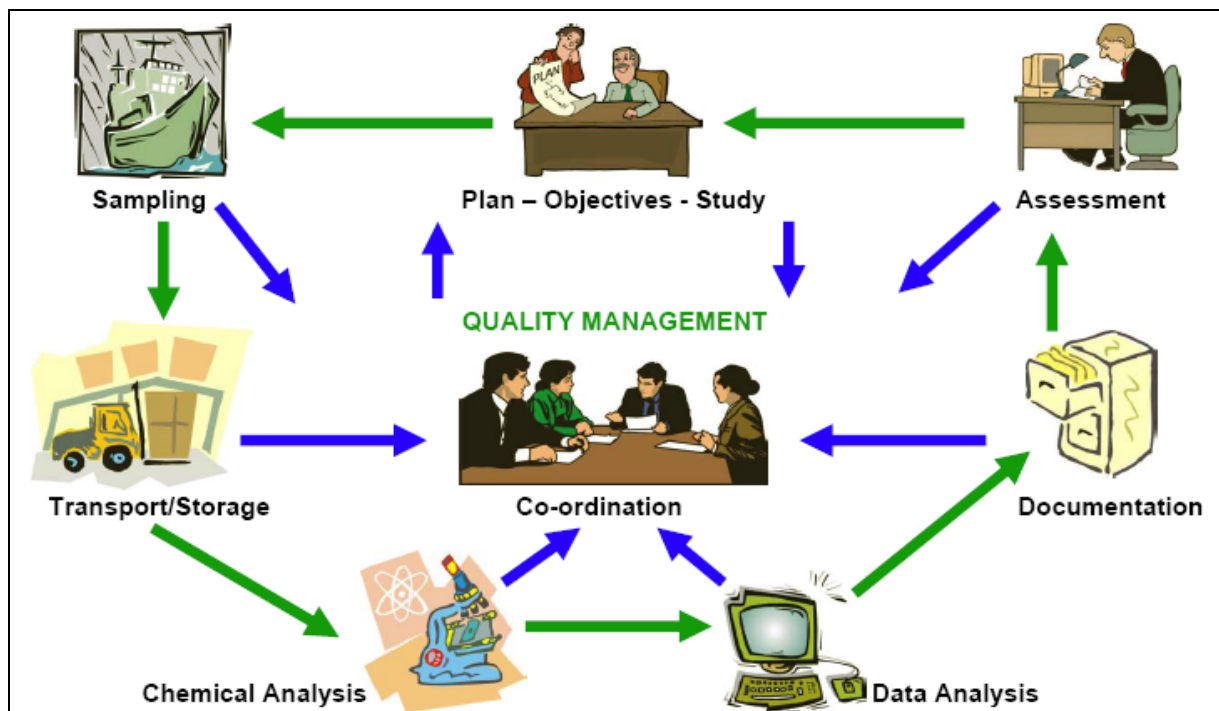




Guide pour l'Analyse des Polluants Organiques Persistants (POPs)



PNUE Substances Chimiques, DTIE

Mars 2007

IOMC

PROGRAMME INTER-ORGANISATIONS POUR LA GESTION SAINTE DES SUBSTANCES CHIMIQUES
Un agrément coopératif entre le PNUE, l'OIT, la FAO, l'OMS, l'ONUDI, l'UNITAR et l'OCDE

**Guide pour l'Analyse des Polluants
Organiques Persistants (POPs)**

Mars 2007

Cette publication reflète les conclusions et les recommandations pour l'analyse des POPs d'après les trois ateliers régionaux tenus dans le cadre du projet PNUE/GEF «Evaluation des Capacités Existantes et des Besoins en Renforcement de Capacités pour Analyser les Polluants Organiques Persistants (POPs) dans les Pays en Voie de Développement ». Le projet est financé par le GEF (Fonds pour l'Environnement Mondial) et mis en œuvre par le PNUE Substances Chimiques. Le co-financement du projet est assuré par les gouvernements du Canada, de l'Allemagne, du Japon, et avec l'appui technique du PNUE Substances Chimiques.

Les trois ateliers pendant la 1^{ère} phase du projet ont été tenus :

- Du 5 au 9 Septembre 2005 pour les pays latino-américains et des Caraïbes à Montevideo, Uruguay
- Du 4 au 6 Octobre 2005 pour les pays africains à Prétoria, Afrique du Sud, et
- Du 13 au 16 Décembre 2005 pour les pays Asiatiques et d'Europe de l'Est et du Centre à Beijing, R.P de Chine.

La désignation employée et le matériel présenté dans ce rapport n'impliquent aucune expression ou opinion quelconque de la part des Nations Unies ou du PNUE au sujet du statut juridique de quelque pays, territoire, ville ou secteur que soit ou de quelque autorité, ou concernant quelque délimitation de frontières que ce soit. Les opinions exprimées dans ce document ne reflètent nécessairement pas les points de vue du PNUE.

Cette publication a été préparée par le Chef de projet, Dr. Heidelore Fiedler, PNUE Substances Chimiques, DTIE. Les commentaires et les contributions de Dr. Gunilla Lindström, Dr. Bert van Bavel (tous deux de l'Université Örebro, Suède), Dr. Jacob de Boer (Université Libre d'Amsterdam), et Dr. Wayne Whipple (US-EPA) ont été fortement appréciés.

Page de garde: Dessin, courtoisie de Dr. Jacob de Boer, IVM VU Amsterdam, Les Pays Bas

Cette publication est produite dans le cadre du Programme de l'Inter - Organisations pour la Gestion Saine des Produits Chimiques (IOMC) .

Le Programme Inter-Organisation pour la Gestion Saine des Produits Chimiques (IOMC), a été établi en 1995 par le PNUE, l'OIT, la FAO, l'OMS, l'ONUDI et l'OCDE (Organismes participants), suivant les recommandations de la Conférence des Nations Unies en 1992 sur l'Environnement et le Développement pour renforcer la coopération et améliorer la coordination dans le domaine de la sécurité chimique. En Janvier 1998, l'UNITAR a officiellement joint l'IOMC comme Organisation Participante. Le but de l'IOMC est de favoriser la coordination des politiques et les activités des organismes participants, conjointement ou séparément, pour assurer la gestion saine des produits chimiques par rapport à la santé humaine et à l'environnement.

Le contenu de cette publication peut être librement cité ou réimprimé, mais tout en reconnaissant et faisant référence au numéro du document. Une copie de la publication contenant la citation ou la réimpression devrait être envoyée au PNUE Substances Chimiques.

Les copies de ce rapport sont disponibles au :

PNUE Substances Chimiques, DTIE
Maison Internationale de l'Environnement
11-13 Chemin des Anémones
CH-1219 Châtelaine (Genève), Suisse
Tel.: +41 (22) 917 8170
Fax: +41 (22) 797 3460
e-mail: chemicals@unep.ch

L'Unité Substances Chimiques fait partie de la Division Technologie, Industrie et Économie du PNUE

Mars 2007

Guide pour l'Analyse des Polluants Organiques Persistants (POPs)

Table des Matières

	Page
Table des Matières.....	i
Abréviations et Acronymes.....	ii
1 Introduction.....	1
2 Analyse des POPs.....	3
2.1 Echantillonnage.....	4
2.1.1 Procédures Générales d'Échantillonnage.....	5
2.1.2 Infrastructure et Installation.....	5
2.1.3 Mode Opérateur Normalisé.....	6
2.1.4 Sous-traitance d'un Laboratoire d'Échantillonnage.....	7
2.2 Transport et Stockage.....	7
2.3 Analyse.....	8
2.3.1 Installation et Infrastructure.....	8
2.3.2 Extraction.....	9
2.3.3 Purification.....	10
2.3.4 Séparation.....	10
2.3.5 Identification.....	12
2.3.6 Quantification.....	13
2.3.7 Préparation des Rapports.....	14
2.3.8 Définitions.....	14
2.4 Autres Facteurs Importants à Considérer.....	15
2.4.1 Entretien de l'Équipement.....	15
2.4.2 Formation du Personnel de Laboratoire.....	15
2.4.3 Les Locaux.....	15
3 Références.....	17

Abréviations et Acronymes

°C	Degré Celsius
%	pour cent
AOAC	Association Officielle des Chimistes Analytiques
ASTM	Société Américaine pour les Essais et les Matériaux
BAT	Les Meilleures Techniques Disponibles
BEP	Les Bonnes Pratiques Environnementales
COP	La Conférence des Parties
DDE	Dichlorodiphényldichloroéthylène, métabolite du DDT
DDT	Dichlorodiphényltrichloroéthane
DTIE	Division de la Technologie, de l'Industrie et de l'Economie
EC	Commission Européenne
ECD	Détecteur à capture d'électrons
EPA	Agence pour la Protection de l'Environnement
EU	Union Européenne
GEF	Fonds pour l'Environnement Mondial
GEMS	Système de Surveillance Global de l'Environnement
GPS	Système de Positionnement Global
HPLC	Chromatographie Liquide Haute Performance
HRGC	Chromatographie en phase gazeuse haute résolution
HRMS	Spectrométrie de masse de haute résolution
LOD	Limite de détection
LOQ	Limite de quantification
MON	Mode Opérateur Normalisé (SOP, en anglais)
MS	Détecteur de masse sélective
ND	Non Déterminé
OECD	Organisation pour la Coopération et le Développement Économique
OHS	Sécurité et Hygiène du Travail
OMS	Organisation Mondiale de la Santé (WHO ; en anglais)
PCB	Polychlorobiphényles
PCDD	Polychlorodibenzo- <i>p</i> -dioxines
PCDE	Polychlorodiphényl éthers
PCDF	Polychlorodibenzofurannes

PFE	Extraction liquide sous pression
PNUE	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
POP(s)	Polluant(s) Organiques Persistants
QA	Assurance qualité
QC	Contrôle de qualité
SC	Convention de Stockholm
SFE	Extraction sur phase solide
SI	Système International (des Unités)
SIM	Mode ions sélectionnés
SSC	Secrétariat de la Convention de Stockholm
UNEP	Programme des Nations Unies pour l'Environnement
US	États-Unis

Unités

kg	kilogramme
g	gramme
mg	milligramme
µg	microgramme
pg	pico gramme
fg	femto gramme
mL	millilitre
µL	microlitre
m ³	mètre cube
ppqt	partie-par-quadrillion
ppm	partie-par-million

Document d'Orientation pour l'Analyse des Polluants Organiques Persistants (POPs)

1 INTRODUCTION

La Division PNUE Substances Chimiques exécute le projet taille moyenne financé par le GEF "Évaluation des capacités existantes et des besoins en renforcement de capacités pour analyser les polluants organiques persistants (POPs) dans les pays en voie de développement " (pour de plus amples informations, voir le site <http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/default.htm>). Outre le GEF, les gouvernements du Canada, de l'Allemagne, et du Japon contribuent financièrement à ce projet. Ce projet de deux ans répond aux besoins des pays en matière d'analyse de laboratoire des POPs, conformément à la Convention de Stockholm, et aux conditions nécessaires pour conduire de telles analyses de façon durable. Le projet se concentre essentiellement sur l'analyse des 12 POPs listés dans les annexes A, B, et C de la Convention de Stockholm. Les besoins d'analyse des POPs sous la Convention de Stockholm dérivent principalement de trois facteurs :

1. L'évaluation d'efficacité de la mise en œuvre de la Convention de Stockholm (Article 16) pour les matrices air ambiant, lait maternel, et sang humain pour une première évaluation en 2008. Ces matrices sont stipulées dans la décision SC-2/13 de la deuxième réunion de la Conférence des Parties de la Convention de Stockholm (SC COP-2 2006);
2. Les valeurs limites pour les PCDD/PCDF (article 5), pour lesquels le groupe d'experts de BAT/BEP a suggéré des niveaux de performance dans les émissions atmosphériques (chapitres d'ébauche des directives révisées, pour téléchargement sur la page Web de la Convention de Stockholm http://www.pops.int/documents/batbep_advance/intersessional_work/draft_guide.htm, SSC 2006);
3. Les valeurs limites provisoires pour les "faibles teneurs en POPs" (Article 6) pour les déchets de POPs (solides/liquides, matrices techniques et émissions atmosphériques) telles qu'établies sous la Convention de Bâle pour les 12 POPs (pour le téléchargement voir le site <http://www.basel.int/techmatters/index.html> et suivre la version langage, SBC 2006).

Les résultats de ce projet du PNUE/GEF comprennent:

1. Une banque de données des laboratoires opérationnels dans le monde entier selon leurs capacités à analyser différentes classes de POPs dans différentes matrices. Les données seront stockées dans une banque de données de recherche accessible.
2. Critères recommandés pour :
 - (a) Prélèvement, identification, quantification des POPs
 - (b) Pour faire fonctionner les laboratoires d'analyse de POPs de façon durable.

La Division PNUE Substances Chimiques, DTIE, a établi une banque de données de laboratoires pour l'analyse des POPs contenant des informations sur les laboratoires ayant une expérience dans l'analyse des POPs, ces informations ont été recueillies suite à un questionnaire fourni par ce projet. La banque de données est accessible sur la page Web du projet.

De Septembre à Décembre 2005, trois ateliers régionaux ont été tenus et des participants venant de quatre régions ont proposé les critères qui produiraient des données de haute qualité

sur les POPs. Les différents rapports d'ateliers (PNUE/GEF 2005) peuvent être téléchargés à partir du site <http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/workshops.htm>.

Ce rapport a été compilé comme document d'orientation pour les laboratoires effectuant l'analyse des POPs, sur la base des résultats des trois ateliers régionaux et modifié par les expériences acquises pendant les visites aux laboratoires pilotes qui participent à ce projet PNUE/GEF et la formation entreprise au cours du projet.

2 ANALYSE DES POPs

Le but de ce document d'orientation est de fournir des informations aux laboratoires et aux clients sur la manière de produire des données fiables sur les niveaux de concentration des polluants organiques persistants (POP) dans diverses matrices. L'application de ce document devrait aider à produire des résultats de qualité comparable, base de l'acceptation mutuelle des données entre les pays. Si les clients peuvent compter sur des résultats analytiques développés dans d'autres pays ou d'autres laboratoires, les reproductions des travaux et des essais peuvent être évités en économisant ainsi du temps et de l'argent. Sur plusieurs aspects, l'analyse des POPs ne diffère d'aucune autre analyse chimique pour la détermination de la concentration de la masse d'un analyte d'intérêt dans une matrice donnée. Par conséquent, ce document comprend des éléments de bon sens pratique comme les aspects de " Bonnes Pratiques de Laboratoire "(OCDE 1998) et les descriptions trouvées ailleurs ou déjà en place dans les laboratoires en raison d'autres types d'analyses chimiques. Néanmoins, il y a des critères spécifiques pour l'analyse des POPs et ceux-ci devraient être pris en compte quant à l'exécution de l'analyse concernant les accords multilatéraux sur l'environnement tels que les Conventions de Stockholm, de Rotterdam ou de Bâle. Il devrait être également noté qu'il y a régulièrement des améliorations sur les techniques analytiques et l'instrumentation et donc, ce guide doit être considéré comme un document dynamique, sujet à des modifications et recommandations pour la consultation, la lecture et pour d'autres sources d'information.

Plus d'informations sur l'analyse des POPs peuvent être trouvées dans les documents écrits préparés sous ce projet du PNUE/GEF tels que les documents de formation et les présentations au cours des ateliers.

Tout comme l'analyse de n'importe quelle substance chimique, l'analyse des POPs comprend les trois principales étapes suivantes :

1. L'échantillonnage;
2. Le transport et le stockage des échantillons;
3. L'analyse (extraction, purification, séparation, identification, quantification et préparation du rapport).

Avant le début de l'analyse de n'importe quel POP, une conception appropriée de l'étude doit être établie pour s'assurer que l'échantillonnage et l'analyse répondront aux objectifs de l'étude. Par conséquent, une collaboration étroite entre le laboratoire et le client doit être établie pour comprendre les objectifs de l'étude et satisfaire en juste proportion tous les besoins. Toutes les activités mentionnées ci-dessus de (1) à (3) devraient être conduites par les professionnels qualifiés, selon un plan bien élaboré et en utilisant des méthodes internationalement ou nationalement approuvées, mettant en œuvre la même méthode chaque fois pendant la durée du programme. Il devrait être compris que les erreurs dans l'échantillonnage ou l'analyse – et dans le rapport ou le stockage des données ou toute déviation dans les modes opératoires normalisés peuvent aboutir à des données sans signification ou même préjudiciables au programme.

Le contrôle de qualité et l'assurance qualité sont des facteurs importants dans l'échantillonnage et l'analyse. N'importe quelle méthode exécutée doit être vérifiée suivant

un canevas où les critères optimaux opérationnels sont définis, aussi l'analyse périodique des substances de référence certifiées, de celles propres au laboratoire, des échantillons divisés et des échantillons dont la composition chimique n'est pas connue par l'analyste, doivent faire l'objet de contrôle de qualité et d'assurance qualité routinier. (Note: l'approvisionnement en de tels matériaux doit être assuré). Les tests d'inter - comparaison sont des composantes essentielles dans l'assurance qualité des résultats et sont considérés indispensables dans la mise en oeuvre d'un réseau régional de laboratoires. Une recommandation serait d'avoir au moins un test d'inter - comparaison par an réalisé pour chaque matrice et POP d'intérêt pour la région.

Les laboratoires peuvent adopter les méthodes de EU / EPA / AOAC / ASTM, *etc.*, ou toute autre méthode publiée pour l'extraction de l'échantillon, la purification, l'analyse, et doivent les valider dans le laboratoire. Les conditions de base exigées sont :

- Le laboratoire doit pouvoir prouver que l'infrastructure, l'instrumentation sont appropriées et que le personnel est bien formé pour conduire des analyses spécifiques ;
- La validation des méthodes analytiques y compris les méthodes internes au laboratoire ;
- Les Modes Opératoires Normalisés (MONs) pour les méthodes validées, y compris tout l'équipement et les consommables de laboratoire ;
- Les critères de qualité QA/QC décrits dans les MONs, *par exemple* l'analyse d'échantillons blancs, l'utilisation de substances de référence, le ratio signal/bruit, et la sensibilité du système analytique.

Compte tenu du fait qu'il y a de nombreuses raisons pour l'échantillonnage et l'analyse des POPs et qu'il y a également tant de matrices et de méthodes qui peuvent être employées, il n'est pas du ressort de ce document de discuter de toutes ces méthodes. Dans les quatre prochaines sections, les points clés pour l'échantillonnage, le transport et le stockage, et l'analyse sont considérés.

2.1 Echantillonnage

L'objectif de n'importe quelle activité d'échantillonnage est d'obtenir un échantillon qui peut répondre à l'objectif de l'étude commanditée par le client. Dans cette activité il est indispensable d'assurer la représentativité et l'intégrité de l'échantillon tout le long du processus entier d'échantillonnage. De plus, les exigences de qualité en terme d'équipement, de transport, d'étalonnage, et de traçabilité sont indispensables. Il est important que toutes les procédures de prélèvement soient convenues et documentées avant de commencer une campagne d'échantillonnage.

L'analyte (= POP d'intérêt), la matrice, le site de prélèvement, le temps ou la fréquence, et les conditions doivent être déterminés selon l'objectif de l'échantillonnage.

Bien qu'il puisse être revenir trop onéreux d'obtenir une accréditation complète pour l'échantillonnage, les procédures d'assurance qualité et de contrôle de qualité (QA/QC) pour l'échantillonnage devraient être mises en place.

2.1.1 Procédures Générales d'Échantillonnage

Les procédures générales d'échantillonnage comprennent :

- La préparation des équipements d'échantillonnage, éventuellement l'expédition des échantillonneurs;
- L'établissement des critères pour l'acceptation des échantillons au laboratoire;
- L'établissement des Modes Opératoires Normalisés pour l'échantillonnage;
- L'établissement des procédures d'assurance qualité, *par exemple*, blancs de terrain, chaîne de responsabilité.

2.1.2 Infrastructure et Installation

Les conditions indispensables d'échantillonnage comprennent :

- Équipement: Avoir le matériel d'échantillonnage approprié selon le type de matrice et le POP (dragueur, HiVol, bouteilles pour l'eau, *etc.*);
- Matériel: Instrumentation de prélèvement qui soit compatible avec l'analyte, y compris les ustensiles, récipients, *etc.* (acier inoxydable, verre, jamais du plastique);
- Protection individuelle: Les personnes responsables du prélèvement doivent porter un ensemble de protection approprié selon le type d'échantillon avec lequel ils vont travailler (gants, bottes en caoutchouc, lunettes, *etc.*);
- Blancs témoins: Ceux-ci permettent l'évaluation d'une contamination potentielle;
- Conservation: Les échantillons et les blancs témoins seront conservés selon les exigences de la matrice et le type de POP;
- Transport: Un moyen de transport approprié qui réduit au minimum la possibilité de contaminer l'échantillon, assurant ainsi son intégrité et sa conservation jusqu'à ce qu'il atteigne le laboratoire responsable de l'analyse;
- Disponibilité d'équipement de surveillance "in situ": pour mesurer les paramètres environnementaux appropriés à chaque environnement. Les conditions environnementales devraient être enregistrées;
- Les références géographiques et registres photographiques : Disponibilité du GPS pour localiser des sites de prélèvement avec précision pour le repérage ultérieur du site;
- Protocole normalisé: Des procédures de prélèvement bien établies doivent être appliquées. De tels protocoles de prélèvement ont été développés par des établissements ou des organismes comme ASTM (Société Américaine pour les Essais et les Matériaux), la EC (Commission Européenne), US-EPA (Agence de Protection de l'Environnement des Etats Unis d'Amérique), GEMS (Système de Surveillance Global de l'Environnement), OMS (Organisation Mondiale de la Santé). Cependant, il doit être noté que de tels protocoles doivent être mis à jour ou ajustés au besoin;
- Étiquetage: Des étiquettes sans ambiguïté sont nécessaires ;
- Interface entre le personnel de prélèvement et le laboratoire analytique: Une collaboration étroite est cruciale entre les planificateurs du projet, les échantillonneurs, le laboratoire analytique, et les utilisateurs des données;

- Formation du personnel : Le personnel devrait être suffisamment formé et familiarisé avec les techniques d'échantillonnage. Un expert en matière d'écosystème est nécessaire dans le groupe et certaines personnes du terroir pourraient servir de guides;
- Capacité de stockage: Le laboratoire doit disposer d'une capacité de stockage appropriée, *c.-à-d.*, réfrigérateurs ou congélateurs aux températures suffisamment basses et stables, afin d'assurer l'intégrité des échantillons. Ces températures devraient être surveillées et enregistrées de façon continue.
- Traitement des déchets: Considération sur le traitement/manipulation adéquat des déchets générés au moment de l'échantillonnage.

2.1.3 Mode Opérateur Normalisé

Un Mode Opérateur Normalisé (MON) doit être établi pour chaque type de matrice (note : plusieurs matrices semblables peuvent être combinées). Dans ces MON, les conditions suivantes doivent être prises en compte :

- L'objectif de la campagne d'échantillonnage, y compris les protocoles d'échantillonnage et les spécifications;
- La taille de l'échantillon selon les conditions et les limitations analytiques afin de respecter la réglementation ou autres objectifs de l'étude;
- Description et localisation géographique des sites de prélèvement, préférentiellement avec les coordonnées GPS;
- Directives pour des échantillons représentatifs;
- Critères pour les échantillons composites, *par exemple*, nombre de sous - échantillons, homogénéisation;
- Date, heure de prélèvement de l'échantillon;
- Conditions pendant l'échantillonnage;
- Intervalles de temps entre les campagnes de prélèvement;
- Spécifications de l'équipement d'échantillonnage, y compris les procédures d'opération, de maintenance et de nettoyage;
- Identité de la personne qui a prélevé l'échantillon;
- Description complète des caractéristiques de l'échantillon ;
- Etiquetage (les numéros d'échantillons devraient être assignés dans le protocole et les étiquettes préparées emportées sur le terrain);
- Etiquetage des échantillons (sur le terrain) et enregistrement d'échantillon pour davantage de suivi ultérieur;
- Indication du niveau attendu de concentration en POPs dans l'échantillon;
- Toute observation additionnelle pouvant aider à l'interprétation des résultats;
- Procédures d'assurance qualité pour éviter la contamination croisée.

Le MON devrait également contenir une section avec des détails sur le matériel de protection individuel qui doit être porté et une liste appropriée d'autres problèmes de sécurité.

2.1.4 Sous-traitance d'un Laboratoire d'Échantillonnage

Aucune recommandation générale ne peut être donnée en ce qui concerne la personne qui devrait effectuer l'échantillonnage. Pour certaines matrices, *par exemple*, le sang humain, il n'y a aucun doute que ce n'est pas le laboratoire mais un spécialiste, *c.-à-d.*, un médecin ou une infirmière, qui doit prélever l'échantillon. Pour les échantillons humains, des considérations d'éthiques doivent aussi être respectées. Il y a du pour et du contre au sujet de la sous-traitance d'un spécialiste en laboratoire pour le prélèvement d'échantillon:

- (a) Avantages: La sous-traitance de l'échantillonnage peut être un avantage pour les laboratoires qui n'ont pas le personnel et l'équipement requis;
Il pourrait assurer une réponse plus immédiate en situation d'urgence ;
- (b) Inconvénients: Le laboratoire doit être sûr que l'échantillonnage a été fait selon les conditions pré-établies;
Si le laboratoire n'est pas présent sur le site de prélèvement, cela peut réduire la valeur ajoutée à l'analyse et son interprétation.

Au cas où une sous-traitance sera effectuée avec un autre laboratoire pour prélever l'échantillon, il est recommandé que le laboratoire analytique établisse et fournisse le protocole d'échantillonnage. Ceux responsables du processus d'échantillonnage doivent appliquer des cachets de sécurité, aussi bien que suivre les critères de conservation pour garantir l'intégrité de l'échantillon pendant le transport.

Dans certains pays, différents services gouvernementaux sont responsables de l'échantillonnage de différentes matrices pour se conformer aux réglementations nationales ou internationales spécifiques, *par exemple*, pour l'importation/l'exportation des denrées alimentaires. Dans les pays où des réglementations existent, le personnel qualifié est nommé par le gouvernement du pays pour faire l'échantillonnage. Dans d'autres pays, les procédures d'échantillonnage peuvent ne pas être mises en place pour l'échantillonnage.

2.2 Transport et Stockage

Le MON comprend également les exigences pour le transport et le stockage. Plus spécifiquement ces exigences sont:

- Les conditions de transport et de stockage pour chaque matrice d'échantillon y compris l'équipement et l'infrastructure adéquats nécessaires, *par exemple*, les congélateurs ;
- La conservation de l'intégrité des échantillons pendant le transport (température, lumière, *etc.*);
- Les dispositions pour un stockage approprié. Ces conditions dépendent de l'analyte et de la matrice, mais en général, les conditions et les périodes suivantes sont proposées:
 - Eau: Réfrigérateur à + 4 °C
 - Biotés et solides: Réfrigérateur à – 20 °C; possibilité à -80 °C quand cela est nécessaire.

- Un stockage approprié comprend également:
 - Un registre pour les performances des réfrigérateurs et des congélateurs, *par exemple*, l'enregistrement et le contrôle de la température;
 - La disponibilité d'une source d'électricité autonome en cas de coupure d'électricité;
 - Les temps d'entreposage recommandés sont:
 - ~ 2 semaines dans le cas de l'extraction,
 - 40 jours pour l'analyse, et
 - plusieurs années pour archiver des échantillons.
- La conservation d'échantillons individuels pour en refaire l'analyse (échantillon pour la contre-expertise) ;
- Pré -traitement analytique de l'échantillon : les critères statistiques pour obtenir des sous échantillons et échantillons composites (regroupements) qui sont représentatifs, l'homogénéisation des solides et tissus;

Note : Il peut y avoir des obligations à remplir et à respecter pour les envois. Dans le cas spécial des échantillons à envoyer dans d'autres pays, les mesures et conditions de contrôle douanier doivent être prise en compte en fonction des restrictions qui peuvent exister.

2.3 Analyse

Pour tout renseignement sur les considérations méthodologiques générales, l'information est fournie dans le document d'orientation telle qu'établie pour le plan de surveillance mondial (PNUE 2007).

Les étapes importantes à considérer sont :

- Les procédures et critères d'acceptation pour la manipulation et la préparation de l'échantillon dans le laboratoire (*par exemple*, homogénéisation);
- Les procédures standard de QA/QC doivent être suivies par le laboratoire;
- La participation aux études de comparaison internationales, l'analyse de substances de référence certifiées sont essentielles.

2.3.1 Installation et Infrastructure

L'analyse des POPs peut être effectuée sur une grande variété de matrices et les concentrations dans les échantillons peuvent s'étendre sur une gamme d'ordres de grandeur variés; *par exemple*, allant de l'ordre du mg/kg (ppm) de PCB dans les huiles de transformateur au fg/m³ (ppqt) (douze ordres de grandeur) de PCDD/PCDF dans l'air ambiant. Afin de garantir la conservation des échantillons, le contrôle de contamination croisée potentielle, la normalisation de la technique, l'étalonnage et le bon entretien des instruments, les exigences listées ci-dessous sont considérés indispensables. En général, le laboratoire devrait être propre et sécurisé, bien organisé, et avoir du personnel approprié et formé pour effectuer les analyses. La mise en application des mesures mentionnées ci-dessus permettra l'accréditation à moyen terme du laboratoire.

Les conditions sont:

- L'environnement général du laboratoire devrait assurer assez d'espace pour chaque étape de l'analyse et pour éviter l'interférence entre les différents échantillons. Ceci comprend:
 - La séparation physique des étalons et des échantillons selon leur origine (par exemple les échantillons industriels d'un côté et ceux de l'environnement de l'autre) ou
 - La concentration attendue en POP (réduire au minimum la contamination croisée en séparant les échantillons fortement contaminés de ceux faiblement contaminés)
 - Le contrôle de la température et la mise à disposition de la climatisation;
 - La disponibilité des hottes d'extraction;
 - Un endroit réservé à la manipulation des produits inflammables ;
 - Des dispositions pour la gestion des déchets de laboratoire
- La mise en place d'une chaîne de responsabilité de l'échantillon: vérifier l'intégrité et la conservation des échantillons (entretien) en termes de température, d'emballages, d'étiquettes, de registres, de personnes responsables à chaque étape, d'établissement des critères d'acceptation (aussi bien les conditions que les quantités de matériel, selon l'analyte et la matrice) ;
- La séparation des aliquotes : dans le cas où une analyse complémentaire doit être effectuée (par exemple granulométrie) avant de congeler l'échantillon ;
- La sélection et validation de la méthode d'analyse: Utiliser le protocole de validation de la méthode suivant le type d'analyte et de matrice (sélectivité, répétabilité, reproductibilité, efficacité d'extraction, taux de récupération, limite de détection, limite de quantification, précision). Qualité des solvants et réactifs (blancs). Verrerie propre (éviter la contamination croisée). Entretien et étalonnage des équipements auxiliaires (fours, balances, tubes à essai, pipettes, verrerie). Les protocoles et les procédures doivent être clairement décrits et documentés.

2.3.2 Extraction

Il existe diverses méthodes pour l'extraction, parmi lesquels le Soxhlet, SFE, PFE, liquide - liquide, *etc.* Après l'extraction, l'extrait sera concentré. Afin d'atteindre cet objectif, la technique devrait être optimisée pour éviter les pertes excessives en analyte. Typiquement cette étape comprend : l'évaporation sous vide ou avec de l'azote (Note: les contrôles de la température, du débit d'azote, et du vide sont essentiels). Le séchage complet de l'extrait devrait être évité.

- Avant ou pendant l'extraction, on devrait éliminer l'eau, les lipides, les protéines, et le soufre. Cela peut être fait par:
 - Élimination de l'eau par le séchage de l'échantillon avec du sulfate de sodium ou par tout procédé équivalent de séchage qui s'est avéré acceptable
 - Élimination des lipides avec de l'acide sulfurique ou par la filtration sur gel après extraction
 - Dénaturation des protéines avec de l'oxalate
 - Élimination du soufre avec le cuivre activé ou par la filtration sur gel après extraction
- L'extraction devrait être normalisée en ce qui concerne la normalisation des temps d'extraction, du type de solvant, la performance du matériel auxiliaire, *etc.*;

- Avant l'extraction, des étalons internes devraient être ajoutés pour contrôler l'efficacité de l'extraction ;
- Les taux de récupération des étalons d'extraction diffèrent selon le POP à analyser et la matrice. Selon les expériences actuelles (des études de comparaisons internationales) en règle générale:
 - Pour les PCB et les pesticides :
80 %-120 % (pour les PCB tétra- et penta-chlorés, des taux de récupération aussi bas que 60 % peuvent être acceptés)
 - Pour les PCDD/PCDF : 50 %-130 % de taux de récupération (pour les PCDD/PCDF hepta-et octa-chlorés 40 %-150 % peuvent être acceptés).

2.3.3 Purification

La purification est effectuée pour enlever les substances/matériels interférents avec l'analyte afin d'obtenir des résultats sans ambiguïté. La purification devrait être effectuée de manière efficace de sorte que la rétention ne soit pas influencée par la matrice (particulièrement quand aucun étalon interne marqué n'est utilisé ou quand aucune détection de masse spécifique n'est présente).

La purification est réalisée avec divers types d'adsorbants, avec différents solvants selon la sélectivité, le conditionnement et le débit dans la colonne. Pendant la purification, les facteurs suivants sont à contrôler et à maintenir:

- Vérification que le profil/modèle (quantités relatives dans l'échantillon) des analytes est maintenu tout le long du processus entier de purification. En d'autres mots, qu'à un taux de récupération satisfaisant, le profil/modèle des analytes à la composition originale est obtenu;
- Un étalon interne est ajouté à une concentration signal/bruit de niveau minimum d'au moins 20/1; avec des concentrations fixes d'étalons internes d'échantillon à échantillon dans l'objectif d'obtenir des facteurs de réponse adéquats;
- Contrôler la coupe des fractions.

2.3.4 Séparation

La séparation des POPs sera effectuée à l'aide de la chromatographie en phase gazeuse avec le détecteur à capture d'électron (ECD), le détecteur de masse sélectif (détecteur MS) ou, si disponible, la spectrométrie de masse à haute résolution (HRMS). Actuellement, seule la chromatographie en phase gazeuse à haute résolution (= la chromatographie gazeuse capillaire) peut réaliser une séparation suffisante. Les colonnes remplies (chromatographie gazeuse) ou toutes autres techniques de séparation telles que le HPLC ne se sont pas avérées appropriées.

- En général, une phase appropriée de chromatographie gazeuse doit être choisie et une bonne séparation des pics au GC doit être faite pour permettre une quantification précise (des critères numériques généraux ne peuvent pas être donnés mais l'utilisation de colonnes capillaires avec des longueurs de 30-60 m, des diamètres internes de 0.15-0.25 mm, une épaisseur de film de 0.1-0.3 μm , et l'utilisation de l'hélium ou l'hydrogène

comme gaz vecteur doivent assurer une résolution suffisante) (note: l'hydrogène ne peut pas être utilisé en combinaison avec la détection de masse (MS));

- La séparation des paires critiques d'isomères et de congénères doit être vérifiée, *par exemple*, les isomères de PCB 28 et 31, 118 et 149, *etc.*; dans l'analyse des dioxines, la séparation des PCDD/PCDF des polychlorodiphényl éthers (PCDE) doit être vérifiée;
- Identification:
 - Pour l'ECD (ou en général, pour des détecteurs non sélectifs de masse), la confirmation des pics devrait être effectuée sur une deuxième colonne de polarité différente. Alternativement, la méthode des ajouts dosés de l'analyte peut être employée;
 - Pour la détection par sélection de masse MS, la confirmation des pics sur une deuxième colonne de polarité différente peut être recommandée;
- Pour l'analyse des PCB et la détection par ECD, au minimum deux étalons internes doivent être utilisés - l'un éluant au début et l'autre à la fin du chromatogramme. Il est recommandé d'utiliser aussi un congénère PCB éluant en milieu de chromatogramme. Ainsi, les trois congénères suivants sont recommandés PCB #112, #155, et #198. Ces trois congénères sont tout à fait stables et ne se retrouvent pas vendus dans le commerce sous forme de mélanges. Note : le décachlorobiphenyl (PCB #209) n'est pas recommandé parce qu'il tend à précipiter facilement dans les solutions d'étalons et lors de longs temps de rétention, les pics tendent à être larges et accusent des effets de rémanence. Le PCB #209 a également été identifié dans des échantillons environnementaux et ne pourrait pas être quantifié si ce congénère est choisi comme étalon interne.
- Une manipulation et une conservation appropriées de tous les étalons et substances de références;
- La vérification des conditions chromatographiques comprend:
 - la résolution, forme symétrique des pics
 - la reproductibilité des temps de rétention
 - la pureté des gaz
 - l'utilisation d'une deuxième colonne de polarité différente comme colonne de confirmation
 - la vérification de la gamme linéaire de l'instrument.
- Etalonnage
 - les solutions d'étalons devraient être préparées et stockées sur la base de w/w (poids/poids) plutôt que sur la base de w/v (poids/volume);
 - les courbes d'étalonnage multi - niveaux d'au moins 5 points;
 - Étalonnage périodique (par exemple 1-2 fois par semaine) et vérification journalière avec un niveau intermédiaire d'étalon (définir un critère de rejet de, par exemple, $\pm 10\%$).
 - Étalonnage du détecteur: Les limites de détection instrumentales de détecteur MS requises sont de $(1-3) \text{ pg} \cdot \mu\text{l}^{-1}$; pour le HRMS la limite de détection de l'instrument est $0.1-3 \text{ pg} \mu\text{l}^{-1}$;
- Le rapport du signal par rapport au bruit doit être égal ou supérieur à 3:1;

- Injection:
 - Assurer la propreté et l'inertie superficielle de l'injecteur (insert en verre désactivé, évaluer l'activité avec un critère d'acceptation, par exemple, pour le DDE/DDT <20 %)
 - Vérifier la relation division/sans division, le débit et l'état du septum
 - La répétabilité doit être assurée (par exemple, critère <5 %), et
 - l'ordre d'injection pour chaque groupe d'échantillons analysés comme suit : blancs, échantillons témoins, duplicata, les étalons de vérification;
- L'enregistrement et la traçabilité des services et de la performance de l'équipement.

2.3.5 Identification

- Le temps de rétention doit correspondre entre l'échantillon et l'étalon interne;
- Les critères d'identification comprennent :
 - L'identification positive devrait être faite utilisant des rapports isotopiques de l'ordre de 20 % de la valeur théorique (pour SIM);
 - Pour l'identification positive avec un détecteur MS, le temps de rétention de l'étalon interne marqué par rapport à la substance non marquée doit être de ± 3 secondes;
 - Le temps de rétention ± 0.2 min pour l'ECD ou un pourcentage indiqué du temps de rétention de l'étalon interne marqué pour les détecteurs MS;
- Des matrices contaminées (ou co-injections) sont recommandées pour vérifier les composés et leur quantification;
- Intégration: Choisir le niveau de base et la relation appropriée du signal/bruit de l'intégration selon le type d'échantillon, vérifier la forme générale du chromatogramme, la forme des pics et vérifier manuellement l'intégration;
- L'utilisation des bibliothèques MS est utile (si un balayage complet est effectué);

Pour les combinaisons HRGC-ECD, les recommandations spécifiques suivantes sont données:

- L'insert désactivé doit être utilisé dans l'injecteur;
- Critères pour le type et la pureté du gaz vecteur pour la colonne. L'hélium, comparé à l'azote, est un meilleur choix pour réaliser la séparation désirée des pesticides POPs et des PCB. Le meilleur gaz vecteur pour réaliser la séparation exigée est l'hydrogène mais il présente des risques pour la sécurité. Si toutes les précautions et procédures de sûreté sont en place l'utilisation d'un générateur d'hydrogène peut être considéré;
- Critères pour la pureté de l'azote en tant que gaz d'appoint pour le détecteur;
- Les procédures de purification de l'échantillon devraient être efficaces pour empêcher la contamination de l'ECD.

Pour les combinaisons de détection HRGC-MS, les recommandations spécifiques suivantes sont données:

- Hélium en tant que gaz vecteur (le seul choix possible);
- Un insert désactivé doit être utilisé dans l'injecteur;
- Conditions de vide de l'instrument ;

- Étalonage des masses et réglage (mise au point) de l'instrument;
- Critères d'identification positive: le rapport isotopique devrait être de l'ordre de 15 % de la valeur théorique.

2.3.6 Quantification

Pour les aspects généraux, consultez le document d'orientation sur le Plan de Surveillance Mondial (UNEP 2007).

En général, la quantification de l'analyte devrait être faite selon la méthodologie de l'étalon interne. Pour les PCDD/PCDF et les PCB apparentés aux dioxines, typiquement des exigences supplémentaires sont requises. Les exigences suivantes sont considérées comme indispensables:

- Pour la préparation et l'entretien des solutions étalons et particulièrement sous des conditions atmosphériques de laboratoire non stables, il est recommandé d'employer la base de w/w plutôt que w/v (poids/poids plutôt que poids/volume) ;
- Au moins un étalon représentatif du groupe d'analyte de POPs à analyser devrait être ajouté à un niveau normal de quantification;
- Pour la quantification on doit s'assurer que la concentration des composés/analytes est dans la marge linéaire précédemment déterminée du détecteur (Note: Cela n'est pas nécessaire quand l'étalonnage à plusieurs niveaux est effectué !);
- Vérification que la concentration des blancs est significativement inférieure à celle des échantillons; recommandation: 10-fois <; et
- Le bruit devrait être défini aussi proche que possible du pic d'intérêt;
- La concentration stipulée de rédaction des rapports a été atteinte;
- Pour la spectrométrie de masse (détecteurs MS), au moins 10 points de données- devraient être sélectionnés à travers un pic pour la quantification (Note: certains instruments le font automatiquement);
- Les performances à atteindre pour chaque échantillon devraient être:
 - LOD pour PCDD/PCDF d'au moins 1/5
 - LOQ de 1/5 pour les autres POPsde la valeur réglementaire à contrôler/ pour obtenir des résultats significatifs;
- Des critères devraient être fixés pour définir les limites inférieures et supérieures de concentrations (voir aussi 2.3.8 "Définitions" à la fin de cette section);
- La valeur à reporter et donc la limite de quantification devrait être d'au moins 1/5 de la valeur limite réglementaire ou niveau d'intérêt ou concentration de base (également couverte dans la section 2.3.7 "Préparation des Rapports");
- Étalonage:
 - Les étalons internes marqués sont une valeur ajoutée;
 - Des étalonnages à points multiples devraient être effectués;
 - [les contrôles] quotidiens d'étalonnage en liaison avec l'analyse en série des échantillons devraient être fait (pour les grands lots, les dérives d'étalonnage doivent être vérifiées pendant l'analyse).

2.3.7 Préparation des Rapports

La compilation des données et la préparation du rapport ainsi que le stockage de données sont les étapes finales dans l'analyse. Le formulaire de présentation des résultats doit comprendre:

- Le rapport devrait être fait en accord avec la (les) réglementation (s);
- Le rapport doit inclure la date, le nom de l'échantillon et la description (prélèvement, *etc.*), la méthode utilisée, les noms du personnel qui ont exécuté les analyses et la signature de la personne responsable du laboratoire des POPs;
- Seules les unités du SI (Système International) devraient être utilisées et vérifiées avant la remise du rapport;
- Des références claires au matériel doivent être données, *par exemple*, poids à l'état frais, matière sèche, taux de lipides;
- Les données devraient être rapportées sous forme de "< valeur de LOQ" ou toute autre limite réglementaire (et non pas sous forme de ND, Non Détecté);
- L'efficacité du taux de récupération devrait être précisée;
- Incertitude : l'information sur l'incertitude devrait être fournie;
- La valeur reportée devrait être d'au moins 1/5 de la limite réglementaire ou du niveau d'intérêt ou du niveau de la concentration de base (également couverte dans la section quantification);
- La différence entre la valeur de la limite inférieure et la valeur de la limite supérieure à un niveau réglementaire devrait être de moins de 20 %;
- Les valeurs données ne devraient pas être corrigées pour tenir compte du pourcentage de récupération d'autant plus que les méthodes d'étalons internes le font automatiquement;
- Des critères devraient être incorporés pour garantir que la sensibilité / le taux de récupération n'affectent pas les valeurs présentées. Plus d'assurance devrait être donnée pour montrer que les limites rapportées sont entièrement garanties;
- Il faudrait démontrer que le blanc est 10-fois plus faible que la valeur qui est présentée. Les valeurs données ne devraient pas être corrigées par des blancs de laboratoire (Note: Il peut y avoir des hautes fluctuations pour les blancs de laboratoire, *par exemple*, pour le PCB118). La manipulation de tous les blancs nécessite une documentation écrite; dans le cas de blancs de laboratoire élevés, la manipulation et la justification de tels cas devraient être clairement indiquées dans le MON;

2.3.8 Définitions

- La limite de la détection et la limite de la quantification sont définies comme suit:
 - LOD doit être au moins le ratio du signal/ bruit = 3 ;
 - LOQ doit être 2-3 fois le LOD
- Un exemple avec une définition spécifique est celui de la réglementation Européenne du Food/Feed (EC 2002) avec la définition suivante: signal:bruit 6:1 ou 9:1;
- Dans le contexte des valeurs limites réglementaires ou pour présenter les concentrations mesurées, il n'y a pas de règle générale sur comment traiter les résultats en dessous de la

LOQ. Très souvent, les règlements ou les lois définissent la manière de présenter les résultats. Pour présenter les résultats, les définitions suivantes devraient être prises en compte:

- Limite inférieure : les pics non quantifiables sont placés au zéro
- Limite supérieure: le LOQ est inclus dans la présentation du résultat
- Il y a deux méthodes disponibles pour fournir des informations sur l'incertitude:
 - Quantification de l'incertitude pour chaque étape
 - Incertitude globale dérivée des résultats inter- et intra - laboratoires.

2.4 Autres Facteurs Importants à Considérer

2.4.1 Entretien de l'Équipement

L'entretien de l'équipement analytique est considéré comme l'un des aspects les plus importants dans l'analyse des POPs. Il est extrêmement coûteux d'avoir des contrats de service pour tous les types d'entretien, donc il est important de former le personnel de laboratoire pour faire l'entretien de base quand les résultats de QA/QC ne sont plus acceptables.

Les laboratoires doivent assurer la formation appropriée, y compris l'entretien de base si de nouveaux équipements sont installés dans les laboratoires.

2.4.2 Formation du Personnel de Laboratoire

Les ressources humaines sont cruciales pour tout travail analytique. Les problèmes spécifiques suivants doivent être pris en compte et résolus:

- Le manque de personnel de laboratoire compétent pour effectuer le travail analytique a été identifié comme un des problèmes critiques;
- Les besoins de formation. Deux niveaux de formation existent:
 - Formation des personnes pour suivre les procédures analytiques et pour présenter un rapport sur les résultats;
 - Formation des personnes pour faire le dépannage et pour conduire la maintenance nécessaire quand les critères de QA/QC se montrent insuffisants;
- Les pays avec du personnel expérimenté devraient assister d'autres pays dans la formation de leur personnel de laboratoire;
- Il existe un besoin dans la région de cours de formation ainsi que d'ateliers annuels de formation pour le transfert du savoir-faire sur les technologies ;
- Bien que difficile à estimer, environ 20% du temps passé sur les analyses devrait être consacré au QA/QC.

2.4.3 Les Locaux

Pour les laboratoires chargés de l'analyse des POPs il existe certaines exigences relatives aux locaux. Celles-ci comprennent:

- Des conditions environnementales appropriées (l'humidité est le facteur le plus critique) pour l'analyse instrumentale mais également pour la préparation des échantillons;
- Minimisation de la vibration;
- Contrôle de la température pour le gaz vecteur hélium utilisé avec le détecteur ECD;
- A certains endroits, l'air entrant doit être purifié (de la poussière, des PCB, du naphtalène);
- Ventilation conforme aux normes de Sécurité de l'Hygiène du Travail;
- L'élimination des déchets de laboratoires et des échantillons hautement contaminés doit être assurée selon les principes de bonne gestion environnementale.

3 REFERENCES

EC (2002): Commission Directive 2002/69/EC of 26 July 2002 laying down the sampling methods and the methods of analysis for the official control of dioxins and the determination of dioxin-like PCBs in foodstuffs. Official Journal of the European Communities, L 209/5-L 209/14 (dated 6.8.2002)

OECD (1998): OECD Environmental Health and Safety Publications; Series on Principles of Good Laboratory Practice and Compliance Monitoring. No. 1: OECD Principles of Good Laboratory Practice (as revised in 1997). Environment Directorate Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris 1998

SBC (2006): General technical guidelines for the environmentally sound management of wastes consisting of, containing or contaminated with persistent organic pollutants (POPs), Draft unedited Version: 7 April 2006. Pour téléchargement:

<http://www.basel.int/techmatters/index.html>

SC COP-2 (2006): Decision SC-2/13 on effectiveness evaluation. Rapport de réunion pour téléchargement sur: http://www.pops.int/documents/meetings/cop_2/report/default.htm

SSC (2006): Expert Group on BAT and BEP - Inter-sessional work: Draft guidelines on best available techniques and provisional guidance on best environmental practices relevant to Article 5 and Annex C of the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants. Pour téléchargement:

http://www.pops.int/documents/batbep_advance/intersessional_work/draft_guide.htm

UNEP (2007): Draft Guidance on the Global Monitoring Plan for Persistent Organic Pollutants. UNEP, February 2007

[UNEP (2004): Guidance for a Global Monitoring Programme for Persistent Organic Pollutants, 1st edition, June 2004. United Nations Environment Programme, Chemicals, Geneva, Switzerland. Pour téléchargement:

<http://www.chem.unep.ch/gmn/GuidanceGPM.pdf> old version]

UNEP/GEF (2005): for download: <http://www.chem.unep.ch/pops/laboratory/workshops.htm>

- 5-9 Sep 2005: Regional Workshop for GRULAC Region, Montevideo, Uruguay, 5-9 September 2005 (in English and Spanish)
- Regional Workshop for Africa Region, Pretoria, South Africa, 4-6 October 2005 (in English)
- Regional Workshop for Asia and CEE Regions, Beijing, P.R. China, 13-16 Dec 2005 (in English)