l C209 (DCB), 0,5 mg/l C30.

Follow 5.4.1 using a 100 ml volumetric flask.

5.5 Test mixture solution (for system evaluation)

Into a 20 ml volumetric flask: weigh, to the nearest 0,001 g, 0,50 g of 50 mg/kg Aroclor® 1260, plus 0,50 g of 50 mg/kg Aroclor® 1254 plus 1,00 g of 50 mg/kg Aroclor® 1242 solutions in insulating liquid (5.2.2).

Add by pipette 1 ml of IS 2 solution (5.4.1) and make up to volume with solvent.

Prior to use this solution shall be treated as per 11.1.3.

5.6 Calibration – congener mix stock solution

Into a 20 ml volumetric flask: weigh, to the nearest 0,001 g, 2,0 g of insulating liquid (5.1.3) and add 1 ml of the calibration PCB congener mix (5.1.6). Make up to the mark with solvent (5.1.1).

5.7 *Solution étalon de mélange de congénères (pour les facteurs de réponse)*

Soumettre 500 µl de la solution (5.6) à la procédure de nettoyage (11.1.3). La solution finale convient pour la détermination des facteurs de réponse relatifs.

Préparer une nouvelle solution chaque mois.

5.8 *Verrerie*

5.8.1 Fioles jaugées de 100, 50, 25, 10 et 5 ml (tolérance meilleure que $\pm 0,4 \%$)

5.8.2 Seringues et pipettes:

Seringue ou pipette de 500 µl ± 5 µl,

Seringues de précision pour chromatographie en phase gazeuse de 1 µl et 5 µl.

5.8.3 Pipettes volumétriques de 1, 2 et 5 ml, classe A

5.9 *Colonnes et accessoires pour la préparation des échantillons*

5.9.1 Colonnes pour extraction en phase solide, du commerce ou fabriquées au laboratoire:

Colonne de gel de silice de 3 ml, masse d'adsorbant de 500 mg, granulométrie de 40 µm,

Colonne d'acide benzène sulfonique de 3 ml, masse d'adsorbant de 500 mg, granulométrie de 40 µm.

5.9.2 Adaptateur tête de colonne pour assembler les deux colonnes

5.9.3 Collecteur à vide pour colonnes – facultatif

6 **Appareillage**

6.1 *Chromatographe en phase gazeuse*

Chromatographe en phase gazeuse à haute résolution, doté d'une régulation de température de four permettant une bonne reproductibilité et capable, lorsqu'il est utilisé avec la colonne appropriée et dans de bonnes conditions, de séparer le mélange d'essai (5.5) au moins aussi bien que dans la figure A.1 (90 pics observés), et de reproduire les temps de rétention relatifs avec une précision égale ou supérieure à $\pm 0,0015$.

Il convient d'équiper les circuits de gaz (gaz vecteur et gaz d'appoint) d'absorbeurs d'eau et d'oxygène.

L'alimentation en gaz vecteur doit être capable de fonctionner avec une colonne de 50 m à une efficacité maximale, en utilisant comme gaz vecteur He ou H₂, par exemple par régulation de pression en tête de colonne.

La plage de réglage du programmeur de température du four doit permettre d'atteindre la séparation requise.

6.1.1 *Injecteur*

On peut utiliser soit un injecteur du type «on-column» soit un injecteur de type «split/splitless».

5.7 *Congener mix calibration solution (for response factors)*

Submit 500 µl of solution (5.6) to the clean-up (11.1.3). The final solution is suitable for the determination of relative factors.

Prepare a fresh solution monthly.

5.8 *Glassware*

5.8.1 Volumetric flasks 100, 50, 25, 10 and 5 ml (tolerance better than $\pm 0,4\%$)

5.8.2 Syringes and pipettes:

500 µl $\pm$ 5 µl syringe or pipette,

1 µl and 5 µl gas chromatography precision syringes.

5.8.3 Bulb pipettes (volumetric) 1, 2 and 5 ml class A

5.9 *Columns and accessories for sample preparation*

5.9.1 Commercial or self-packed solid-phase extraction columns:

3 ml silica gel column, adsorbent weight 500 mg, particle size 40 µm,

3 ml benzenesulphonic acid column, adsorbent weight 500 mg, particle size 40 µm.

5.9.2 Column adapter, for joining two columns

5.9.3 Vacuum manifold column processor – optional

6 **Apparatus**

6.1 *Gas chromatograph (GC)*

A high-resolution gas chromatograph with accurately reproducible oven temperature control, capable, when used with the appropriate column and conditions, of resolving the test mixture (5.5) at least as well as in figure A.1 (90 peaks observed) and of reproducing relative retention times to within $\pm 0,0015$.

The gas lines (carrier gas and make-up gas) shall be fitted with water vapour and oxygen traps.

The carrier gas supply system shall be capable of running with a 50 m column at maximum efficiency using He or H₂ carrier gas, e.g. adequate column head pressure.

The oven temperature programmer shall have a range that can be set to attain the required resolution.

6.1.1 *Injector*

Either an “on-column” injector or a “split/splitless” injector may be used.

6.1.2 Colonnes

Colonne capillaire en silice fondue, à phase stationnaire de phénylméthyl silicone à 5 % réticulé, ou colonne greffée chimiquement. Les dimensions doivent être les suivantes:

longueur = 50 m à 60 m;
diamètre intérieur = 0,2 mm à 0,35 mm;
épaisseur du film = 0,1 µm à 0,25 µm.

NOTE – Voir en B.2 les types de colonnes convenables et les fabricants.

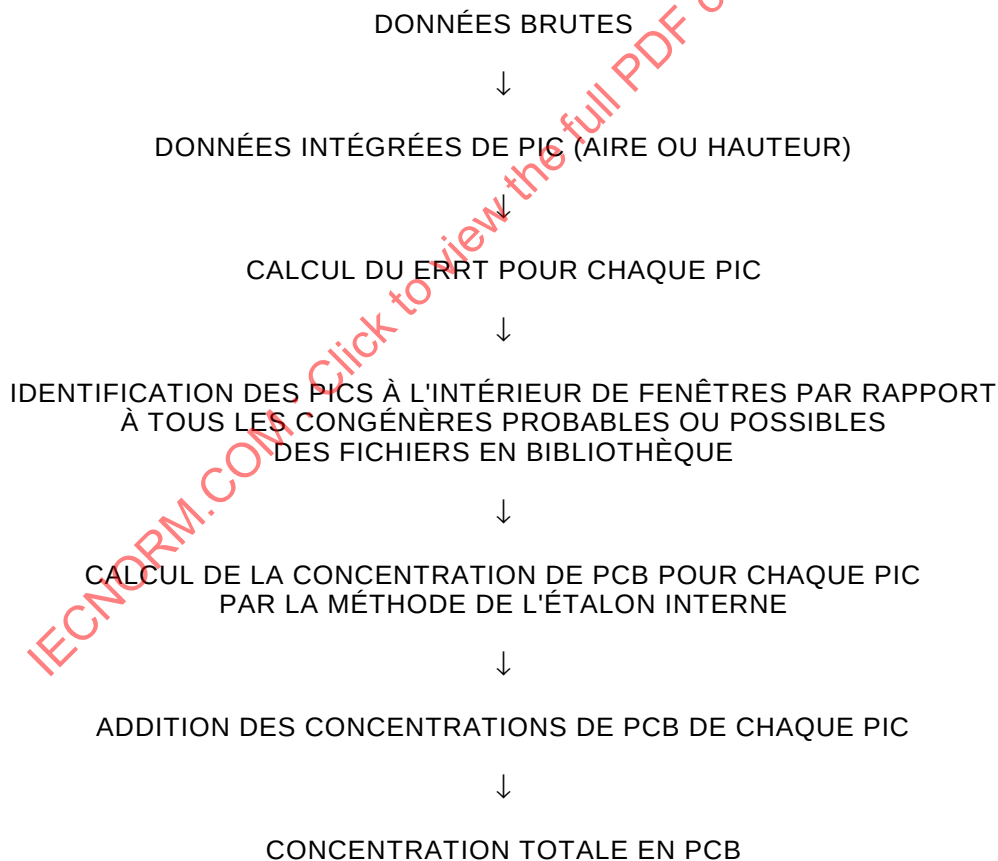
6.1.3 Détecteur

Un détecteur à capture d'électrons (ECD) à haute température au Ni 63 ayant une sensibilité telle que le rapport signal sur bruit de fond soit supérieur à 20 pour un picogramme d'hexachlorobenzène (5.1.2) injecté dans la colonne.

La plage de fonctionnement du détecteur doit être linéaire.

6.2 Système de traitement de données

Tout système informatique de traitement de données peut être utilisé avec un logiciel adapté pouvant être programmé pour traiter les opérations définies ci-après.



6.1.2 Columns

Either a cross-linked 5 % phenyl-methyl silicone, stationary phase coated onto fused silica capillary column or a similar chemically bonded phase column. Their dimensions shall be as follows:

length	= 50 m to 60 m;
internal diameter	= 0,2 mm to 0,35 mm;
film thickness	= 0,1 μm to 0,25 μm .

NOTE – For suitable columns and manufacturers see B.2.

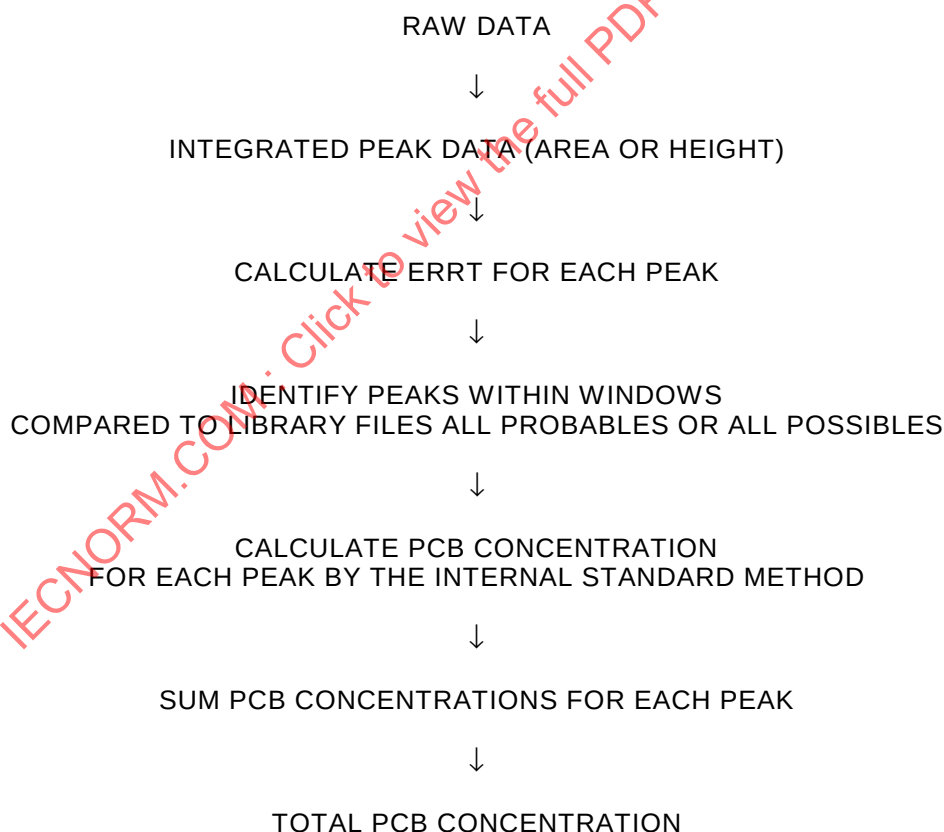
6.1.3 Detector

High-temperature Ni 63 electron capture detector (ECD) with adequate sensitivity to give a signal-to-noise ratio greater than 20 for one picogram of hexachlorobenzene (5.1.2) injected into the column.

The detector shall be operated within its linear range.

6.2 Data-processing system

Any data-processing system may be used with suitable software that can be programmed to process the operations shown below.



7 Echantillon

7.1 Echantillonnage

L'échantillonnage doit être effectué suivant les procédures décrites dans la CEI 60475.

Afin d'éviter la contamination mutuelle des échantillons, il est recommandé de n'utiliser que du matériel auxiliaire (tubes, raccords, bouchons, connexions, etc.) jetable (à usage unique) et exempt de composés susceptibles d'interférer avec les mesures.

7.2 Préparation des échantillons

Seul du matériel en verre ou en métal convient pour la préparation des échantillons et les dosages, à l'exception des bouts de pipette jetables et des colonnes en plastique. Tous les équipements doivent être exempts de PCB et de substances susceptibles d'interférer avec les mesures.

S'il y a une phase aqueuse libre, celle-ci doit être séparée de la phase huileuse avant toute analyse, par exemple par centrifugation. On pourra éliminer l'aspect trouble de l'échantillon lié à la présence d'eau sous forme d'émulsion par ajout progressif de cristaux de sulfate de sodium et par agitation jusqu'à obtenir un aspect clair.

Il convient d'homogénéiser l'échantillon, par exemple par agitation manuelle pendant 3 min. Un bain à ultrasons peut également être utilisé dans ce but.

8 Conditions opératoires du chromatographe

8.1 Généralités

Les conditions opératoires ci-dessous se sont révélées adéquates, mais il convient de les optimiser pour chaque chromatographe en phase gazeuse de telle sorte que les chromatogrammes obtenus soient semblables à celui présenté en annexe A pour les dilutions du mélange d'essai décrit en 5.5. En utilisant de l'hydrogène comme gaz vecteur, une séparation satisfaisante peut être obtenue en 30 à 40 min (figure A.1). Avec l'hélium comme gaz vecteur, la séparation durera plus longtemps, de 55 à 60 min.

8.2 Injecteurs

Régler l'injecteur conformément aux instructions du constructeur. Les réglages types pour cette analyse sont les suivants:

Injecteur de type «split/splitless»

Mode «splitless»: T = 240 °C à 280 °C

Mode «split»: T = 250 °C à 280 °C, rapport de «split» = 5:1 à 50:1

Injecteur de type «on-column»: T = 50 °C à 110 °C selon le solvant utilisé.

8.3 Programme de température du four

Mode d'injection	«Split»	«Splitless»	«On-column»
Temps de maintien de la température initiale	0 à 2 min	1 min	0,5 min
Température initiale	130 °C	50 °C	70 °C
Programme de température	130 °C à 290 °C à 2,5 °C/min	50 °C à 130 °C à 40 °C/min 130 °C à 290 °C à 2,5 °C/min	70 °C à 130 °C à 40 °C/min 130 °C à 290 °C à 2,5 °C/min
Temps de maintien à la température finale	5 min	5 min	5 min
Refroidissement à	130 °C	50 °C	70 °C

7 Sample

7.1 Sampling

Sampling shall be made in accordance with procedures described in IEC 60475.

To avoid cross-contamination of the samples, it is recommended that all the auxiliary material used (tubing, fittings, corks, connections, etc.) be disposable (single-use) and free from interfering compounds.

7.2 Sample preparation

Only glass or metal apparatus is suitable for sample preparation and the determination except for disposable pipette tips and columns made of plastic. All equipment shall be free from PCBs and interfering substances.

If the samples have a free-water phase, it shall be separated from the oil phase prior to further analysis, for example by centrifuging. Emulsified water perceived as opacity can be removed by adding sodium sulfate in portions and shaking until a clear sample is obtained.

The sample should be homogenized, e.g. by shaking the sample by hand for 3 min. An ultrasonic bath may also be used for this purpose.

8 Chromatograph operating conditions

8.1 General

The operating conditions given below have been found to be adequate but they should be optimized with each GC system so that gas chromatograms similar to the one shown in annex A can be obtained from dilutions of the test mixture in 5.5. Using hydrogen as carrier gas, a satisfactory separation will be obtained in 30-40 min (figure A.1). With helium carrier gas, the separation will take longer, 55-60 min.

8.2 Injectors

Set up the injector according to the manufacturer's instructions. Typical settings for this analysis are as follows:

Split/splitless injector

Splitless mode: T = 240 °C to 280 °C

Split mode: T = 250 °C to 280 °C, split ratio = 5:1 to 50:1

On-column injector: T = 50 °C to 110 °C according to the solvent used.

8.3 Oven temperature program

Injector mode	Split	Splitless	On-column
Initial isothermal period	0 – 2 min	1 min	0,5 min
Initial temperature	130 °C	50 °C	70 °C
Temperature program	130 °C to 290 °C at 2,5 °C/min	50 °C to 130 °C at 40 °C/min 130 °C to 290 °C at 2,5 °C/min	70 °C to 130 °C at 40 °C/min 130 °C to 290 °C at 2,5 °C/min
Rest time to final temperature	5 min	5 min	5 min
Cool down to	130 °C	50 °C	70 °C

8.4 Débit du gaz vecteur

Régler la pression d'entrée de manière à obtenir un débit de 1 ml/min à 130 °C à travers la colonne, par exemple 270 kPa pour He.

NOTE – L'utilisation de l'hydrogène comme gaz vecteur permet de réduire la pression en tête de colonne et la durée de l'analyse.

8.5 Réglages du détecteur à capture d'électrons (ECD)

Température: 300 °C à 350 °C.

Contrôle électrique: utiliser les réglages recommandés par le constructeur pour obtenir les meilleures conditions assurant la linéarité du détecteur.

Débit du gaz d'appoint: 20 ml/min à 50 ml/min, selon les recommandations du constructeur.

9 Système de traitement des données

Il convient que le système soit en attente, prêt à démarrer, conformément aux instructions du constructeur. La plupart des systèmes exigent la désignation au minimum de deux points de référence y compris l'étalon interne DCB.

9.1 Fichiers de données

La méthode exige des fichiers de données contenant les données expérimentales (temps de rétention relatifs expérimentaux) et celles tirées de la documentation. Pour chaque pic d'un congénère isolé ou de congénères coéluant, les données suivantes sont enregistrées dans le fichier, par ordre croissant des temps de rétention relatifs expérimentaux (voir tableau A.1):

temps de rétention relatif expérimental (ERRT);

numéros de congénères;

facteurs de réponse relatifs (RRF).

Deux séries de RRF provenant de données de [4]* sont fournies dans le tableau A.1. Un facteur de réponse moyen pondéré a été calculé pour chaque pic contenant des congénères coéluant en utilisant les fractions relatives de ces congénères trouvés dans des mélanges commerciaux en utilisant les données de [5], [6] et [7].

«Tous probables»

Certains congénères n'ont jamais été observés dans les mélanges de PCB du commerce. C'est pourquoi, dans les cas où plus d'un congénère est coélué dans le même pic du chromatogramme, le RRF du groupe de congénères est pondéré par exclusion des congénères que l'on ne trouve pas dans les mélanges du commerce. Utiliser ce jeu de données pour des produits commerciaux mélangés ou inconnus.

«Tous possibles»

Cette classe comprend les 209 congénères. Ce jeu de données est inclus pour être utilisé avec les produits déchlorés.

On peut voir dans le tableau A.1 que lorsqu'il n'y a pas de coélution (par exemple pic n° 48), le RRF de chaque jeu à la même valeur et que lorsqu'il y a coélution (par exemple pic n° 49), on a des valeurs différentes pour les différents jeux.

Les RRF du tableau A.1 sont corrigés pour que la procédure d'étalonnage décrite à l'article 11 puisse être utilisée.

* Les chiffres entre crochets se réfèrent à la bibliographie donnée dans l'annexe C.

8.4 Carrier gas flow rate

Adjust inlet pressure to give a flow rate through the column of 1 ml/min at 130 °C, e.g. 270 kPa for He.

NOTE – Hydrogen carrier gas is effective in reducing column pressure head and analysis time

8.5 Electron capture detector (ECD) settings

Temperature: 300 °C to 350 °C.

Electrical control: use manufacturer's recommended settings to give the best conditions for linearity of the detector.

Make-up gas, flow rate: 20 ml/min to 50 ml/min, according to manufacturer's recommendations.

9 Data-processing system

The system should be prepared in readiness for the start according to the manufacturer's instructions. Most systems require designation of a minimum of two reference points including the internal standard DCB.

9.1 Data files

The method requires data files containing experimental data (ERRT) and data originating from the literature. For each peak of single or coeluting congeners the following data is filed in order of increasing ERRT (see table A.1):

experimental relative retention time (ERRT);

congener numbers;

relative response factors (RRFs).

Two sets of RRFs based on data originating from [4]* are provided in table A.1. A weighted average response factor was calculated for each peak containing coeluting congeners using the relative proportions of the congeners found in commercial mixtures using data from [5], [6] and [7].

"All probable"

Some congeners have never been observed in commercial PCB mixtures. So, in those cases where more than one congener co-elutes under one chromatogram peak, the RRF of the group of congeners is weighted by exclusion of congeners not found in commercial mixtures. Use this data set with unknowns and mixtures of commercial products.

"All possible"

This class includes all 209 PCB congeners. This data set is included for use with dechlorinated materials.

Table A.1 shows that where there is no co-elution (for example peak n° 48) the RRF of each set has the same value and where there is co-elution (for example peak n° 49) there are different values for the different sets.

RRFs in table A.1 are corrected for the instrument being used by the calibration procedure in clause 11.

* Figures in square brackets refer to the bibliography given in annex C.

9.2 Congénères coéluants

Il est possible que plus d'un congénère puisse coéluer dans un même pic; il convient que le programme regroupe les pics s'ils tombent dans la fenêtre correspondant à $\pm 0,0015$ du RRT. Voir au tableau A.2 le RRT et l'ordre d'élution de chaque congénère séparé.

10 Contrôle du fonctionnement instrumental

Avant la mise en oeuvre de cette méthode et à la suite de réparations importantes ou de remplacement de composants d'intérêt stratégique (détecteur à capture d'électrons et colonnes, en particulier), chaque laboratoire qui utilise cette méthode doit effectuer un contrôle de fonctionnement de l'instrumentation, incluant la vérification de la sensibilité, de la résolution et de la linéarité. Il est recommandé d'effectuer des contrôles de routine à intervalles réguliers.

10.1 Contrôle de sensibilité

Le détecteur à capture d'électrons (ECD) doit avoir une sensibilité suffisante pour donner un rapport signal/bruit (S/B) supérieur à 20 pour un picogramme d'hexachlorobenzène injecté dans la colonne.

10.2 Contrôle de linéarité

La réponse du détecteur à capture d'électrons n'est proportionnelle à la quantité de PCB qu'à l'intérieur d'une plage limitée; si les quantités de PCB passant dans le détecteur deviennent excessives, sa réponse cesse d'être linéaire. Déterminer la plage de linéarité de la façon suivante:

10.2.1 Utiliser la solution mère de congénères de PCB sélectionnés (décrite en 5.6). Diluer cette solution avec le solvant (5.1.1) contenant 100 mg/ml d'isolant liquide (5.1.3), par étapes convenables; par exemple dilution 1, 2, 5, 20, 50, 100. Soumettre 500 μ l de chaque solution à la procédure de nettoyage (11.1.3) et ajouter 10 μ l de la solution C30 (5.1.4) à la fiole collectrice de 5 ml avant de compléter jusqu'au trait avec le solvant. Les dilutions finales sont donc, par exemple, 10, 20, 50, 200, 500 et 1 000. Chaque solution contient 20 ng/ml de C30 et l'éluat de 10 mg/ml d'isolant liquide. Injecter, en fonction du système d'injection, une quantité convenable (la même à chaque fois) dans le chromatographe en phase gazeuse en appliquant les conditions chromatographiques de l'article 8.

10.2.2 L'utilisation des congénères 31, 118 et 180 présents en plus grande proportion dans les mélanges commerciaux, ainsi que celle de l'étalon interne C209 (DCB) sont recommandées.

Mesurer l'aire ou la hauteur (R_j) du pic pour les congénères spécifiés 31, 118, 180 et 209 et calculer la concentration (B_j) de chaque congénère en ng/ml pour chaque dilution.

Utiliser l'aire ou la hauteur du pic C30 pour contrôler que le volume correct a été injecté. L'aire/hauteur du pic de C30 pour la série d'injections ne doit pas varier de plus de $\pm 5 \%$ par rapport à la moyenne de cette série d'injections. Il convient de répéter les essais situés à l'extérieur de cette plage.

Calculer le facteur de sensibilité S_j pour chaque congénère et chaque dilution:

$$S_j = \frac{R_j}{B_j}$$

9.2 Co-eluting congeners

More than one congener may co-elute under a single peak, the programme should group peaks together if they fall within the window of $\pm 0,0015$ from the RRT. See table A.2 for individual congener RRTs and elution order.

10 Checks of instrumental performance

When initially implementing this method and after major repairs and replacement of critical instrumentation components (specifically EC detector and GC column), each laboratory that uses this method shall operate a performance control programme. This should include verification of sensitivity, resolution and linearity range. It is recommended to monitor the performance routinely at appropriate time intervals.

10.1 Sensitivity check

The ECD shall have sufficient sensitivity to give a signal-to-noise ratio (S/N) greater than 20 for one picogram of hexachlorobenzene injected into the column.

10.2 Linearity check

The response of the electron capture detector is proportional to the quantity of PCBs injected only within a limited range; if the quantities of PCBs passing through the detector become excessive, the response will cease to be linear. Determine the linear range as follows:

10.2.1 Use the stock solution of selected PCB congeners (5.6). Dilute the solution with solvent (5.1.1) containing 100 mg/ml of insulating liquid (5.1.3) in suitable steps e.g. 1, 2, 5, 20, 50, 100 dilution. Submit 500 μ l of each solution to the clean-up procedure (11.1.3) and add 10 μ l of C30 solution (5.1.4) to the 5 ml collecting flask before making up to the mark with solvent. The final dilutions are now, e.g. 10, 20, 50, 200, 500, 1 000. Each solution contains 20 ng/ml C30 and the eluate from 10 mg/ml insulating liquid. Inject a suitable quantity (the same each time) into the GC according to the injection system using the chromatographic conditions in clause 8.

10.2.2 The use of congeners 31, 118 and 180 that are present in major proportions in commercial mixtures plus the internal standard C209 (DCB) is recommended.

Measure the peak area or height (R_j) for the specified congeners 31, 118, 180 and 209 and calculate the concentration (B_j) of each congener in ng/ml for each dilution.

Use the area or height of the C30 peak to check that the correct volume has been injected. The area/height of the C30 peak for the series of injections shall not vary by more than ± 5 % of the average for that series of injections. Tests that fall outside of this range shall be repeated.

Calculate the sensitivity factor S_j for each congener and each dilution:

$$S_j = \frac{R_j}{B_j}$$

Etablir la courbe de S_j en fonction de B_j (voir figure 1).

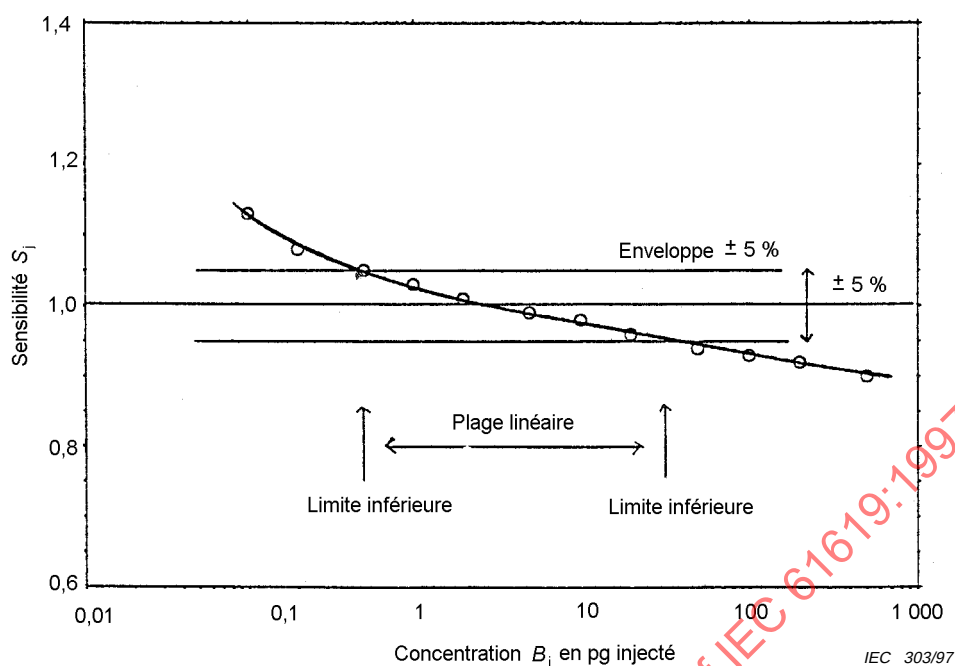


Figure 1 – Contrôle de la linéarité

10.2.3 La courbe de linéarité est la ligne passant par les points de mesure (figure 1). Il faut que cette courbe soit dans l'intervalle de $\pm 5\%$ de la valeur constante obtenue par la méthode des moindres carrés. La limite supérieure de la plage linéaire est le point où la courbe coupe l'enveloppe -5% et la limite inférieure le point où la ligne coupe l'enveloppe $+5\%$. La plage de fonctionnement linéaire du détecteur est représentée sur la figure 1.

10.2.4 Etablissement de la plage linéaire de l'ECD en fonction des teneurs de mélanges commerciaux. Les teneurs maximales de mélanges commerciaux qui peuvent être injectées en étant sûr qu'elles soient dans la plage linéaire du détecteur peuvent être calculées à partir du congénère correspondant (voir tableau 1).

Tableau 1 – Teneurs types des principaux congénères dans les mélanges Aroclor®

Solutions Aroclor®	Concentration d'Aroclor® ng/ml	Numéro du congénère	Concentration du congénère ng/ml
1242	500	31	23
1254	500	118	32
1260	500	180	36
NOTE – Les concentrations sont approximatives; une solution contenant 500 ng/ml d'Aroclor® est une solution à 1 partie pour 100 parties d'un étalon Aroclor® 50 mg/l.			

10.3 Contrôle de résolution

Traiter 500 μ l de la solution (5.5) comme défini en 11.1.3. En utilisant les conditions chromatographiques optimales, injecter une partie aliquote convenable dans la zone de linéarité de l'ECD.

Plot S_j versus B_j (see figure 1).

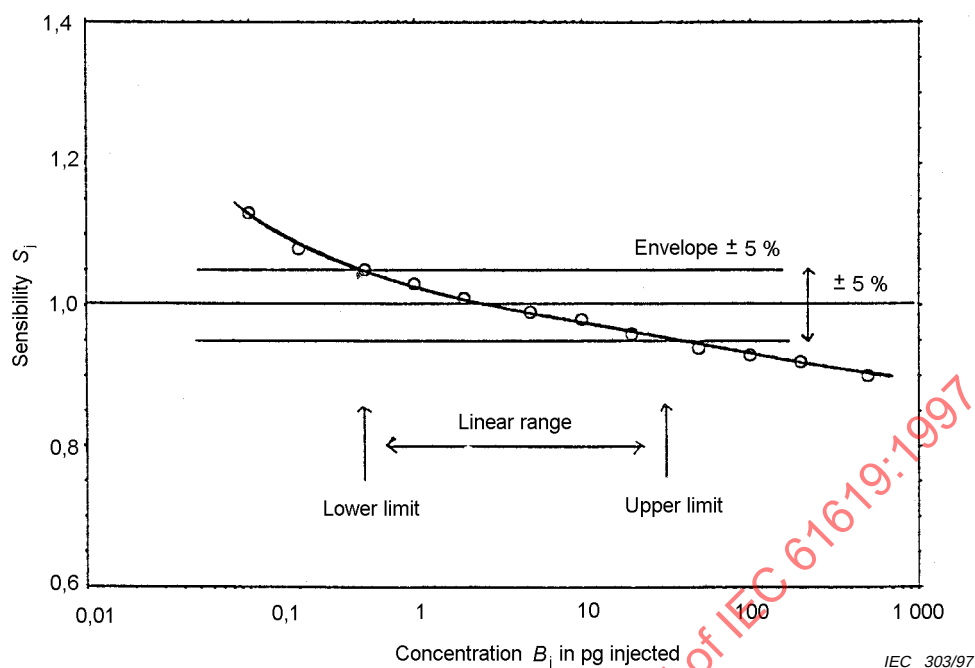


Figure 1 – Linearity check

10.2.3 The linearity plot is a line through the data points (figure 1). This line must be within 5 % of the constant value obtained by a least square fit. The upper limit of the linear range is the point where the plot crosses the -5% envelope and the lower limit level is where the line crosses the $+5\%$ envelope. The linear range of the detector is defined in figure 1.

10.2.4 Relating the linear range of the ECD to amounts of commercial mixtures. The maximum amounts of commercial mixture that may be injected to ensure they fall within the linear range of the detector may be calculated from the respective congener (see table 1).

Table 1 – Typical amounts of the major congeners in Aroclor® mixtures

Aroclor® solutions	Aroclor® concentration ng/ml	Congener number	Congener concentration ng/ml
1242	500	31	23
1254	500	118	32
1260	500	180	36
NOTE – The concentrations are approximate; a solution containing 500 ng/ml of Aroclor® is a 1 in 100 solution of a 50 mg/l Aroclor® standard.			

10.3 Resolution check

Treat 500 μ l of solution (5.5) as per 11.1.3. Using optimised chromatographic parameters, inject a suitable aliquot in the linear range of the ECD.

Calculer la résolution (R) pour les couples de congénères C28/C31 et C141/C179 (identifiés suivant la figure A.1). La résolution R s'exprime comme le rapport de la distance entre les maxima des pics à la moyenne de la largeur des pics à la base, à l'aide de la formule:

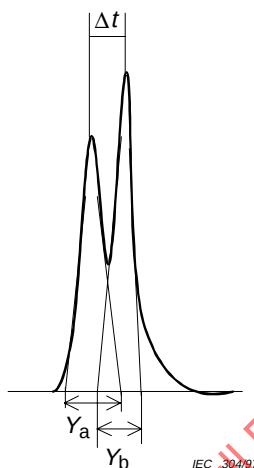
$$R = 2 \Delta t / (y_a + y_b)$$

La résolution doit être d'au moins:

28/31 0,5

141/179 0,8

$$R = \frac{2 \Delta t}{y_a + y_b}$$



En supposant que la résolution soit suffisante, ce chromatogramme peut être utilisé pour la détermination des temps de rétention relatifs expérimentaux (11.4).

11 Procédure

Mesures de sécurité

Respecter les mesures de sécurité habituelles en laboratoire, porter des gants imperméables à l'huile minérale et aux solvants hydrocarbonés légers. N'utiliser que de petites quantités de solvants inflammables sur la pailleasse; manipuler les volumes plus importants sous hotte aspirante.

Manipuler et éliminer convenablement les PCB et les matériels contaminés par les PCB conformément à la réglementation locale.

11.1 Traitement des échantillons (nettoyage)

11.1.1 Prise d'essai

Peser dans une fiole jaugée de 10 ml, 0,9 g à 1,0 g de l'échantillon à 0,001 g près. Ajouter à la pipette (5.8.3) 1 ml de la solution étalon interne IS 2 (5.4.1) ou IS 0,5 (5.4.2) et compléter jusqu'au repère avec du solvant (5.1.1). Bien agiter pour mélanger. Si l'échantillon est humide, ce qui est visible à l'opacité de la solution, ajouter du sulfate de sodium anhydre et agiter jusqu'à l'obtention d'une solution transparente. Cette solution est appelée solution A.

NOTE – Pour les échantillons à teneur inconnue en PCB, utiliser la solution étalon interne IS 2 (5.4.1). Pour plus de précision, utiliser la solution IS 0,5 pour les échantillons à teneur présumée en PCB inférieure à 20 mg/kg.

Calculate the resolution (R) for the pairs of congeners C28/C31 and C141/C179 (identified as in figure A.1). Resolution R is expressed as the ratio of the distance between the maxima of the peaks to the average of their peaks width at the base using the formula:

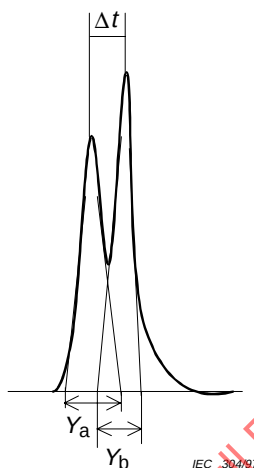
$$R = 2 \Delta t / (y_a + y_b)$$

The resolution shall be at least:

28/31 0,5

141/179 0,8

$$R = \frac{2 \Delta t}{y_a + y_b}$$



Providing the resolution is satisfactory, this chromatogram can be used for the determination of ERRTs (11.4).

11 Procedure

Safety precautions

Exercise normal laboratory safety precautions, wear gloves, impervious to mineral oil and light hydrocarbon solvents. Use only small quantities of flammable solvents on the workbench; handle larger volumes in a fume cupboard.

Ensure proper handling and disposal of PCB's and PCB contaminated equipment according to local regulations.

11.1 Sample treatment (clean-up)

11.1.1 Test portion

Weigh to the nearest 0,001 g, 0,9 g to 1,0 g of the test sample into a 10 ml volumetric flask. Add 1 ml, by pipette (5.8.3) of internal standard solution IS 2 (5.4.1) or IS 0,5 (5.4.2). Make up to the mark with solvent (5.1.1). Shake well to mix. If the sample is obviously wet, shown by the opacity of the solution, add anhydrous sodium sulphate and shake until a clear solution is obtained. This solution is designated solution A.

NOTE – For samples of unknown PCB content, use IS 2 (5.4.1). For better accuracy, IS 0,5 is preferred for samples with expected PCB content less than 20 mg/kg.

11.1.2 Préparation de la colonne d'extraction

Relier la colonne d'acide sulfonique (5.9.1) à la tête de la colonne de gel de silice (5.9.1) en utilisant un adaptateur (5.9.2).

Eluer trois fois les deux colonnes avec 2 ml de solvant (5.1.1), afin de purifier la phase stationnaire. A ce stade ne pas laisser sécher l'adsorbant.

11.1.3 Procédure de nettoyage

Transférer 500 µl ± 5 µl de la solution A (11.1.1) en tête de la colonne supérieure d'acide sulfonique.

Ajouter 0,5 ml de solvant et appliquer un léger vide pour répartir l'échantillon régulièrement sur le garnissage de la colonne supérieure. Attendre au moins 30 s avant l'élution.

Il convient d'effectuer l'élution à un débit maximal de 2 ml/min, et d'éluer les colonnes à chaque fois, le niveau de solvant étant juste au-dessus du haut de l'adsorbant (sauf pour la dernière élution).

Eluer les deux colonnes deux fois avec des parties aliquotes de 1 ml de solvant (5.1.1), en recueillant l'éluat dans une fiole jaugée de 5 ml. Retirer la colonne supérieure d'acide sulfonique et l'adaptateur et éluer la colonne de gel de silice deux fois avec 0,5 ml de solvant, en recueillant l'éluat dans la même fiole jaugée. Diluer avec du solvant jusqu'au repère (5.1.1); agiter vigoureusement pour mélanger. Cette solution est appelée solution B, elle est utilisée pour l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Pour certains échantillons, des techniques de nettoyage supplémentaires peuvent être nécessaires (voir B.5).

11.1.4 Rendement

Diluer la solution d'Aroclor® (5.2.1) dans le solvant (5.1.1) pour obtenir une concentration de 5 mg/l. Cette solution est appelée solution C.

Utiliser une partie aliquote de 500 µl de solution C pour effectuer la procédure de nettoyage (11.1.3). L'éluat de 5 ml obtenu est appelé solution D.

Amener 500 µl de solution C à 5 ml en la diluant avec du solvant (5.1.1) pour obtenir une concentration de 0,5 mg/l d'Aroclor®. Cette solution est appelée solution E.

Ajouter 50 µl de solution étalon interne IS2 (5.4.1) à la solution D (provenant du nettoyage) et à la solution E.

Injecter les solutions D et E dans le chromatographe en phase gazeuse pour obtenir le chromatogramme et le tableau des aires pour chaque solution. Calculer la quantité totale de PCB pour l'Aroclor® présent dans chaque solution en utilisant la méthode de l'étalon interne (11.7.2.2) et calculer le rendement de la façon suivante:

$$\% \text{ rendement} = \frac{\text{teneur totale en PCB (mg) de la solution D}}{\text{teneur totale en PCB (mg) de la solution E}} \times 100$$

Le rendement calculé doit être supérieur à 95 %.

11.1.2 *Solid-phase column preparation*

Attach the sulphonic acid column (5.9.1) to the top of the silica gel column (5.9.1) using an adapter (5.9.2).

Elute the column assembly three times with 2 ml of the solvent (5.1.1) in order to purify the stationary phase. Do not allow the adsorbent to dry at this stage.

11.1.3 *Clean-up procedure*

Transfer 500 µl ± 5 µl of solution A (11.1.1) onto the top of the sulphonic acid upper column.

Add 0,5 ml solvent and apply a slight vacuum to distribute the sample evenly over the packing of the upper column. Wait at least 30 s before elution.

The elution shall be carried out at a maximum flow rate of 2 ml/min and the columns eluted each time until the solvent level is just above the top of the adsorbent (except for the final elution).

Elute the column combination twice with 1 ml aliquots of solvent (5.1.1) collecting the eluate in a 5 ml volumetric flask. Remove the sulphonic acid upper column and the adapter and elute the silica gel column twice with 0,5 ml of solvent, collecting the eluate in the same volumetric flask. Dilute to the volume mark with solvent (5.1.1); shake well to mix. This solution is designated solution B and used for GC analysis.

For some samples additional clean-up techniques may be necessary (see B.5).

11.1.4 *Recovery*

Dilute an Aroclor® solution (5.2.1) in solvent (5.1.1) to obtain a concentration of 5 mg/l.

This solution is designated solution C.

Run a 500 µl aliquot of solution C through the clean-up procedure (11.1.3). The 5 ml eluate obtained is designated solution D.

Dilute 500 µl of solution C to 5 ml with solvent (5.1.1) to give a concentration of 0,5 mg/l Aroclor®. This solution is designated solution E.

Add 50 µl internal standard solution IS2 (5.4.1) to solution D (from clean-up) and to solution E.

Inject solutions D and E into the GC and obtain a chromatogram and area table for each solution. Calculate the total amount of PCB for the Aroclor® in each solution using the internal standard method (11.7.2.2) and calculate the recovery as follows:

$$\% \text{ recovery} = \frac{\text{Total PCB content (mg) solution D}}{\text{Total PCB content (mg) solution E}} \times 100$$

The calculated recovery shall be greater than 95 %.

11.1.5 *Étalons de PCB du commerce*

On utilise des mélanges commerciaux à 50 mg/kg de PCB dans l'huile (5.2.2). Si un étalon de concentration plus faible est nécessaire, préparer celui-ci par dilution (en masse) avec de l'isolant liquide neuf exempt de PCB.

Les étalons de PCB du commerce sont traités de la même façon que les échantillons (11.1) et soumis à la procédure de nettoyage.

11.2 *Contrôle du bruit de fond*

Injecter dans le chromatographe chaque nouveau lot de solvant ainsi qu'un blanc préparé comme indiqué en 11.1 avec de l'isolant liquide neuf sans PCB, pour s'assurer qu'il n'y a pas de pics parasites.

Il convient de faire un essai à blanc avec chaque lot d'échantillons et au moins une fois tous les 20 échantillons.

11.3 *Dosage*

11.3.1 Injecter les solutions échantillons et les solutions étalons de PCB du commerce et la solution B (11.1.3) dans le chromatographe en phase gazeuse. Faire fonctionner le chromatographe dans les conditions optimales (article 8).

11.3.2 Analyser les étalons de PCB du commerce avec chaque lot d'échantillons et au moins une fois tous les 10 échantillons. Choisir des étalons appropriés en fonction des échantillons; utiliser, par exemple, des étalons à 10 mg/kg et à 50 mg/kg d'Aroclor® 1260 dans l'huile (c'est le produit le plus commun dans le commerce) et d'autres étalons selon le besoin. Il convient de faire des blancs et des contrôles afin de répondre aux exigences de l'assurance qualité.

NOTE – Les chromatogrammes de tous les produits du commerce susceptibles d'être utilisés peuvent être traités et conservés à fin de comparaison.

11.3.3 Intégrer le chromatogramme de façon à obtenir un tableau des pics indiquant le numéro du pic, le temps de rétention, l'aire du pic et/ou la hauteur du pic, comme en produit tout système intégrateur de chromatographie en phase gazeuse.

11.4 *Détermination des temps de rétention relatifs expérimentaux (ERRT)*

11.4.1 Traiter le mélange d'essai (5.5) préparé dans les conditions décrites en 11.1 en opérant dans les mêmes conditions de chromatographie en phase gazeuse que celles mises en oeuvre pour l'analyse des échantillons. Identifier tous les pics par comparaison avec l'exemple de la figure A.1 et calculer l'ERRT pour chaque pic, de la façon suivante:

$$ERRT_x = \frac{t_x - t_{30}}{t_{209} - t_{30}}$$

où

x est le pic choisi;

30 est le congénère 30 (référence);

209 est le congénère 209 (référence et étalon interne);

t est le temps de rétention à partir de l'injection.

Etablir un tableau de résultats de la même façon que dans l'exemple présenté dans le tableau A.1 et enregistrer les résultats dans les fichiers de données (article 9).

11.1.5 Commercial PCB standards

50 mg/kg commercial mixtures of PCBs in oil are used (5.2.2). If a standard of lower concentration is required, this is prepared by diluting (by weight) with unused PCB-free insulating liquid.

Commercial PCB standards are treated the same as the samples (11.1) and submitted to the clean-up procedure.

11.2 Background check

Run each new batch of solvent and a blank prepared with PCB-free insulating liquid (5.1.3) as per 11.1 through the GC to ensure that there are no spurious peaks.

A blank test portion should be run with every batch of samples and at least every 20 samples.

11.3 Determination

11.3.1 Sample and commercial PCB standard solutions, solution B (11.1.3) are injected into the GC. The GC is run under optimized conditions (clause 8).

11.3.2 Commercial PCB standards are run with every batch of samples, at least once every 10 samples. Choose standards appropriate to the samples; typically run 10 mg/kg and 50 mg/kg standards of Aroclor® 1260 in oil, (this is the most common commercial product) and other standards as required. Blank and control samples shall be subsequently used for quality assurance purposes.

NOTE – Chromatograms of all commercial materials likely to be encountered may be run and retained for type recognition purposes.

11.3.3 Integrate the chromatogram to obtain a peak table listing peak number, retention time, peak area and/or peak height, as would be produced by any GC integrating system.

11.4 Determination of experimental relative retention times (ERRT)

11.4.1 Run the test mixture (5.5) prepared as per 11.1, using the same GC conditions that are used for sample analyses. Identify all the peaks by comparison with the example in figure A.1 and calculate the ERRT for each peak as follows:

$$ERRT_x = \frac{t_x - t_{30}}{t_{209} - t_{30}}$$

where

x is the chosen peak;

30 is the congener 30 (reference);

209 is the congener 209 (reference and internal standard);

t is the retention time from injection.

Tabulate the results in a similar manner to the example as shown in table A.1 and enter the results in the data files (clause 9).

NOTES

1 Les ERRT doivent être déterminés et entrés dans les fichiers de données pour chaque système individuel de chromatographie en phase gazeuse. Il convient que le système soit étalonné de nouveau si les conditions de chromatographie en phase gazeuse sont modifiées (par exemple programme de température, etc.).

2 Les congénères 30 et 209 sont choisis comme pics de référence pour la détermination des ERRT, car ils se trouvent aux deux extrémités du chromatogramme (mélange d'essai), isolés des congénères présents dans les mélanges du commerce; ils permettent d'obtenir des valeurs d'ERRT précises et répétables.

11.4.2 Pics de référence pour le système de traitement de données

Utiliser les valeurs de ERRT des congénères énumérés dans le tableau 2 ci-dessous (déterminées dans 11.4.1) pour désigner les pics de référence utilisés par le système de traitement des données.

Tableau 2 – Pics/congénères de référence

Numéro du pic	Numéro des congénères du pic de référence	ERRT (exemples)
9	30	0,000
33	44	0,225
46	56/60	0,342
57	77/110	0,427
74	138/160/163	0,574
90	180	0,703
105	209	1,000
NOTE – A l'exception de C30 et C209, les pics de référence ont été choisis parce qu'ils représentent les principaux composants des mélanges du commerce. Ces pics ne se produisent pas pour tous les échantillons, le nombre de pics de référence trouvés dépend des mélanges en PCB.		

11.5 Calcul des facteurs de réponse relatifs corrigés (CRRF)

11.5.1 Les facteurs de réponse relatifs expérimentaux (ERRF) des congénères peuvent varier d'un appareil à l'autre, selon le mode d'injection et des conditions du détecteur à capture d'électrons. Ils peuvent aussi différer de ceux provenant de [4].

11.5.2 Le chromatogramme est divisé en neuf sections (voir figure A.1), représentées chacune par un des congénères répertoriés au tableau 3. Ils sont en général présents dans les mélanges du commerce en tant que composants majeurs (voir tableau A.1).

11.5.3 En utilisant les conditions chromatographiques optimales décrites à l'article 8, injecter une quantité aliquote convenable de la solution purifiée d'étalon de mélange de congénères (5.7).

Déterminer les facteurs de réponse relatifs au DCB pour les congénères répertoriés au tableau 3 en utilisant l'équation suivante:

$$ERRF_i = \frac{A_i \times M_s}{A_s \times M_i}$$

où

A_s est l'aire/hauteur du pic pour l'étalon interne (DCB);

A_i est l'aire/hauteur du pic pour le congénère i;

M_s est la concentration (µg/ml) de l'étalon interne (DCB);

M_i est la concentration (µg/ml) du congénère i.

NOTE – ATTENTION: certains logiciels peuvent donner l'inverse de cet $ERRF_i$.

NOTES

- 1 ERRTs shall be determined and entered into the data files for each individual GC system. The system should be recalibrated if there are any changes in GC conditions (e.g. temperature program, etc.).
- 2 Congeners 30 and 209 are chosen as reference peaks for the determination of ERRT as they are at each end of the chromatogram (test mixture) isolated from congeners occurring in commercial mixtures and enable accurate repeatable values of ERRTs to be obtained.

11.4.2 Reference peaks for data-processing system

Use the ERRT values of the congeners listed in table 2 below (determined in 11.4.1) to designate the reference peaks in the data-processing system.

Table 2 – Reference peaks/congeners

Peak numbers	Reference peak congener numbers	ERRT (examples)
9	30	0,000
33	44	0,225
46	56/60	0,342
57	77/110	0,427
74	138/160/163	0,574
90	180	0,703
105	209	1,000
NOTE – With the exception of C30 and C209, the reference peaks were chosen because they are major components of commercial mixtures. They will not occur in all samples, the number of reference peaks found will depend on the PCB mixture.		

11.5 Calculation of corrected relative response factors (CRRF)

11.5.1 The experimental relative response factors (ERRFs) of the congeners may vary from instrument to instrument depending on the injection mode and the conditions of the electron capture detector. They may also differ from those originating from [4].

11.5.2 The chromatogram is divided into nine segments (see figure A.1) each represented by one of the congeners listed in table 3. These congeners are normally present in commercial mixtures as major components (see table A.1).

11.5.3 Using optimised chromatographic conditions as in clause 8, inject a suitable aliquot of the cleaned-up congener mix calibration solution (5.7).

Determine the relative response factors (to DCB) for the congeners listed in table 3 using the following equation:

$$\text{ERRF}_i = \frac{A_i \times M_s}{A_s \times M_i}$$

where

A_s is the peak area/height for internal standard (DCB);

A_i is the peak area/height for congener i;

M_s is the concentration (µg/ml) of internal standard (DCB);

M_i is the concentration (µg/ml) of congener i.

NOTE – CAUTION: some software packages may produce the inverse of this ERRF_i .

Calculer la valeur moyenne de ERRF sur un minimum de trois déterminations.

Tableau 3 – Congénères pour l'étalonnage des ERRF

Numéro du pic	Numéro de la section	Numéro du congénère (UICPA)	ERRT (exemples)	RRF (tableau A.2)
12	1	18	0,028	0,275
22	2	31	0,114	0,493
33	3	44	0,225	0,460
49	4	101	0,356	0,587
63	5	118	0,477	0,764
74	6	138	0,574	0,726
90	7	180	0,703	1,137
95	8	170	0,759	0,659
102	9	194	0,877	1,640

11.5.4 A partir du ERRF et de la valeur théorique du RRF donné dans le tableau 3, calculer le facteur de correction K_i pour chaque congénère:

$$K_i = \text{ERRF} / \text{RRF}$$

par exemple, pour le congénère 180: section 7

où

ERRF déterminé = 1,030

RRF théorique de la documentation = 1,137 (tableau A.2)

$$K_{180} = \frac{1,030}{1,137} = 0,906$$

11.5.5 Multiplier les RRF de tous les pics de chaque section du chromatogramme (tableau A.1) par le facteur de correction calculé pour le congénère correspondant sélectionné.

Exemple: section 7: congénère 180;

multiplier chaque RRF par 0,906.

Le tableau résultant des facteurs de réponse relatifs corrigés (CRRF) pour les possibles et les probables est celui à utiliser pour les fichiers de données (9.1).

11.6 Examen des chromatogrammes

Il convient d'examiner visuellement les chromatogrammes pour rechercher des pics parasites ou des problèmes chromatographiques ou des interférences.

NOTE – On peut rencontrer des mélanges de «tétrachlorobenzyle toluènes» qui peuvent être confondus avec des PCB. On peut les identifier grâce à leur différence de configuration dans la zone du chromatogramme correspondant aux PCB.

11.7 Calcul des résultats

11.7.1 Analyse qualitative

Comparer les chromatogrammes des échantillons aux chromatogrammes étalons pour identifier les produits du commerce tels que l'Aroclor® 1242, 1254 et 1260 (voir figure B.1).

Take the average ERRF for a minimum of three determinations

Table 3 – Congeners for ERRF calibration

Peak number	Segment number	Congener number (IUPAC)	ERRT (examples)	RRF (table A.2)
12	1	18	0,028	0,275
22	2	31	0,114	0,493
33	3	44	0,225	0,460
49	4	101	0,356	0,587
63	5	118	0,477	0,764
74	6	138	0,574	0,726
90	7	180	0,703	1,137
95	8	170	0,759	0,659
102	9	194	0,877	1,640

11.5.4 From the determined ERRF and the theoretical RRF value given in table 3, calculate the correction factor K_i for each congener:

$$K_i = \text{ERRF}/\text{RRF}$$

for example, for congener 180: segment 7

where

determined ERRF = 1,030

literature theoretical RRF = 1,137 (table A.2)

$$K_{180} = \frac{1,030}{1,137} = 0,906$$

11.5.5 Multiply the RRFs of all peaks in each segment of the chromatogram (table A.1) by the correction factor calculated for the corresponding selected congener.

Example: segment 7: congener 180;
multiply each RRF by 0,906.

The resulting table of the corrected relative response factors (CRRF) for possibles and probables will be the one to use for data files (9.1).

11.6 Examination of the chromatograms

Chromatograms should be examined visually for any spurious peaks or chromatography problems and for interferences.

NOTE – The commercial mixtures of "tetrachlorobenzyl toluene" may be encountered and can be mistaken for PCBs. These can be identified by their distinctive patterns in the PCB region of the chromatogram.

11.7 Calculation of results

11.7.1 Qualitative analysis

Compare the sample chromatograms with standard chromatograms to identify commercial materials such as Aroclor® 1242, 1254 and 1260 (see figure B.1).

11.7.2 Analyse quantitative

11.7.2.1 Calcul

Il convient que le programme/logiciel de l'ordinateur fournisse la liste contenant le numéro du pic avec les numéros des congénères de PCB correspondants et la concentration des PCB (mg/l) pour chaque pic, calculée à partir de la concentration de l'étalon interne DCB.

11.7.2.2 Masse de PCB correspondant à chaque pic

La masse de chaque congénère ou des congénères coéluants (pour chaque pic i) se calcule par la méthode de l'étalon interne en utilisant les facteurs de réponse relatifs corrigés. Utiliser les facteurs de réponse corrigés tirés de la colonne RRF, «tous probables» du tableau A.1 pour les échantillons apparemment non déchlorés, ou «tous possibles» pour les échantillons déchlorés (voir 9.1).

$$m_i \text{ (mg)} = \frac{m_s \times A_i \times \text{RRF}_s}{A_s \times \text{CRRF}_i}$$

où

i représente le pic imputable à un congénère ou à des congénères coéluants;

m_i est la masse du pic i dans la prise d'essai, en milligrammes ;

m_s est la masse de l'étalon interne, en milligrammes, dans la prise d'essai 11.1.1 (nominalement 0,002 ou 0,0005);

A_i est l'aire/hauteur du pic i ;

A_s est l'aire/hauteur du pic de l'étalon interne;

RRF_s est le facteur de réponse relatif pour l'étalon interne (= 1,000);

CRRF_i est le facteur de réponse relatif corrigé du pic i .

11.7.2.3 Additionner les masses de tous les pics individuels pour obtenir la masse totale en PCB (mg) dans la solution B.

La teneur totale en PCB de l'échantillon (mg/kg) se calcule en utilisant la concentration initiale de l'échantillon dans la prise d'essai (11.1.1). Ces valeurs sont entrées dans le logiciel de telle sorte que le résultat effectif soit la teneur totale en PCB dans l'échantillon.

$$\text{Concentration de PCB dans l'échantillon (mg/kg)} = \frac{\sum m_i \times 1000}{\text{masse de l'échantillon (g)}}$$

12 Rapport d'essai

Indiquer la teneur totale en PCB en mg/kg, à 1 mg/kg près.

Indiquer l'ensemble des données utilisé, par exemple «tous probables».

13 Limite de détection

La limite de détection dépend de plusieurs facteurs tels que le volume injecté, le mode d'injection, les conditions du détecteur, etc. Pour un pic seul, la limite de détection est d'environ 0,1 mg/kg. On estime que la quantification, en termes de teneur totale en PCB, est digne de confiance seulement au-dessus de 2 mg/kg.

11.7.2 Quantitative analysis

11.7.2.1 Calculation

The computer programme/software should produce a list, containing peak number with corresponding PCB congener numbers and the concentration of PCBs (mg/l) for each peak calculated from the concentration of internal standard DCB.

11.7.2.2 Mass of PCB in each peak

The mass of each congener or co-eluting congeners (for each peak i) is calculated by the internal standard method using the corrected relative response factors. Use the corrected response factors derived from the "all probable" RRF column in table A.1 where there is no evidence for dechlorination or the "all possible" values for dechlorinated samples (see 9.1).

$$m_i \text{ (mg)} = \frac{m_s \times A_i \times \text{RRF}_s}{A_s \times \text{CRRF}_i}$$

where:

- i represents the peak due to a congener or co-eluting congeners;
- m_i is the mass of peak i in the test portion in milligrams;
- m_s is the mass of internal standard, in milligrams in the test portion 11.1.1 (nominally 0,002 or 0,0005);
- A_i is the the area/height of peak i ;
- A_s is the area/height of internal standard peak;
- RRF_s is the relative response factor of internal standard (= 1,000);
- CRRF_i is the corrected relative response factor of peak i .

11.7.2.3 The mass of all the individual peaks are summed to give the total mass of PCBs (mg) in solution B.

Total PCB content of the sample (mg/kg) is calculated using the initial weight of sample in the test portion (11.1.1). These values may be entered into the software so that the actual result is the total PCB content of the sample in mg/kg.

$$\text{Concentration of PCBs in sample (mg/kg)} = \frac{\sum m_i \times 1000}{\text{weight of sample (g)}}$$

12 Test report

Report as total PCB content in mg/kg to the nearest 1 mg/kg.

State the data set that was used, e.g. "all probables".

13 Detection limit

Detection limit depends on several factors such as injection volume, injection mode, condition of the detector, etc. For a single peak the detection limit is about 0,1 mg/kg. It has been evaluated that quantification in terms of total PCB's is reliable only above 2 mg/kg.

14 Fidélité

14.1 Répétabilité

Il convient de considérer comme suspectes deux déterminations effectuées par le même opérateur et pour un intervalle de confiance de 95 %, si ces deux déterminations diffèrent de plus de $2 + 0,1 x$ (où x est la moyenne des deux déterminations).

14.2 Reproductibilité

Lorsque des essais sont effectués par deux laboratoires sur des échantillons identiques, chaque laboratoire doit fournir des résultats en double et reporter la valeur moyenne.

Il convient de considérer comme suspectes les deux moyennes, pour un intervalle de confiance de 95 %, si elles diffèrent de plus de $2 + 0,25 x$ (où x est la moyenne des deux moyennes).

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 61619:1997

14 Precision

14.1 *Repeatability*

Duplicate determinations carried out by one operator should be considered suspect at the 95 % confidence level if they differ by more than $2 + 0,1 x$ (where x is the average of the duplicate determinations).

14.2 *Reproducibility*

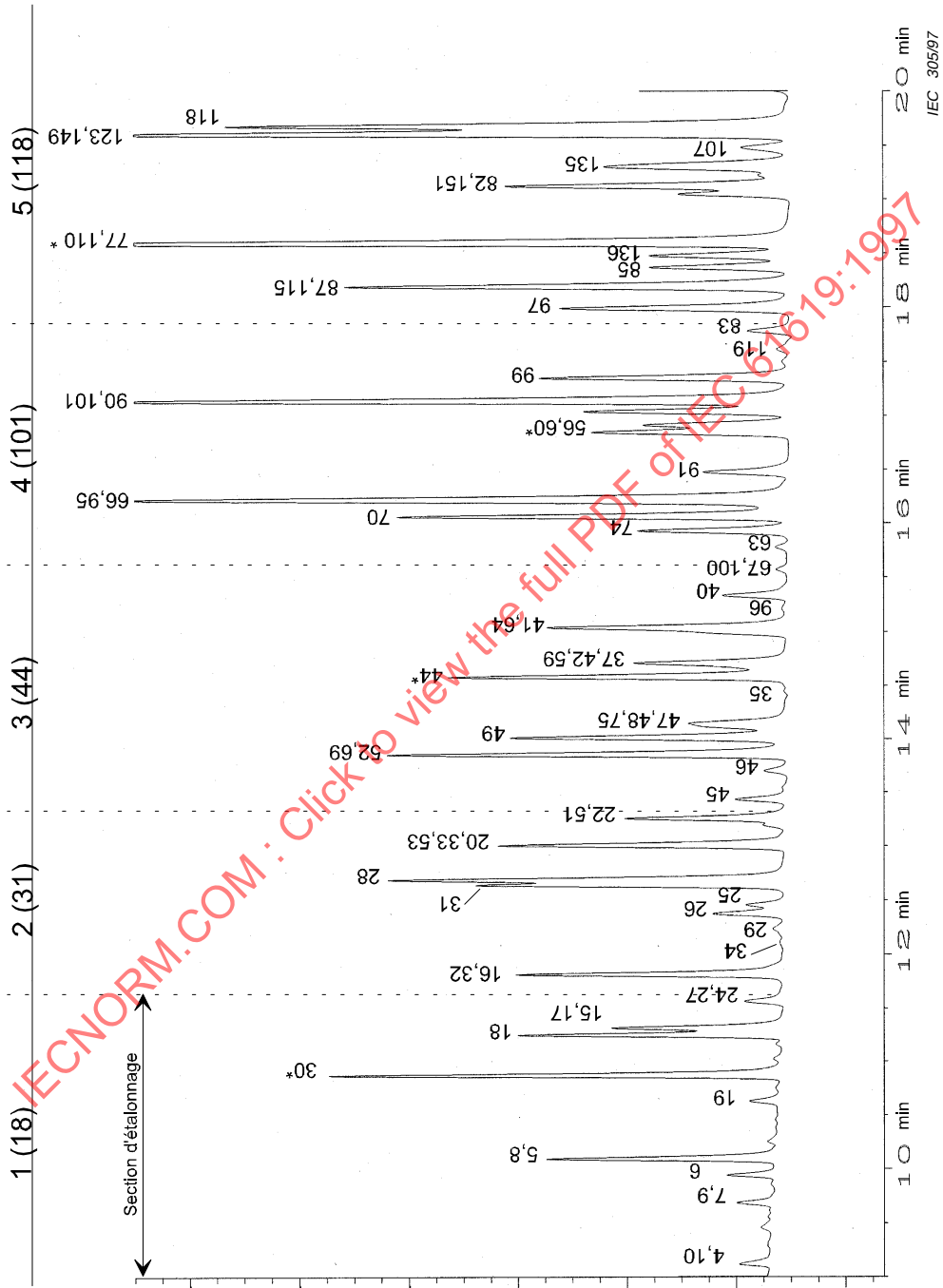
When two laboratories carry out tests on identical test material, each shall produce duplicate results and report their average.

The two averages should be considered suspect at the 95 % confidence level if they differ by more than $2 + 0,25 x$ (where x is the average of the two averages).

IECNORM.COM : Click to view the full PDF of IEC 61619:1997

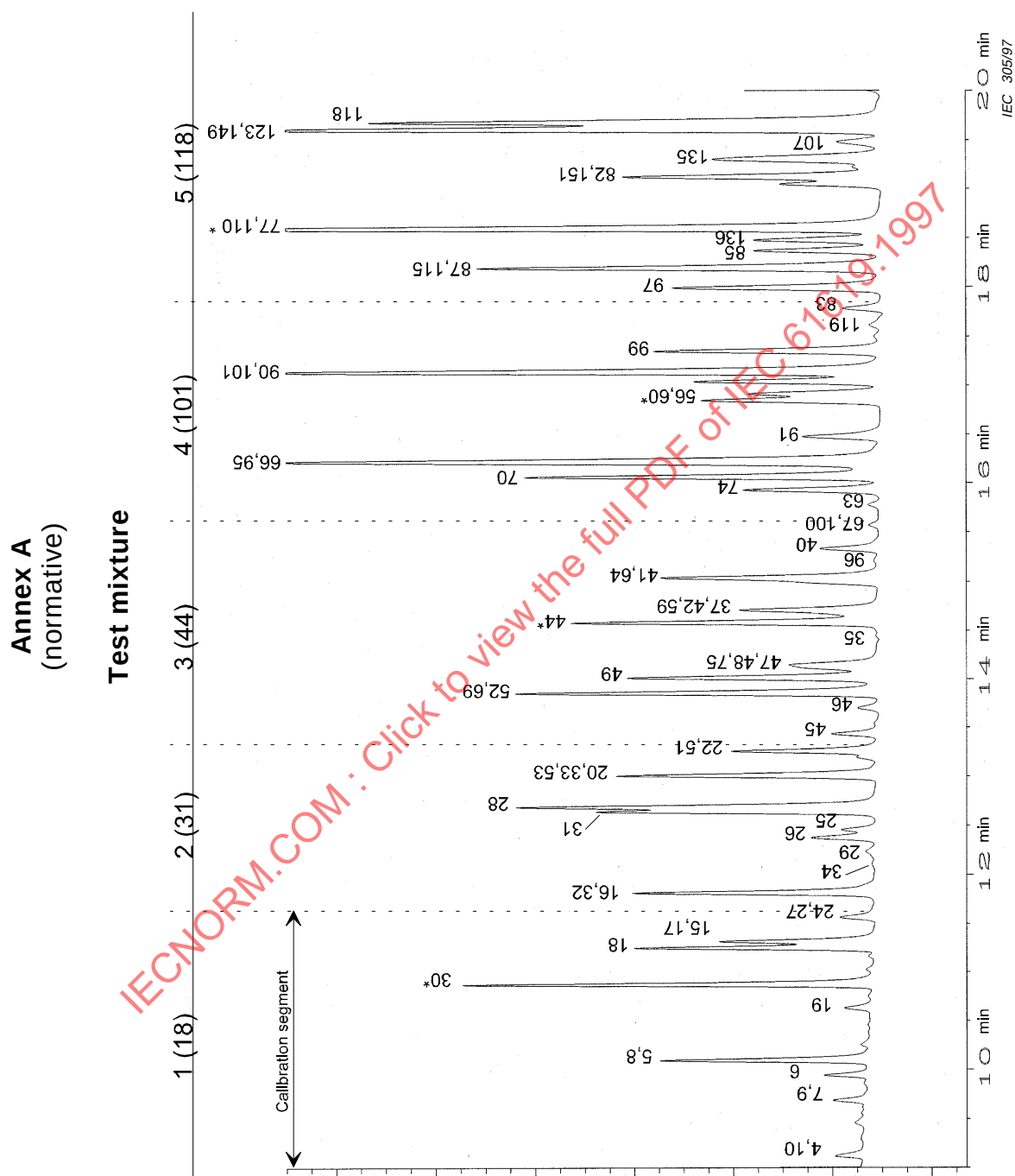
Annexe A
(normative)

Mélange d'essai



* Pics de référence, voir 11.4.2
Congénères, voir 11.5.3

Figure A.1 – Chromatogramme du mélange d'essai 1242/1254/1260 IS2 (5.5)



* Reference peaks, see 11.4.2.
Congeners, see 11.5.3.

Figure A.1 – Chromatogram for test mixture 1242/1254/1260 (5.5)

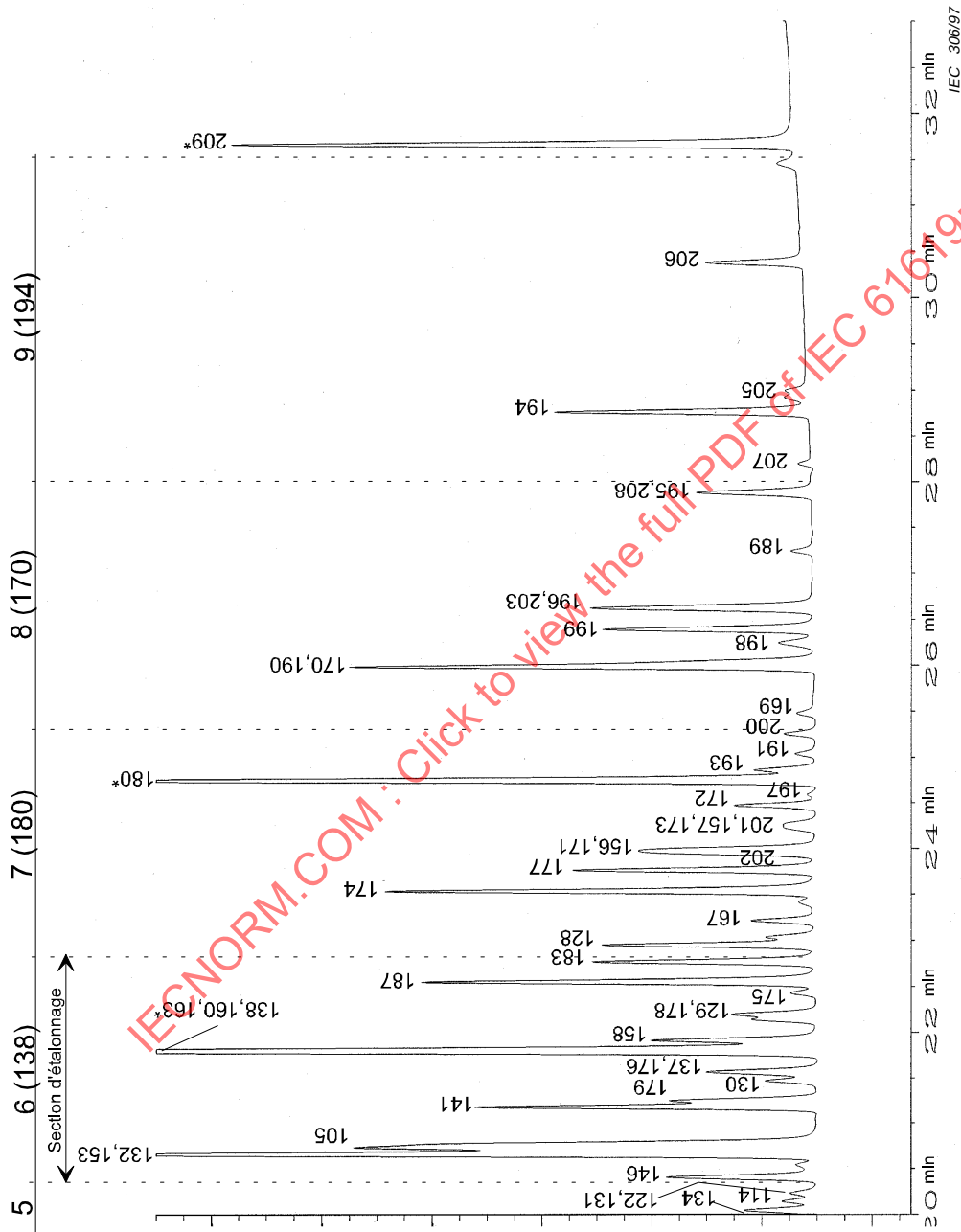
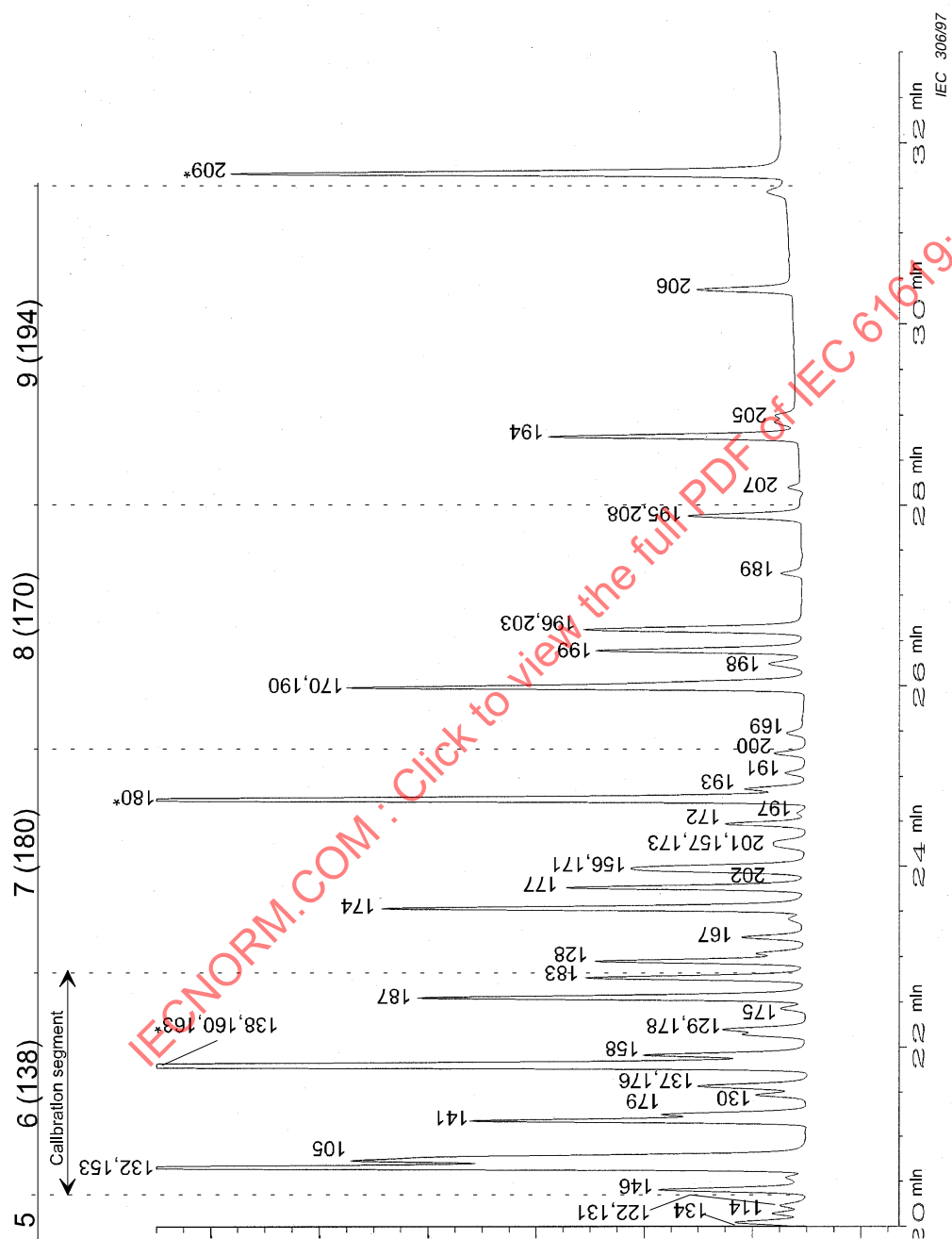


Figure A.1 (fin)

* Pics de référence, voir 11.4.2
Congénères, voir 11.5.3



* Reference peaks, see 11.4.2.
Congeners, see 11.5.3.

Figure A.1 (concluded)

Tableau A.1 – Liste des congénères, des temps de rétention relatifs et des facteurs de réponse relatifs

Etalonnage	Section		Numéros des congénères		RRFs (par rapport au DCB)	
Numéro du pic		ERRT (exemple)	Tous probables (numéro UICPA)	Tous possibles (numéro UICPA)	Tous probables	Tous possibles
1	1	(-0,223)	–	1		0,035
2		(-0,127)	2,3	2,3	0,026	0,026
3		-0,124	4,10	4,10	0,217	0,131
4		-0,082	7,9	7,9	0,453	0,473
5		-0,062	6	6	0,334	0,334
6		-0,052	5,8	5,8	0,105	0,143
7	1	(-0,032)	–	14	–	0,268
8		-0,014	19	19	0,267	0,267
9		0,000	–	30	–	0,720
10		(0,006)	–	11	–	0,039
11		(0,013)	–	12,13	–	0,166
12		0,028	18	18	0,275	0,275
13		0,032	15,17	15,17	0,182	0,182
14	1	0,048	24,27	24,27	0,541	0,565
15	2	0,064	16,32	16,32	0,346	0,318
16		(0,072)	–	23	–	0,439
17		0,082	34	34,54	0,535	0,427
18		0,089	29	29	0,557	0,557
19		0,099	26	26	0,529	0,529
20	2	0,102	25	25	0,439	0,439
21		(0,110)	–	50	–	0,599
22		0,114	31	31	0,493	0,493
23		0,117	28	28	0,750	0,750
24		0,136	20,33,53	20,21,33,53	0,405	0,569
25	2	0,151	22,51	22,51	0,936	0,960
26	3	0,159	45	45	0,474	0,474
27		0,165	–	36	–	0,459
28		0,177	46	46	0,411	0,411
29		0,185	52,69	39,52,69,73	0,389	0,473
30		0,193	49	38,43,49	0,569	0,474
31		0,199	47,48,75	47,48,62,65,75	0,621	0,709
32	3	0,216	35	35,104	0,329	0,365
33		0,225	44	44	0,460	0,460
34		0,232	37,42,59	37,42,59	0,613	0,577
35		0,241	71,72	71,72	–	0,448
36		0,249	41,64	41,64	0,507	0,510
37		0,255	96	68,96	–	0,508
38		0,266	40	40,57,103	0,634	0,565
39	3	0,283	67,100	67,100	0,524	0,521
40	4	0,287	63	58,63	0,639	0,587
41		0,294	74	61,74,94	0,589	0,686
42		0,302	70	70,76,98	0,578	0,545
43		0,310	66,95	66,80,88,93,95	0,417	0,531
44		(0,322)	121	–	–	0,672
45		0,323	91	55,91	0,501	0,615
46		0,342	56,60	56,60,155	0,801	0,712
47		0,346	92	92	0,472	0,472
48		0,353	84	84	0,339	0,339
49	4	0,356	90,101	89,90,101	0,581	0,538

Table A.1 – List of congeners, retention times and relative response factors

Calibration	Segment		Congener numbers		RRFs (to DCB)	
Peak number		ERRT (example)	All probables (IUPAC numbers)	All possibles (IUPAC numbers)	All probables	All possibles
1	1	(-0,223)	–	1		0,035
2		(-0,127)	2,3	2,3	0,026	0,026
3		-0,124	4,10	4,10	0,217	0,131
4		-0,082	7,9	7,9	0,453	0,473
5		-0,062	6	6	0,334	0,334
6		-0,052	5,8	5,8	0,105	0,143
7	1	(-0,032)	–	14	–	0,268
8		-0,014	19	19	0,267	0,267
9		0,000	–	30	–	0,720
10		(0,006)	–	11	–	0,039
11		(0,013)	–	12,13	–	0,166
12		0,028	18	18	0,275	0,275
13		0,032	15,17	15,17	0,182	0,182
14	1	0,048	24,27	24,27	0,541	0,565
15	2	0,064	16,32	16,32	0,346	0,318
16		(0,072)	–	23	–	0,439
17		0,082	34	34,54	0,535	0,427
18		0,089	29	29	0,557	0,557
19		0,099	26	26	0,529	0,529
20	2	0,102	25	25	0,439	0,439
21		(0,110)	–	50	–	0,599
22		0,114	31	31	0,493	0,493
23		0,117	28	28	0,750	0,750
24		0,136	20,33,53	20,21,33,53	0,405	0,569
25	2	0,151	22,51	22,51	0,936	0,960
26	3	0,159	45	45	0,474	0,474
27		0,165	–	36	–	0,459
28		0,177	46	46	0,411	0,411
29		0,185	52,69	39,52,69,73	0,389	0,473
30		0,193	49	38,43,49	0,569	0,474
31		0,199	47,48,75	47,48,62,65,75	0,621	0,709
32	3	0,216	35	35,104	0,329	0,365
33		0,225	44	44	0,460	0,460
34		0,232	37,42,59	37,42,59	0,613	0,577
35		0,241	71,72	71,72	–	0,448
36		0,249	41,64	41,64	0,507	0,510
37		0,255	96	68,96	–	0,508
38		0,266	40	40,57,103	0,634	0,565
39	3	0,283	67,100	67,100	0,524	0,521
40	4	0,287	63	58,63	0,639	0,587
41		0,294	74	61,74,94	0,589	0,686
42		0,302	70	70,76,98	0,578	0,545
43		0,310	66,95	66,80,88,93,95	0,417	0,531
44		(0,322)	121	102	–	0,672
45		0,323	91	55,91	0,501	0,615
46		0,342	56,60	56,60,155	0,801	0,712
47		0,346	92	92	0,472	0,472
48		0,353	84	84	0,339	0,339
49	4	0,356	90,101	89,90,101	0,581	0,538

Tableau A.1 (suite)

Etalonnage	Section		Numéros des congénères		RRFs (par rapport au DCB)	
Numéro du pic		ERRT (exemple)	Tous probables (numéro UICPA)	Tous possibles (numéro UICPA)	Tous probables	Tous possibles
50	4	0,366	99	79, 99, 113	0,528	0,614
51		0,378	119	112,119,150	0,723	0,650
52	4	0,388	83	78,83,109	0,557	0,665
53	5	0,398	97	86,97,152	0,554	0,571
54		0,408	87,115	81,87,111,115, 116,117,125, 145	0,903	0,774
55		0,416	85	85	0,649	0,649
56		0,422	136	120,136,148	0,398	0,510
57		0,427	77,110	77,110	0,559	0,453
58		(0,448)	–	154	–	0,500
59	5	0,451	151,82	151,82	0,681	0,681
60		0,460	135	124,135,144	0,617	0,710
61		0,468	107	107,108,147	0,718	0,727
62		0,474	123,149	106,123,149	0,511	0,656
63		0,477	118	118,139,140	0,764	0,663
64		0,495	134	134,143	0,644	0,633
65		0,499	114	114	0,901	0,901
66	5	0,503	122,131	122,131,133	0,662	0,862
67	6	0,510	146	146,161,165, 188	0,639	0,770
68		0,521	132,153	132,153,184	0,615	0,709
69		0,528	105	105,127,168	0,825	0,690
70		0,546	141	141	1,187	1,187
71		0,550	179	179	0,723	0,723
72		0,559	130	130	0,836	0,836
73		0,564	137,176	137,176	0,939	0,953
74	6	0,574	138,160,163	138,160,163, 164	0,771	0,878
75		0,579	158	158,186	0,994	1,034
76		0,590	126,129,178	126,129,178	0,670	0,919
77		0,601	175	166,175	0,335	0,625
78		0,607	187	159,182,187	0,985	0,949
79	6	0,616	183	162,183	0,857	0,882
80	7	0,627	128	128	1,043	1,043
81		0,636	167	167	0,936	0,936
82		(0,641)	185	185	1,262	1,262
83		0,652	174	174,181	0,708	1,058
84		0,662	177	177	0,886	0,886
85		0,670	202	202	1,023	1,023
86		0,671	156,171	156,171	1,124	1,124
87	7	0,683	201*,157,173	201*,157,173	0,662	0,662
88		0,691	172	172,204	1,029	0,867
89		0,696	197	192,197	1,009	1,090
90		0,703	180	180	1,137	1,137
91		0,708	193	193	1,244	1,244
92		0,716	191	191	1,294	1,294
93	7	0,727	200*	200*	1,010	1,010

Table A.1 (continued)

Calibration	Segment		Congener numbers		RRFs (to DCB)	
Peak number		ERRT (example)	All probables (IUPAC numbers)	All possibles (IUPAC numbers)	All probables	All possibles
50	4	0,366	99	79, 99, 113	0,528	0,614
51		0,378	119	112,119,150	0,723	0,650
52	4	0,388	83	78,83,109	0,557	0,665
53	5	0,398	97	86,97,152	0,554	0,571
54		0,408	87,115	81,87,111,115, 116,117,125, 145	0,903	0,774
55		0,416	85	85	0,649	0,649
56		0,422	136	120,136,148	0,398	0,510
57		0,427	77,110	77,110	0,559	0,453
58		(0,448)	–	154	–	0,500
59	5	0,451	151,82	151,82	0,681	0,681
60		0,460	135	124,135,144	0,617	0,710
61		0,468	107	107,108,147	0,718	0,727
62		0,474	123,149	106,123,149	0,511	0,656
63		0,477	118	118,139,140	0,764	0,663
64		0,495	134	134,143	0,644	0,633
65		0,499	114	114	0,901	0,901
66	5	0,503	122,131	122,131,133	0,662	0,862
67	6	0,510	146	146,161,165, 188	0,639	0,770
68		0,521	132,153	132,153,184	0,615	0,709
69		0,528	105	105,127,168	0,825	0,690
70		0,546	141	141	1,187	1,187
71		0,550	179	179	0,723	0,723
72		0,559	130	130	0,836	0,836
73		0,564	137,176	137,176	0,939	0,953
74	6	0,574	138,160,163	138,160,163, 164	0,771	0,878
75		0,579	158	158,186	0,994	1,034
76		0,590	126,129,178	126,129,178	0,670	0,919
77		0,601	175	166,175	0,335	0,625
78		0,607	187	159,182,187	0,985	0,949
79	6	0,616	183	162,183	0,857	0,882
80	7	0,627	128	128	1,043	1,043
81		0,636	167	167	0,936	0,936
82		(0,641)	185	185	1,262	1,262
83		0,652	174	174,181	0,708	1,058
84		0,662	177	177	0,886	0,886
85		0,670	202	202	1,023	1,023
86		0,671	156,171	156,171	1,124	1,124
87	7	0,683	201*,157,173	201*,157,173	0,662	0,662
88		0,691	172	172,204	1,029	0,867
89		0,696	197	192,197	1,009	1,090
90		0,703	180	180	1,137	1,137
91		0,708	193	193	1,244	1,244
92		0,716	191	191	1,294	1,294
93	7	0,727	200*	200*	1,010	1,010

Tableau A.1 (*fin*)

Etalonnage	Section	ERRT (exemple)	Numéros des congénères		RRFs (par rapport au DCB)	
			Tous probables (numéro UICPA)	Tous possibles (numéro UICPA)	Tous probables	Tous possibles
94	8	0,736	169	169	0,734	0,734
95		0,759	170,190	170,190	0,782	0,904
96		0,769	198	198	0,939	0,939
97		0,775	199*	199*	0,705	0,705
98		0,785	196,203	196,203	1,287	1,265
99	8	0,812	189	189	1,325	1,325
100		0,838	195,208	195,208	0,593	0,593
101		0,852	207	207	1,164	1,164
102		0,877	194	194	1,640	1,640
103		0,885	205	205	1,234	1,234
104	9	0,945	206	206	1,469	1,469
105		1,000	209 (étalon interne)	209(étalon interne)	1,000	1,000

*Numérotation conforme aux règles UICPA.

Numérotation Ballschmiter et Zell [6] comme suit: 199 (UICPA) = 201 (Ballschmiter)
200 (UICPA) = 199 (Ballschmiter)
201 (UICPA) = 200 (Ballschmiter)

NOTES

1 Les valeurs de ERRT du tableau sont des exemples déterminés d'après le chromatogramme de la figure A.1 et ne doivent pas être utilisées dans la méthode. Les valeurs de ERRT doivent être déterminées pour le système individuel de chromatographie en phase gazeuse utilisé (11.4.1).

2 Les valeurs figurant entre parenthèses sont des valeurs calculées pour les pics (congénères) qui n'apparaissent pas dans le mélange d'essai (5.5), par exemple ERRT (pic 44 = 0,322).

3 Les références [3], [4], [5], [6] et [7] ont été utilisées afin d'identifier les congénères représentés par chaque pic dans le mélange d'essai, donné dans le présent tableau et dans le chromatogramme de la figure A.1.

Table A.1 (concluded)

Calibration	Segment		Congener numbers		RRFs (to DCB)	
Peak number		ERRT (example)	All probables (IUPAC numbers)	All possibles (IUPAC numbers)	All probables	All possibles
94	8	0,736	169	169	0,734	0,734
95		0,759	170,190	170,190	0,782	0,904
96		0,769	198	198	0,939	0,939
97		0,775	199*	199*	0,705	0,705
98		0,785	196,203	196,203	1,287	1,265
99	8	0,812	189	189	1,325	1,325
100		0,838	195,208	195,208	0,593	0,593
101		0,852	207	207	1,164	1,164
102		0,877	194	194	1,640	1,640
103		0,885	205	205	1,234	1,234
104	9	0,945	206	206	1,469	1,469
105		1,000	209 (internal standard)	209 (internal standard)	1,000	1,000

* Numbered according to IUPAC rules.

Ballschmiter & Zell numbering [6] as follows:

199 (IUPAC) = 201 (Ballschmiter)
200 (IUPAC) = 199 (Ballschmiter)
201 (IUPAC) = 200 (Ballschmiter)

NOTES

- 1 The ERRT values in the table are examples determined from the chromatogram in figure A.1 and should not be used in the method. ERRT values shall be determined for the individual GC system being used (11.4.1).
- 2 Values appearing in parentheses are calculated values for peaks (congeners) that do not appear in the test mixture (5.5), e.g. ERRT (Peak 44 = 0,322).
- 3 References [3], [4], [5], [6] and [7], were used to aid the identification of congeners represented by each peak in the test mixture, listed in this table and shown on the chromatogram in figure A.1.

Tableau A.2 – Ordre d'élution des PCB

Numéro du congénère (UICPA)	Temps de rétention relatif par rapport au DCB	Facteur de réponse relatif	Numéro du congénère (UICPA)	Temps de rétention relatif par rapport au DCB	Facteur de réponse relatif
1	0,147	0,035	48	0,443	0,488
2	0,185	0,035	65	0,445	0,738
3	0,188	0,017	62	0,446	1,008
10	0,214	0,230	35	0,451	0,329
4	0,214	0,033	104	0,453	0,400
7	0,245	0,606	44	0,460	0,460
9	0,245	0,341	37	0,463	0,509
6	0,258	0,334	59	0,463	0,527
8	0,265	0,181	42	0,464	0,695
5	0,265	0,105	72	0,475	0,484
14	0,283	0,268	71	0,475	0,411
19	0,290	0,267	41	0,475	0,480
30	0,302	0,720	64	0,476	0,539
11	0,309	0,394	68	0,480	0,637
12	0,314	0,157	96	0,482	0,378
13	0,316	0,176	40	0,486	0,634
18	0,322	0,275	103	0,490	0,533
15	0,323	0,094	57	0,491	0,527
17	0,324	0,362	100	0,497	0,515
24	0,334	0,696	67	0,497	0,527
27	0,336	0,435	58	0,502	0,535
16	0,345	0,392	63	0,504	0,639
32	0,346	0,244	61	0,508	1,074
23	0,359	0,439	94	0,508	0,396
34	0,360	0,535	74	0,509	0,589
54	0,362	0,320	70	0,515	0,578
29	0,364	0,556	76	0,515	0,509
26	0,373	0,529	98	0,516	0,548
25	0,375	0,439	102	0,517	0,400
50	0,382	0,599	93	0,518	0,586
31	0,383	0,493	66	0,519	0,567
28	0,384	0,750	80	0,521	0,639
21	0,394	0,931	95	0,521	0,389
33	0,397	0,392	88	0,523	0,605
20	0,397	0,636	121	0,526	0,672
53	0,399	0,317	91	0,529	0,501
51	0,404	0,527	55	0,530	0,728
22	0,406	0,960	155	0,540	0,515
45	0,413	0,474	56	0,541	0,728
36	0,417	0,259	60	0,541	0,892
46	0,424	0,411	92	0,547	0,472
39	0,428	0,305	84	0,547	0,339
69	0,430	0,705	89	0,551	0,493
73	0,434	0,510	90	0,554	0,536
52	0,434	0,367	101	0,554	0,587
43	0,437	0,442	113	0,559	0,530
38	0,438	0,413	99	0,560	0,538
49	0,439	0,569	79	0,562	0,774
47	0,442	0,745	119	0,569	0,723
75	0,442	0,567	150	0,569	0,498

Table A.2 – Elution order of PCB

Congener number (IUPAC)	Relative retention time to DCB	Relative factor response	Congener number (IUPAC)	Relative retention time to DCB	Relative response factor
1	0,147	0,035	48	0,443	0,488
2	0,185	0,035	65	0,445	0,738
3	0,188	0,017	62	0,446	1,008
10	0,214	0,230	35	0,451	0,329
4	0,214	0,033	104	0,453	0,400
7	0,245	0,606	44	0,460	0,460
9	0,245	0,341	37	0,463	0,509
6	0,258	0,334	59	0,463	0,527
8	0,265	0,181	42	0,464	0,695
5	0,265	0,105	72	0,475	0,484
14	0,283	0,268	71	0,475	0,411
19	0,290	0,267	41	0,475	0,480
30	0,302	0,720	64	0,476	0,539
11	0,309	0,394	68	0,480	0,637
12	0,314	0,157	96	0,482	0,378
13	0,316	0,176	40	0,486	0,634
18	0,322	0,275	103	0,490	0,533
15	0,323	0,094	57	0,491	0,527
17	0,324	0,362	100	0,497	0,515
24	0,334	0,696	67	0,497	0,527
27	0,336	0,435	58	0,502	0,535
16	0,345	0,392	63	0,504	0,639
32	0,346	0,244	61	0,508	1,074
23	0,359	0,439	94	0,508	0,396
34	0,360	0,535	74	0,509	0,589
54	0,362	0,320	70	0,515	0,578
29	0,364	0,556	76	0,515	0,509
26	0,373	0,529	98	0,516	0,548
25	0,375	0,439	102	0,517	0,400
50	0,382	0,599	93	0,518	0,586
31	0,383	0,493	66	0,519	0,567
28	0,384	0,750	80	0,521	0,639
21	0,394	0,931	95	0,521	0,389
33	0,397	0,392	88	0,523	0,605
20	0,397	0,636	121	0,526	0,672
53	0,399	0,317	91	0,529	0,501
51	0,404	0,527	55	0,530	0,728
22	0,406	0,960	155	0,540	0,515
45	0,413	0,474	56	0,541	0,728
36	0,417	0,259	60	0,541	0,892
46	0,424	0,411	92	0,547	0,472
39	0,428	0,305	84	0,547	0,339
69	0,430	0,705	89	0,551	0,493
73	0,434	0,510	90	0,554	0,536
52	0,434	0,367	101	0,554	0,587
43	0,437	0,442	113	0,559	0,530
38	0,438	0,413	99	0,560	0,538
49	0,439	0,569	79	0,562	0,774
47	0,442	0,745	119	0,569	0,723
75	0,442	0,567	150	0,569	0,498

Tableau A.2 (fin)

Numéro du congénère (UICPA)	Temps de rétention relatif par rapport au DCB	Facteur de réponse relatif	Numéro du congénère (UICPA)	Temps de rétention relatif par rapport au DCB	Facteur de réponse relatif
112	0,570	0,728	130	0,694	0,836
109	0,573	0,845	176	0,696	0,9230
78	0,574	0,979	137	0,698	0,976
83	0,574	0,557	160	0,705	1,046
152	0,578	0,460	163	0,705	0,876
97	0,581	0,554	164	0,705	0,865
86	0,582	0,700	138	0,705	0,726
116	0,584	1,228	186	0,707	1,074
125	0,585	0,488	158	0,708	0,994
81	0,586	0,629	129	0,715	0,875
145	0,586	0,596	126	0,716	0,418
117	0,586	0,781	178	0,718	0,545
115	0,588	0,995	166	0,721	0,915
87	0,588	0,896	175	0,725	0,335
111	0,589	0,580	182	0,729	0,990
85	0,593	0,649	187	0,729	0,985
148	0,595	0,486	159	0,729	0,872
120	0,596	0,654	183	0,736	0,857
136	0,596	0,390	162	0,737	0,906
77	0,600	0,335	128	0,739	1,043
110	0,602	0,571	167	0,745	0,936
154	0,605	0,500	185	0,748	1,262
82	0,615	0,679	174	0,759	0,708
151	0,619	0,689	181	0,759	1,409
135	0,625	0,617	177	0,765	0,886
144	0,629	0,769	171	0,771	1,028
124	0,627	0,745	202	0,771	1,023
147	0,630	0,527	156	0,772	1,220
108	0,631	0,935	173	0,777	1,795
107	0,632	0,718	157	0,780	1,051
123	0,634	0,583	201	0,781	0,324
149	0,636	0,502	204	0,783	0,705
106	0,636	0,882	192	0,788	1,404
118	0,638	0,764	172	0,789	1,029
139	0,639	0,634	197	0,790	0,836
140	0,639	0,591	180	0,797	1,137
143	0,647	0,622	193	0,800	1,247
134	0,648	0,644	191	0,805	1,294
114	0,651	0,901	200	0,809	1,010
142	0,652	1,069	169	0,822	0,734
131	0,653	0,746	170	0,833	0,659
122	0,655	0,636	190	0,833	1,150
133	0,655	1,008	198	0,843	0,939
165	0,659	0,946	199	0,846	0,705
188	0,659	0,644	196	0,852	1,082
146	0,663	0,639	203	0,852	1,430
161	0,664	0,849	189	0,871	1,325
184	0,668	0,882	208	0,888	1,032
132	0,670	0,641	195	0,888	0,364
153	0,670	0,604	207	0,898	1,164
105	0,672	0,825	194	0,917	1,640
168	0,673	0,735	205	0,922	1,234
127	0,674	0,512	206	0,963	1,469
141	0,686	1,187	209	1,000	1,000
179	0,686	0,723			

NOTES

1 Résultats obtenus au moyen d'une colonne à haut rendement, en phase gommeuse de phénylméthylsilicone 5 % réticulé 50 m x 0,2 mm (diamètre intérieur) x 0,11 µm (épaisseur du film).

2 Les RRT et RRF de ce tableau ont été calculés à partir des valeurs données en [4] et sont relatifs au DCB.