

CHROMSYMP. 2172

Analyse par chromatographie en phase gazeuse haute résolution–spectrométrie de masse des mélanges techniques de Phénochlor

S. SABBAH

Institut National de Recherche Scientifique et Technique, 2050 Hammam-lif (Tunisie)

et

M. L. BOUGUERRA*

Département de Chimie, Faculté des Sciences, Campus Universitaire le Belvédère, 1060 Tunis (Tunisie)

ABSTRACT

Analysis of Phenochlor technical mixtures by high-resolution gas chromatography–mass spectrometry

The composition of polychlorinated biphenyl (PCB) congeners in Phenochlor technical mixtures, viz., DP3, DP4, DP5 and DP6, was determined by high-resolution gas chromatography (HRGC). The analysis was performed on two capillary columns, OV-101 and CP-Sil 5. Around 50 congeners were identified by means of their retention indices and quantified by both flame ionization detection and HRGC–mass spectrometry. The response factors of the PCB congeners at various chlorination levels were obtained by electron impact mass spectrometry.

INTRODUCTION

Les biphényles polychlorés (PCBs) sont produits par chloration du biphényle. Cette réaction conduit à un mélange technique dont le degré de chloration conditionne les propriétés physico-chimiques. En théorie, on peut aboutir ainsi à la formation de 209 composés distincts communément appelés congénères. Pour les désigner, on a recours à la nomenclature de Ballschmiter et Zell [1].

Les PCBs sont caractérisés par une grande stabilité chimique et thermique, une ininflammabilité, une résistivité et une constante diélectrique élevées.

Commercialement, il existe diverses marques déposées pour les mélanges de PCBs: Aroclor (États Unis), Phénochlor (France), Clophen (R.F.A.), Kanéchlor (Japon), Sovol (U.S.S.R.) et Fenchlor (Italie).

Jusqu'à un très récent passé, beaucoup de travaux ne rapportaient que la teneur globale des PCBs (pourcentage des PCBs totaux d'un échantillon).

Compte tenu des performances de la chromatographie sur colonne capillaire pour la résolution des PCBs, on peut à l'heure actuelle dans la plupart des cas, surtout pour les composés majoritaires, admettre qu'à chaque pic du chromatogramme

correspond un composé; il n'en demeure pas moins cependant quelques groupements, paires ou triplets de composés, non résolus. Dans ces conditions, la quantification se fait de la manière classique en ayant recours à des solutions d'étalonnage. Dans son principe, cette méthode est plus précise, comparativement à celle permettant d'atteindre la teneur globale en PCBs, car il s'agit effectivement de concentrations de composés présents dans l'extrait étudié. Le problème à résoudre concerne la disponibilité à l'état pur des congénères nécessaires à la réalisation des solutions étalons et le choix des composés à prendre en compte pour exprimer la contamination par les PCBs.

Divers travaux rapportent une évaluation des PCBs dans l'environnement en terme d'indice de similitude par rapport à un mélange technique de PCBs pris comme étalon. De manière évidente, l'incertitude sur l'expression globale des PCBs augmente avec les écarts de composition des extraits étudiés par rapport à ceux des mélanges techniques. Le séjour des PCBs dans l'environnement entraîne une évolution de leur composition d'où la prédominance des composés les plus persistants. Un écart notable par rapport à la composition généralement observée constituerait une information sur la bioaccumulation et la biotransformation sélective des PCBs [2].

Cependant si la chromatographie en phase gazeuse (CPG) sur colonnes capillaires permet la résolution de la plupart des congénères de PCBs, elle n'en pose pas moins le problème de leur quantification.

La quantification des PCBs au moyen de la détection à capture d'électrons (ECD), spécifique des composés organohalogénés, nécessite impérativement une calibration au moyen de solutions étalons du fait de l'absence de relation entre la réponse de ce détecteur et la structure chimique d'un congénère de PCBs donné. En outre, pour le détecteur à ionisation de flamme, les facteurs de réponse, de chaque composé de degré de chloration donné, sont directement proportionnels à la masse molaire du congénère de PCBs considéré. Cette proportionnalité a été notamment vérifiée par Albro *et al.* [3,4]. Ainsi, la composition des mélanges techniques de PCBs peut être exprimée par les pourcentages molaires; ils seront donc utilisés comme standards secondaires pour la calibration en capture d'électrons [5].

La contamination de l'environnement en Tunisie par les PCBs est patente du fait des résidus détectés dans des matrices aussi diverses que les moules, les oeufs de Faucon, le sang et le lait maternel comme le montre les travaux de notre laboratoire [6-8].

Il était dès lors intéressant d'étudier dans le détail la composition de ces PCBs d'autant que, si dans la littérature, on relève de telles études pour l'Aroclor [9,10] et le Clophen [11-13] il n'en est pas de même, à notre connaissance, pour ce qui est des Phénochlors.

Dans le présent travail, nous proposons une méthode d'analyse par congénère de PCBs pour les mélanges techniques de Phénochlor type DP3, DP4, DP5 et DP6. Cette méthode, basée sur la séparation par CPG sur colonnes capillaires CP-Sil 5 et OV-101, utilise d'une part les indices de rétention pour l'identification et d'autre part la détection à ionisation de flamme (FID) et la spectrométrie de masse (SM) pour la quantification.

Sur un total de 82 pics apparaissant sur le chromatogramme des PCBs, une cinquantaine ont été identifiés et quantifiés.

La distribution des groupes d'isomères élucidés, par les deux modes de quantification, concerne environ 80% en masse pour chaque mélange.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Les solutions de mélanges techniques de Phénochlor analysées, DP3, DP4, DP5 et DP6 (Rhône Poulenc, France) ont été préparées dans l'hexane (qualité pour analyse, Merck). Elles ont été utilisées, pour l'analyse CPG haute resolution (CPGHR), à une concentration de 1 $\mu\text{g}/\mu\text{l}$ en FID et de 10 $\text{ng}/\mu\text{l}$ en ECD. Quant à la concentration utilisée pour l'analyse CPGHR-SM, elle est de 50 $\text{ng}/\mu\text{l}$.

Pour la quantification des PCBs par SM nous avons utilisé le naphthalène deutérié (C_8D_8 , Supelco) comme étalon interne. Les facteurs de réponse des PCBs de divers niveaux de chloration, par rapport à l'étalon interne, ont été déterminés sur une solution de 10 congénères de PCBs (Supelco) (Tableau I). La réponse de l'étalon interne a été calibrée sur une gamme de concentration de 10 à 50 $\text{ng}/\mu\text{l}$.

Les *n*-alkyltrichloroacétates caractérisés par leur grande stabilité thermique et leur limite de détection en capture d'électron de l'ordre du picogramme, ont été utilisés comme référence pour la détermination des indices de rétention des PCBs. Nous les avons préparés par estérification des *n*-alcools correspondants C_9 à C_{16} , (Fluka) avec l'acide trichloroacétique (Merck) en milieu benzénique (Prolabo), l'acide sulfurique (Merck) étant le catalyseur [14].

La chromatographie sur colonne capillaire a été réalisée sur un chromatographe Varian 3700 équipé d'un détecteur à capture d'électrons (Ni 63) et à ionisation de flamme. Les temps de rétention, les aires des pics et le calcul des concentrations sont fournis par un calculateur intégrateur CDS 111 associé au chromatographe. Deux colonnes capillaires de type WCOT ont été utilisées dans cette étude, l'une en silice fondue, de 25 m de long et de 0,32 mm de diamètre intérieur; l'épaisseur du film de la phase CP-Sil 5 (Chrompack, Pays-Bas) recouvrant sa paroi interne est de 0,12 μm . L'autre colonne est en verre; elle mesure 25 m de long et 0,25 mm de diamètre intérieur, sa paroi interne est recouverte d'un film de la phase OV-101 (Varian, France) dont l'épaisseur est de 0,20 μm . La température de la colonne CP-Sil 5 est programmée à la vitesse de 3°C/min de 150 à 200°C avec un palier de 4 min à la température initiale. La colonne OV-101 est utilisée en mode isotherme à 200°C. D'autre part, les températures

TABLEAU I

FACTEURS DE RÉPONSE (*FR*), RELATIF À C_8D_8 , DES CONGÉNÈRES DE PCBs, À DIVERS NIVEAUX DE CHLORATION, DÉTERMINÉS PAR SM

Structure	IUPAC No.	<i>FR</i>
C_8D_8		1,000
Cl_1	1	1,281
Cl_2	-3,3'	1,023
Cl_3	-2,4,5	0,956
Cl_4	-2,2',4,4'	0,765
Cl_5	-2,3',4,5',6	121
Cl_6	-2,2',3,3',6,6'	136
Cl_7	-2,2',3,4,5,5'6	185
Cl_8	-2,2',3,3',4,4',5,5'	194
Cl_9	-2,2',3,3',4,4',5,5',6	206
Cl_{10}	-2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'	209

du détecteur et de l'injecteur sont respectivement 300 et 260°C. La pression de l'hydrogène (gaz vecteur) en ECD est fixée à 17 p.s.i. et le débit du gaz additionnel (azote U) est de 30 ml/min. Le gaz vecteur en FID est l'hélium à la pression de 20 p.s.i. Le volume injecté est de 1 μ l (rapport de division: 1:10).

L'analyse CPGHR-SM a été réalisée sur un spectromètre de masse quadrupolaire Nermag R10-10C couplé à un chromatographe Girdel 32C équipé de la colonne capillaire CP-Sil 5 précédemment décrite. La CPGHR-SM est munie d'un système de traitement des données Spectral 30. Les spectres de masse ont été enregistrés en mode impact électronique (IE) avec une énergie d'ionisation de 70 eV et une température de source de 200°C. La gamme de balayage des spectres est de m/z 100 à m/z 500 et couvre ainsi tous les degrés de chloration des congénères de PCBs.

MÉTHODE ANALYTIQUE

Analyse qualitative

Pour identifier les PCBs apparaissant sur les chromatogrammes des mélanges de Phénochlor (Fig. 1), nous avons déterminé les temps de rétention des congénères de

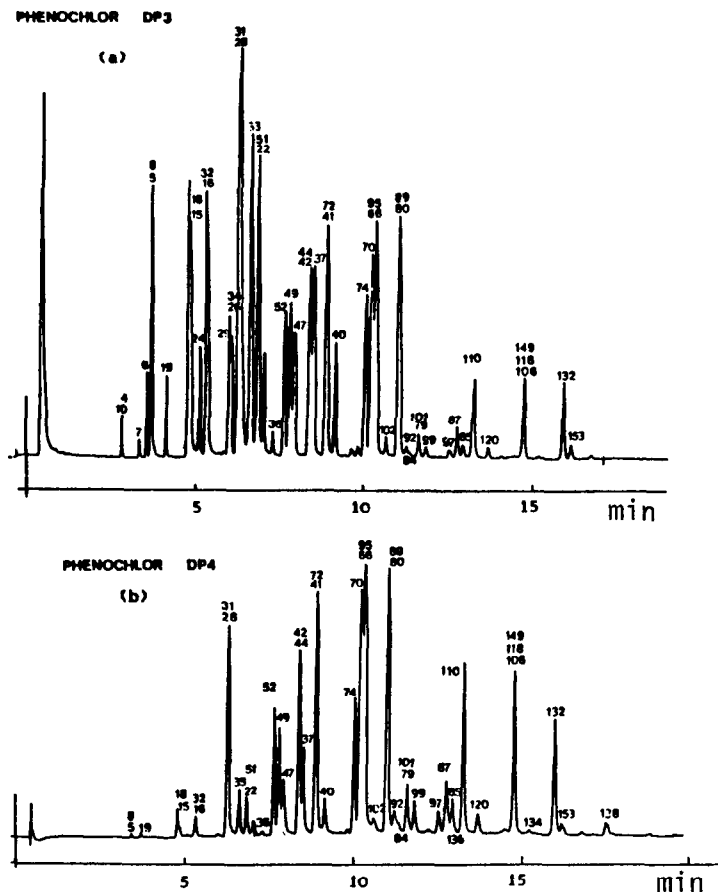


Fig. 1.

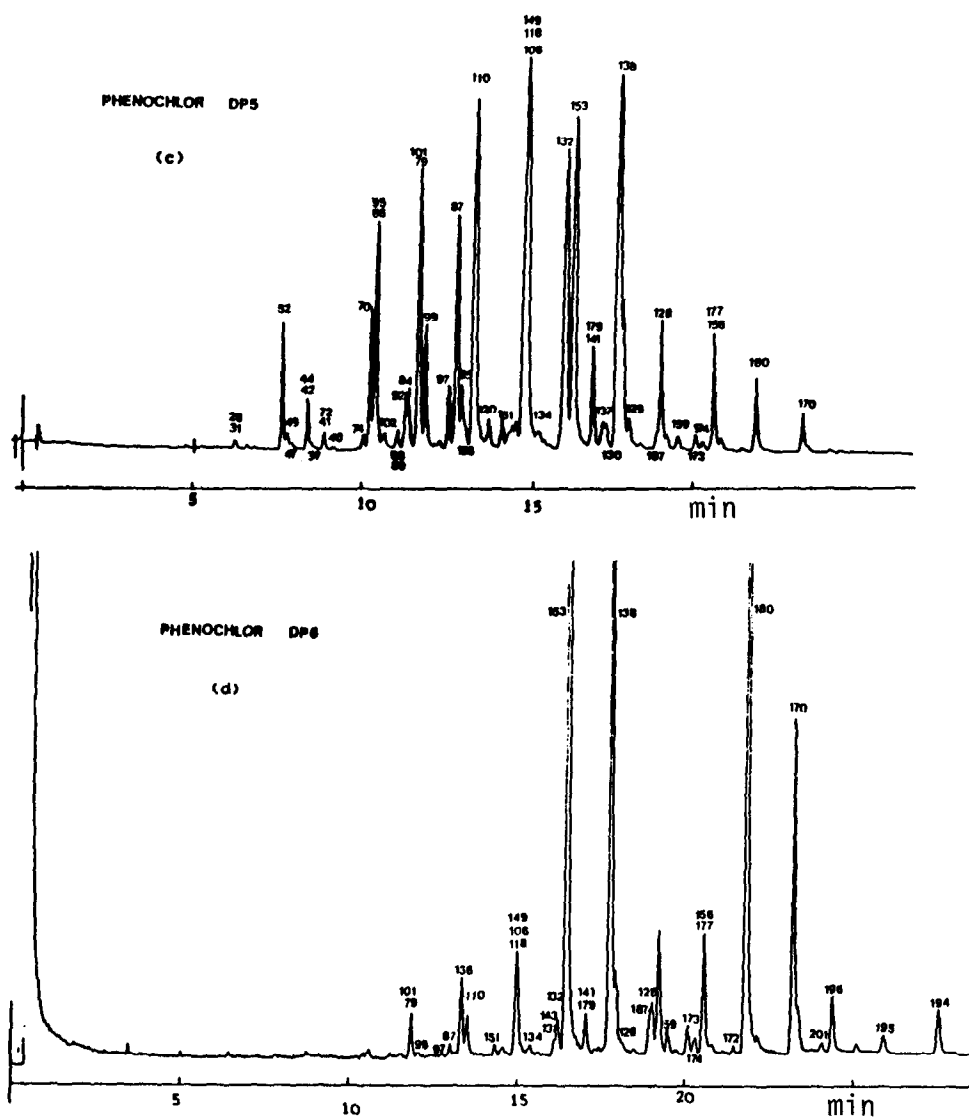


Fig. 1. Chromatogrammes des mélanges techniques de Phénochlor; (a) DP3; (b) DP4; (c) DP5; et (d) DP6. Appareil: Varian 3700 équipé d'un détecteur à capture d'électrons (Ni 63). Colonne: capillaire (WCOT), en silice fondue, 25 m \times 0,32 mm, paroi interne recouverte d'un film (0,12 μ m) de CP-Sil 5. Gaz: gaz vecteur hydrogène U ($P = 17$ p.s.i.); gaz additionnel azote U (30 ml/min). Conditions de température: Injecteur, 260°C; détecteur, 300°C; colonne: programmée de 150 à 200°C à la vitesse de 3°C/min avec un palier de 4 min à la température initiale.

PCBs présents dans l'Aroclor 1242, 1254 et 1016 en nous basant sur les caractéristiques chromatographiques des PCB données par littérature.

Pour l'Aroclor 1242, nous avons exploité les résultats de Krupcik *et al.* [15] sur la colonne OV-101. Pour ce qui est de l'Aroclor 1016 et 1254, nos chromatogrammes sur

CP-Sil 5 sont comparés à ceux de Tuinstra et Traag [9] et Ballschmiter et Zell [1].

En vue de la confirmation des congénères de PCBs identifiés, nous avons déterminé leurs indices de rétention (I_x) par rapport aux n -alkyltrichloroacétates, en ECD, sur les colonnes OV-101 (en isotherme, $I_{x(i)}$) et CP-Sil 5 (en programmation de température, $I_{x(p)}$) selon les expressions suivantes [16]:

$$I_{x(i)} = 100 \frac{\log(TR_{(x)}/TR_{(z)})}{\log(TR_{(z+1)}/TR_{(z)})} + 100z$$

$$I_{x(p)} = 100 \frac{TR_{(x)} - TR_{(z)}}{TR_{(z+1)} - TR_{(z)}} + 100z$$

dans lesquelles I_x est l'indice du congénère x , $TR_{(z)}$ est le temps de rétention du n -alkyltrichloroacétate dont le pic émerge immédiatement avant celui du soluté x et dont le nombre d'atomes de carbone du radical n -alkyle est z . $TR_{(z+1)}$ est le temps de rétention du n -alkyltrichloroacétate, immédiatement élué après le soluté x , dont le nombre d'atomes de carbone du radical n -alkyle est $z+1$.

Quant aux degrés de chloration des différents congénères de PCBs, ils ont été élucidés à partir de nos résultats obtenus par la SM.

Méthode de calcul

La lecture des chromatogrammes des mélanges commerciaux de Phénochlor, en FID, a permis de déterminer leur composition massique. En fait le pourcentage molaire des congénères identifiés dans un mélange de PCBs est calculé à partir des aires des pics correspondants. Quant à la fraction massique x_i de chaque PCB, elle est donnée par l'expression suivante:

$$x_i = \frac{A_i M_i}{\sum_i A_i M_i}$$

Pour un congénère i , A_i et M_i représentent respectivement l'aire du pic et la masse molaire. En cas de coélution, le facteur x_i a deux significations:

(a) Pour des congénères isomères, x_i donne une valeur unique relative à la fraction massique des deux congénères à la fois.

(b) Pour des congénères non-isomères, la composition relative n'étant pas connue, x_i donne une valeur estimée.

L'analyse des mélanges techniques de PCBs par SM nécessite impérativement la calibration des PCBs de différents niveaux de chloration [17–19]. De ce fait, un des isomères de chaque degré de chloration est utilisé pour représenter tous les isomères d'un groupe donné. Ainsi une solution standard renfermant les dix PCBs sélectionnés et un étalon interne (naphtalène deutérié) est alors analysée afin de déterminer le facteur de réponse de chaque congénère. Ce facteur est alors obtenu pour chaque PCB de calibration puis utilisé dans la quantification des mélanges techniques.

Pour chaque degré de chloration, les facteurs de réponse, par rapport à l'étalon interne, sont reportés sur le Tableau I.

Le facteur de réponse FR_i , d'un congénère i , relatif à l'étalon interne E_i , est donné par l'expression:

$$FR_i = \frac{(A_i C_{E_i})}{(A_{E_i} C_i)}$$

dans laquelle A_i et A_{E_i} sont respectivement les aires des pics du congénère i et de l'étalon interne E_i , C_i et C_{E_i} les concentrations du congénère i et de l'étalon interne E_i .

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Sur le Tableau II figurent les pourcentages massiques déterminés par FID (séparation effectuée sur OV-101) et SM et les indices de rétention relatifs à la séparation sur la colonne CP-Sil 5, des congénères identifiés dans le DP3, DP4, DP5 et le DP6.

Pour les pics résolus, la différence des valeurs des indices mesurés (par rapport aux n -alkyltrichloroacétates) et calculés (par addition des indices de rétention des demi-structures) est située dans une marge de ± 2 unités, marge analogue à celle d'autres auteurs [1,3].

Les PCBs dont la séparation n'est pas satisfaisante sont, de ce fait, entachés d'ambiguïté. D'ailleurs, plusieurs auteurs, disposant d'un certain nombre de congénères et utilisant le couplage CPGHR-SM signalent la difficulté qu'il y a à distinguer deux isomères de PCB coélusés [9,15]. Dans notre cas, nous avons obtenu avec la colonne CP-Sil 5 des interférences pour huit paires d'isomères, huit paires de congénères non-isomères et une paire d'isomères avec un congénère non-isomère. Lorsqu'on travaille avec la colonne OV-101, l'ordre d'élution est légèrement différent: les congénères 28 et 31 sont séparés, ainsi que le 85 et le 136 qui coélueraient pourtant sur la phase précédente. Quant aux congénères 15 et 17, ils sont dans ce cas coélusés. Des interférences analogues ont été signalées pour diverses colonnes dans la littérature [4].

La distribution des groupes d'isomères de PCB pour les quatre mélanges de Phénochlor est donnée sur le Tableau III. Chaque mélange renferme plus de quatre groupes d'isomères à l'exception du DP3 où il y a essentiellement trois groupes. Le groupe majoritaire dans le DP3 est celui des biphényles trichlorés, pour le DP4 c'est celui des tétrachlorés, alors que les biphényles hexachlorés prédominent dans le cas du DP6. Le mélange technique DP5 renferme quant à lui trois groupes d'isomères assez disparates: tétra-, penta- et hexachlorés.

Nos résultats pour ces deux modes de quantification, FID et SM, sont en accord quant à la composition des Phénochlors, toutefois la distribution en pourcentage massique des groupes d'isomères élucidés pour chaque mélange est plus importante par la spectrométrie de masse. Ces écarts pourraient bien évidemment trouver leur origine dans les caractéristiques différentes des deux techniques et des possibles causes d'erreur susceptibles de les entacher (pour la FID: réponse faible pour les congénères les plus chlorés; pour la SM: vitesse de balayage, nombre de mesure sous chaque pic).

CONCLUSION

Ce travail a permis pour la première fois, à notre connaissance, d'élucider en

40	2,2',3,3'	1172,6	0,82	1,81	0,02	-	0,80	1,70	0,02	-
74	2,4,4',5	1204,9	1,44	4,05	0,46	-	1,40	4,00	0,44	-
70	2,3',4',5	1212,7	3,33	7,42	3,20	0,25	3,20	7,10	3,50	0,15
{	2,3',4,4'	1218,2	(3,57)	(8,50)	(7,44)	(0,75)	(3,62)	(7,80)	(6,98)	(0,45)
95	2,2',3,5',6	1218,2	-	1,46	0,75	-	-	1,32	0,55	-
102	2,2',4,5,6'	1233,1	-	(6,43)	(0,41)	(0,08)	-	(6,23)	(0,40)	(0,12)
{	3,3',5,5'	1248,8	-	(2,40)	(4,05)	(0,31)	-	(2,34)	(4,00)	(0,30)
89	2,2',3,4,6'	1248,8	-	(2,99)	(8,57)	(1,68)	-	(3,20)	(8,70)	(2,20)
92	2,2',3,5,5'	1258,8	-	2,41	3,40	0,36	-	2,12	3,20	0,29
84	2,2',3,3',6	1263,1	-	0,24	0,37	-	-	0,16	0,28	-
{	3,3',4,5'	1274,1	-	1,58	2,62	0,29	-	1,80	2,82	0,39
101	2,2',4,5,5'	1274,1	-	2,17	5,03	0,69	-	1,95	4,93	0,84
99	2,2',4,4',5	1282,7	-	tr	tr	0,37	-	tr	tr	0,32
119	2,3',4,4',6	1300,1	-	1,51	0,79	0,18	-	1,27	0,85	0,23
97	2,2',3,6,6'	1311,7	-	3,93	8,65	1,81	-	3,64	8,60	2,21
87	2,2',3,4,5'	1322,7	-	0,93	0,83	-	-	0,90	0,86	-
85	2,2',3,4,4'	1330,7	-	-	0,68	0,28	-	-	0,76	0,53
136	2,2',3,3',6,6'	1330,7	-	(3,01)	(13,20)	(5,35)	-	(3,41)	(14,10)	(6,10)
110	2,3,3',4',6	1345,5	-	tr	tr	0,46	-	tr	0,51	-
120	2,3',4,5,5'	1364,3	-	tr	0,13	0,13	-	-	0,14	-
151	2,2',3,5,5',6	1381,6	-	-	(0,79)	(0,43)	-	-	(0,53)	(0,38)
{	2,3,3',4,5	1409,9	-	2,98	5,50	tr	-	2,28	4,88	tr
118	2,3',4,4',5	1409,9	-	0,64	6,42	19,95	-	0,86	7,02	18,65
{	2,2',3,4',5',6	1409,9	-	-	(1,25)	(1,05)	-	-	(1,25)	(1,67)
134	2,2',3,3',5,6	1423,7	-	-	0,39	tr	-	-	4,88	tr
133	2,2',3,3',5,5'	1431,5	-	-	0,55	tr	-	-	7,02	18,65
{	2,2',3,3',4,6	1437,4	-	-	9,71	17,54	-	-	(1,25)	(1,67)
131	2,2',3,4,5,6'	1437,4	-	-	0,63	tr	-	-	-	-
{	2,2',3,3',4,6'	1453,1	-	-	tr	0,95	-	-	-	-
132	2,2',4,4',5,5'	1463,9	-	-	tr	0,95	-	-	-	-
153	2,2',3,4,5,5'	1485,1	-	-	tr	0,95	-	-	-	-
{	2,2',3,3',5,6,6'	1485,1	-	-	tr	0,95	-	-	-	-
179	2,2',3,4,4',5	1492,5	-	-	tr	0,95	-	-	-	-
137	2,2',3,3',4,5	1496,4	-	-	tr	0,95	-	-	-	-
130	2,2',3,3',4,5	1508,5	-	-	tr	0,95	-	-	-	-
138	2,2',3,4,4',5'	1518,7	-	-	tr	0,95	-	-	-	-
129	2,2',3,3',4,5	1518,7	-	-	tr	0,95	-	-	-	-
187	2,2',3,4',5,5',6	1535,3	-	-	tr	0,95	-	-	-	-

(Continué sur la p. 232)

TABLEAU II (continué)

IUPAC No.	Structure	Indices de rétention ^a	Pourcentage massique ^b déterminé par FID			Pourcentage massique ^b déterminé par SM				
			DP3	DP4	DP5	DP6	DP3	DP4	DP5	DP6
128	2,2',3,3',4,4'	1547,9	—	—	1,93	4,86	—	—	2,16	4,38
159	2,3,3',4,5,5'	1563,8	—	—	tr	—	—	—	tr	—
173	2,2',3,3',4,5,6	1581,3	—	—	tr	0,85	—	—	tr	0,83
174	2,2',3,3',4,5,6'	1587,9	—	—	tr	0,56	—	—	tr	0,59
{ 156	2,3,3',4,4',5	1595,3	—	—	(1,26)	(2,40)	—	—	(1,48)	(2,90)
{ 177	2,2',3,3',4',5,6	1595,3	—	—	—	—	—	—	—	—
180	2,2',3,4,4',5,5'	1629,4	—	—	0,95	14,97	—	—	0,94	14,50
170	2,2',3,3',4,4',5	1665,4	—	—	tr	21,48	—	—	0,18	18,40
201	2,2',3,3',4',5,5'	1686,4	—	—	—	1,46	—	—	—	1,50
196	2,2',3,3',4,4',5',6	1693,7	—	—	—	tr	—	—	—	0,85
195	2,2',3,3',4,4',5,6	1728,4	—	—	—	tr	—	—	—	0,67
194	2,2',3,3',4,4',5,5'	1763,8	—	—	—	tr	—	—	—	0,72

^a Les indices de rétention des congénères de PCBs, dans les Phénoclors, on été calculés par rapport aux *n*-alkyltrichloroacétates en CPG sur colonne capillaire CP-Sil 5 et par détection à capture d'électrons.

^b Les congénères unis par une accolade () sont coélusés sur les deux colonnes de chromatographie. Les congénères unis par un crochet () sont coélusés sur la colonne OV-101 seulement. Les chiffres entre parenthèses représentent le pourcentage massique x_i global pour les congénères coélusés. tr = Tracc; — = non détecté.

grande partie la composition des mélanges techniques de Phénocchlors. Partant de ce résultat, il devient maintenant possible d'obtenir à partir d'une information qualitative des résultats quantitatifs fiables. L'utilisation des indices de rétention, la linéarité entre la réponse en FID et la masse molaire d'un PCB en vue de l'analyse des composés présents dans les Phénocchlors DP3, DP4, DP5 et DP6 permettent l'attribution, dans la majeure partie des cas, d'un pic à un congénère déterminé ainsi que sa quantification. Ces mélanges peuvent alors être utilisés comme standards secondaires lors de l'analyse des résidus de congénères de PCBs dans les échantillons les plus divers.

REMERCIÉMENTS

L'étude en SM a été conduite au Laboratoire de Chimie Organique Structurale (Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, France). Nous remercions vivement M. J. P. Morizur et Mlle C. Lange pour leur assistance.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 K. Ballschmiter et M. Zell, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 302 (1980) 20.
- 2 J. S. Christopher, J. L. Zajicek et P. H. Peterman, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 19 (1990) 748.
- 3 P. W. Albro et L. Fishbein, *J. Chromatogr.*, 69 (1972) 273.
- 4 P. W. Albro, J. W. Corbett et J. L. Schroeder, *J. Chromatogr.*, 205 (1981) 103.
- 5 T. R. Schwartz, R. D. Campbell, D. L. Stalling, R. L. Little, J. D. Petty, J. W. Hogan et E. M. Kaiser, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1303.
- 6 M. R. Driss et M. L. Bouguerra, *Analisis*, 15 (1987) 361.
- 7 M. R. Driss, L. Mahmoud, L. Bahri et M. L. Bouguerra, *Bull. Ecol.*, 19 (1988) 43.
- 8 S. Sabbah, Z. Jemaa et M. L. Bouguerra, *Analisis*, 15 (1987) 399.
- 9 L. Tuinstra et A. Traag, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 66 (1983) 708.
- 10 R. H. Liu, S. Ramesh, J. Y. Liu et S. Kim, *Anal. Chem.*, 56 (1984) 1808.
- 11 S. Jensen et G. Sundstrom, *Ambio*, 3 (1974) 70.
- 12 E. Shulte et L. Acker, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 268 (1974) 260.
- 13 J. C. Duinker, D. E. Schultz et G. Petrick, *Anal. Chem.*, 60 (1988) 47.
- 14 W. J. Hickinbottom, *Reactions of Organic Compounds*, Longman, London, 1959, p. 122.
- 15 J. Krupcik, J. Kriz, D. Prusova, P. Suchanek et Z. Cervenka, *J. Chromatogr.*, 142 (1977) 797.
- 16 J. Tranchant, *Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse*, Masson, Paris, 1982, p. 197.
- 17 A. N. Alford-Stevens, T. A. Bellar, J. W. Eichelberger et W. L. Buddle, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 2014.
- 18 J. E. Gebhart, T. L. Hayes, A. L. Alford-Stevens et W. L. Buddle, *Anal. Chem.*, 57 (1985) 2458.
- 19 M. D. Erickson, J. S. Stanley, J. K. Turman, J. E. Going, D. Redford et D. T. Heggem, *Environ. Sci. Technol.*, 22 (1988) 71.