NORME INTERNATIONALE

ISO 6468

Première édition
1996-12-15

Qualité de l'eau — Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes — Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Water quality — Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorobenzenes — Gas chromatographic method after liquid-liquid extraction

ISO 6468:1996
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8df71f02-fd54-4c36-bbb3-59320d1375f1/iso-6468-1996

Numéro de référence
ISO 6468:1996(F)

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

La Norme internationale ISO 6468 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau,* sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques.*

ISO 6468:1996
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8df71f02-fd54-4c36-bbb3-59320d1375f1/iso-6468-1996

L'annexe A fait partie intégrante de la présente Norme internationale. Les annexes B à H sont données uniquement à titre d'information.

© ISO 1996

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, 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.

Organisation internationale de normalisation
Case postale 56 • CH-1211 Genève 20 • Suisse

Imprimé en Suisse

Qualité de l'eau — Dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles et des chlorobenzènes — Méthode par chromatographie en phase gazeuse après extraction liquide-liquide

AVERTISSEMENT ET PRÉCAUTIONS DE SÉCURITÉ — La présente méthode utilise des solvants organiques inflammables et toxiques. Observer les règles de sécurité en vigueur.

Le détecteur à capture d'électrons (DCE) contient des radionucléides. Observer les précautions de sécurité nécessaires ainsi que les exigences légales.

Les hydrocarbures halogénés et les chloropesticides utilisés pour la préparation des solutions étalons sont toxiques. En conséquence, les règles de sécurité doivent être strictement observées.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 6468:1996
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8df71f02-fd54-4e36-bbb3-59320d1375f1/iso-6468-1996

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit une méthode pour le dosage de certains insecticides organochlorés, des polychlorobiphényles (PCB) et des chlorobenzènes (sauf le mono- et le dichlorobenzène) présents dans les eaux destinées à la consommation humaine, les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées.

La méthode est applicable aux échantillons contenant jusqu'à 0,05 g/l de matières en suspension. En présence de matières organiques, de matières en suspension et de colloïdes, les interférences sont plus nombreuses et les limites de détection sont donc plus élevées.

La méthode décrite dans la présente Norme internationale ne donne des informations que sur certains composés PCB spécifiques, et non sur le taux total de tous les composés PCB.

Selon les types de composés à détecter et l'origine de l'eau, les limites de détection indiquées au tableau 1 sont applicables pour la méthode décrite dans la présente Norme internationale, pour des eaux à faible teneur organique.

Compte tenu des très faibles concentrations habituellement présentes dans les eaux, le problème de la contamination est particulièrement important. Plus le niveau mesuré est faible, plus il faut prendre de précautions et tout particulièrement lorsque les concentrations sont inférieures à 10 ng/l.

2 Références normatives

Les normes suivantes contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui en est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Au moment de la publication, les éditions indiquées étaient en vigueur. Toute norme est sujette à révision et les parties prenantes des accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des normes indiquées ci-après. Les membres de la CEI et de l'ISO possèdent le registre de Normes internationales en vigueur à un moment donné.

ISO 5667-1:1980, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 1: Guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage.*

ISO 5667-2:1991, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 2: Guide général sur les techniques d'échantillonnage.*

Tableau 1 — Limites de détection

Acronymes	Noms chimiques (IUPAC)	Limites de détection
Insecticides organochlorés:		
HCH	Hexachloro-1, 2, 3, 4, 5, 6 cyclohexane	
	cinq stéréo-isomères: alpha-HCH, bêta-HCH, gamma-HCH, delta-HCH, epsilon-HCH	
Lindane		
o,p′-DDE	Dichloro-1,1 (chloro-2 phényl)-2 (chloro-4 phényl)-2 éthylène	
p,p′-DDE	Dichloro-1,1 bis(chloro-4 phényl)-2,2 éthylène	1 ng/l
o,p′-TDE	Dichloro-1,1 (chloro-2 phényl)-2 (chloro-4 phényl)-2 éthane (= *o,p′*-DDD)	à
p,p′-TDE	Dichloro-1,1 bis(chloro-4 phényl)-2,2 éthane (= *p,p′*-DDD)	10 ng/l
o,p′-DDT	Trichloro-1,1,1 (chloro-2 phényl)-2 (chloro-4 phényl)-2 éthane	selon
p,p′-DDT	Trichloro-1,1,1 bis(chloro-4 phényl)-2,2 éthane	le composé
Méthoxychlore	Trichloro-1,1,1 bis(méthoxy-4 phényl)-2,2 éthane	
Aldrine	*Endo-exo*-hexachloro-1,2,3,4,10,10 hexahydro-1,4,4a,5,8,8a diméthano-1:4,5:8 naphtalène	
Dieldrine	*Endo-exo*-hexachloro-1,2,3,4,10,10 époxy-6,7 octahydro-1,4,4a,5,6,7,8,8a diméthano-1:4,5:8 naphtalène	
Endrine	*Endo-endo*-hexachloro-1,2,3,4,10,10 époxy-6,7 octahydro-1,4,4a,5,6,7,8,8a diméthano-1:4,5:8 naphtalène	
Heptachlore[1]	Heptachloro-1,4,5,6,7,8,8 tétrahydro-3a,4,7,7a méthano-4:7 indène[1]	
Heptachlorépoxyde	Heptachloro-1,4,5,6,7,8,8 époxy-2,3 tétrahydro-3a,4,7,7a méthano-4:7 indane	
Endosulfan[1) 2)]	Oxyde d'hexachloro-1,9,10,11,12,12 dioxa-4,6 thia-5 tricyclo [7.2.1.0^{2,8}] dodécène-10: alpha-Endosulfan, bêta-Endosulfan	
Chlorobenzènes:		
TrCB	Trichlorobenzène	1 ng/l
TeCB	Tétrachlorobenzène	à
PeCB	Pentachlorobenzène	10 ng/l
HCB	Hexachlorobenzène	selon
PCNB (Quintozène)	Pentachloronitrobenzène	le composé
Polychlorobiphényles:		
PCB 28	Trichloro-2, 4, 4′ biphényle	
PCB 52	Tétrachloro-2, 2′, 5, 5′ biphényle	1 ng/l
PCB 101	Pentachloro-2, 2′, 4, 5, 5′ biphényle	à
PCB 138	Hexachloro-biphényle-2, 2′, 3, 4, 4′, 5′	50 ng/l
PCB 153	Hexachloro-biphényle-2, 2′, 4, 4′, 5, 5′	selon
PCB 180	Heptachloro-biphényle-2, 2′, 3, 4, 4′, 5, 5′	le composé
PCB 194	Octachloro-biphényle-2, 2′, 3, 3′, 4, 4′, 5, 5′	

1) L'analyse de l'α- et du β-l'endosulfan ainsi que de l'heptachlore demande un soin tout particulier compte tenu de leur faible stabilité.

2) Le nom «endosulfan» n'est pas acceptable pour l'emploi en Italie, car il entre en conflit avec une marque commerciale enregistrée dans ce pays.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 6468:1996
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8df71f02-fd54-4c36-bbb3-59320d1375f1/iso-6468-1996

3 Principe

Extraction liquide-liquide des insecticides organochlorés, des chlorobenzènes et des PCB par un solvant d'extraction. Après concentration des composés peu volatils et toutes les opérations de purification pouvant être nécessaires, les extraits sont analysés par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur à capture d'électrons.

Toute substance détectée par le détecteur à capture d'électrons dont le temps de rétention est indifférentiable de celui d'un composé recherché, interfère. En pratique, de nombreuses substances interférentes seront éliminées lors des opérations d'extraction et de purification.

NOTE 1 Pour l'analyse des composés organochlorés selon la présente Norme internationale, en général, deux colonnes capillaires de polarité différente suffisent. Il convient de considérer les résultats ainsi obtenus comme des concentrations maximales, pouvant cependant être influencés par des substances coéluantes. Il est possible de rencontrer des cas où une identification plus précise est requise.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

4 Réactifs et produits

Tous les réactifs doivent être d'une pureté suffisante afin de ne pas donner lieu à l'apparition de pics significatifs interférant dans les chromatogrammes des essais à blanc. Le degré de pureté des réactifs utilisés dans ce mode opératoire doit être vérifié en effectuant une série d'essais à blanc (voir 7.6).

ISO 6468:1996
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8df71f02-fd54-4c36-bbb3-
5b2b0b3c75f1/iso-6468-1996

NOTE 2 Des solvants de «qualité pesticide» sont disponibles dans le commerce. L'utilisation de ces produits est recommandée, seulement après vérification de leur qualité. La qualité d'un solvant est vérifiée par évaporation d'environ 200 ml de produit jusqu'à 1 ml et analyse du concentré afin de doser les composés devant être analysés par la suite. Il convient de considérer le solvant comme acceptable s'il ne donne pas lieu à un pic interférant détectable dans le chromatogramme de la substance recherchée.

4.1 Eau purifiée, par exemple par échange d'ions ou adsorption sur colonne de carbone.

4.2 Solvant d'extraction.

L'hexane, l'éther de pétrole ou l'heptane conviennent.

NOTE 3 Il est également possible d'utiliser tout autre solvant répondant aux exigences de 8.3 (rendement ⩾ 60 %).

4.3 Sulfate de sodium (Na_2SO_4), anhydre.

Chauffer à 500 °C ± 20 °C pendant 4 h ± 30 min, une portion de 250 ml à 300 ml de poudre de sulfate de sodium, puis refroidir à une température de 200 °C dans un four à moufle, puis à température ambiante dans un dessiccateur contenant du perchlorate de magnésium ou tout autre équivalent.

4.4 Décane ($C_{10}H_{22}$) ou **dodécane** ($C_{12}H_{26}$), ou tout autre agent de conservation non détectable par le détecteur à capture d'électrons.

4.5 Aluminine séchée.

Faire chauffer un lot de 500 g au maximum d'alumine inerte, de granulométrie comprise entre 50 µm et 200 µm, à une température de 500 °C ± 20 °C pendant 4 h ± 30 min, dans un récipient de silice dans un four à moufle. Laisser refroidir jusqu'à 200 °C dans le four puis, jusqu'à température ambiante dans un dessiccateur. Conserver dans un récipient en verre hermétiquement fermé.

4.6 Alumine désactivée.

Peser une portion d'alumine séchée (4.5) dans un récipient en verre pouvant fermer hermétiquement puis ajouter 7 % ± 0,2 % (*m/m*) d'eau (4.1). Fermer hermétiquement et agiter pendant au moins 2 h afin que le mélange soit homogène. Conserver dans un récipient en verre hermétiquement fermé.

Le récipient, une fois ouvert, est généralement conservé environ une semaine. Au-delà, retraiter les lots comme décrit en 4.5 et ci-dessus.

4.7 Alumine/nitrate d'argent.

Dissoudre 0,75 g ± 0,01 g de nitrate d'argent dans 0,75 ml ± 0,01 ml d'eau (4.1) au moyen d'une microburette. Ajouter 4,0 ml ± 0,2 ml d'acétone puis 10 g ± 0,2 g d'alumine désactivée (4.6). Bien mélanger le tout en agitant dans une fiole conique ouverte, à l'abri de la lumière. Laisser l'acétone s'évaporer à température ambiante, éviter la condensation, par exemple en réchauffant la fiole avec les mains.

Conserver à l'abri de la lumière et utiliser dans les 4 h suivant la préparation.

4.8 Gel de silice, de granulométrie comprise entre 63 µm et 200 µm, chauffé à 500 °C ± 30 °C en lots de 500 g au maximum pendant environ 14 h. Laisser refroidir à environ 200 °C dans le four puis à température ambiante dans un flacon hermétiquement fermé placé dans un dessiccateur sans agent desséchant. Utiliser ce produit dans la semaine. Désactiver le gel de silice en pesant une quantité appropriée de silice et en y ajoutant 3 % (*m/m*) d'eau (4.1). Agiter pendant au moins 2 h afin que le mélange soit homogène et conserver dans un récipient en verre hermétiquement fermé.

Le gel de silice désactivé doit être utilisé dans les 24 h.

© ISO

4.9 Toluène.

4.10 Éther diéthylique, exempt de peroxydes.

4.11 Régulateurs d'ébullition, granules lavées à l'acétone.

4.12 Solutions mères étalons.

Des étalons de haute pureté ou certifiés d'insecticides organochlorés, de chlorobenzènes et de PCB doivent être utilisés pour la préparation des solutions mères étalons.

NOTE 4 Les solvants appropriés pour la préparation des solutions mères étalons sont l'acétone, le pentane, l'hexane, le diméthylbenzène ou l'isooctane.

Les récipients contenant les solutions doivent être marqués ou pesés de sorte que les pertes par évaporation de solvant puissent être identifiées. Ces solutions doivent être conservées à l'abri de la lumière, dans des fioles jaugées fermées par des bouchons en verre rodés, à une température de 4 °C. Avant utilisation, les laisser s'équilibrer à température ambiante, et ajuster le niveau de solvant, si nécessaire.

NOTE 5 Une concentration convenable de solution mère étalon est obtenue en pesant 50 mg de chaque substance et en les dissolvant dans 100 ml de solvant.

La solution reste stable pendant environ 1 an.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 6468:1996
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8d71f02-1f54-4c36-bbb3-59320d1375f1/iso-6468-1996

4.13 Solutions étalons intermédiaires.

Préparer des solutions étalons intermédiaires en diluant une quantité appropriée de la solution mère (4.12) dans le solvant d'extraction (4.2).

10 µg/ml est une valeur type.

Conserver les solutions étalons intermédiaires à l'abri de la lumière à environ 4 °C. Ces solutions restent stables pendant six mois.

4.14 Solutions étalons de travail.

Préparer au moins cinq concentrations différentes par des dilutions appropriées des solutions étalons intermédiaires (4.13) par le solvant d'extraction (4.2).

Les concentrations appropriées sont de l'ordre du nonagramme par millilitre.

Conserver ces solutions à l'abri de la lumière à environ 4 °C. Ces solutions restent stables pendant au moins un mois.

4.15 Coton hydrophile ou **laine de verre,** lavé(e) avec le solvant d'extraction.

4.16 Solvant miscible à l'eau.

NOTE 6 L'acétone, le méthanol ou le diméthylformamide peuvent être utilisés.

5 Appareillage

5.1 Chromatographe en phase gazeuse, muni d'un détecteur à capture d'électrons (DCE) et pouvant être utilisé avec des colonnes capillaires. Pour son utilisation, se conformer aux instructions du fabricant. Des systèmes d'injection directe dans la colonne ou garnis intérieurement d'un tube de verre peuvent être utilisés. Le four doit être isotherme et programmable en température.

5.2 Colonnes capillaires, tubes capillaires en verre ou en silice fondue, de diamètre interne inférieur à 0,4 mm et de 25 m à 60 m de longueur, revêtues de phases stationnaires capables de séparer les composés recherchés.

L'annexe B donne des exemples de conditions de chromatographie en phase gazeuse (tableaux B.1, B.2 et B.3) et les chromatogrammes correspondants (figures B.1 et B.2).

5.3 Ampoules à décanter, de capacité nominale comprise entre 1 litre et 5 litres, équipées d'un robinet non graissé lavé à l'hexane ou d'un robinet en polytétrafluoroéthylène (PTFE).

5.4 Agitateur disperseur à grande vitesse et barreau aimanté, lavé à l'hexane, revêtu de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

5.5 Microséparateur, voir exemple à la figure C.1.

5.6 Évaporateur Kuderna-Danish, voir exemple à la figure D.1.

5.7 Microcolonne Snyder.

5.8 Évaporateur rotatif ou **tout système d'évaporation approprié.**

5.9 Colonne de séchage de l'extrait, remplie de 5 g à 7 g de sulfate de sodium (4.3), sur une hauteur approximative de 7 cm à 10 cm. Ses dimensions sont, par exemple, de 10 mm de diamètre interne et de 250 mm de longueur (voir la figure E.1).

5.10 Colonne pour purification sur alumine-alumine/nitrate d'argent, par exemple de 10 mm de diamètre interne et de 250 mm de longueur (voir la figure E.1).

5.11 Macrocolonne pour purification sur gel de silice, par exemple de 19 mm de diamètre interne et de 400 mm de longueur (voir la figure E.1).

5.12 Microcolonne pour purification sur gel de silice, pour les dimensions, voir la figure F.1.

5.13 Microseringues.

5.14 Verrerie de laboratoire.

La verrerie de laboratoire doit être nettoyée à l'aide d'un agent nettoyant (détergent pour laboratoire) puis subir, par exemple, un traitement soit à l'aide d'un mélange chrome(VI)/acide sulfurique, soit d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxodisulfate, et enfin lavée à l'hexane ou chauffée pendant au moins 12 h à 200 °C, excepté pour la verrerie jaugée.

L'efficacité du traitement doit être vérifiée expérimentalement en effectuant de manière aléatoire des essais à blanc afin de s'assurer qu'aucune contamination interférente n'a eu lieu.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 6468:1996
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8df71f02-fd54-4c36-bbb3-59320d1375f1/iso-6468-1996

6 Échantillonnage et préparation des échantillons

Prélever les échantillons selon l'ISO 5667-1 et l'ISO 5667-2.

Prélever les échantillons d'eau dans des flacons en verre brun nettoyés conformément à 5.14 (ne pas utiliser de flacons en plastique) munis de bouchons en verre rodé ou de bouchons à vis revêtus de PTFE, de capacité nominale comprise entre 1 litre et 5 litres. Remplir les flacons entre 80 % et 90 %.

En recueillant les échantillons, s'assurer qu'aucune substance interférente n'a contaminé l'échantillon d'eau et qu'aucune perte de composé à analyser ne s'est produite. Ceci est particulièrement important lorsque des tubes de plastique sont utilisés avec l'appareil d'échantillonnage. Si nécessaire, contrôler par des essais, qu'aucune perte par adsorption ne s'est produite. Utiliser de préférence des dispositifs en verre ou en acier inoxydable.

Vérifier la valeur du pH. Si nécessaire, corriger le pH immédiatement après le prélèvement afin qu'il se trouve compris entre 5 et 7,5.

Si l'on doit doser l'endosulfan, prélever un échantillon séparé et le conserver en milieu acide (pH 2) jusqu'à l'extraction.

Ne pas placer les échantillons à proximité de solutions d'insecticide concentré ou de PCB ou de chlorobenzènes. Avant de procéder à l'extraction, les conserver à une température d'environ 4 °C à l'abri de la lumière.

Pour éviter que les composés ne se décomposent après l'échantillonnage, s'assurer que tous les échantillons sont extraits dès que possible (de préférence dans les 24 h).

Les hydrocarbures halogénés peu volatils et les insecticides organochlorés sont relativement stables s'ils sont transférés dans un solvant organique. En conséquence, il est permis de conserver les extraits de solvants séchés au réfrigérateur à 4 °C pendant deux mois au maximum. Même réfrigéré, le solvant peut encore s'évaporer. Les extraits ne doivent pas s'évaporer à sec et le volume de solvant doit être ramené à son niveau initial avant de procéder à l'analyse.

7 Mode opératoire

7.1 Prétraitement de l'échantillon

En général, un prétraitement de l'échantillon n'est pas nécessaire.

Si le récipient d'échantillonnage est complètement rempli, agiter et déverser 30 ml à 100 ml d'échantillon afin d'obtenir un volume libre suffisant pour l'ajout du solvant par la suite.

Mesurer le volume d'eau à extraire en pesant le flacon avant l'extraction et après l'avoir vidé.

7.2 Extraction et séparation

Utiliser l'un des deux modes opératoires suivants pour procéder à l'extraction et à la séparation:

— extraction dans le récipient d'échantillonnage et séparation dans une ampoule à décanter (7.2.1);

— extraction dans le récipient d'échantillonnage à l'aide d'un agitateur magnétique ou d'un agitateur disperseur à grande vitesse et séparation dans un microséparateur (7.2.2).

NOTE 7 Selon la méthode utilisée, des rendements et reproductibilités variables peuvent être obtenus. Il convient que le laboratoire vérifie les rendements de la méthode choisie (8.3).

Il est recommandé d'effectuer l'extraction dans un récipient d'échantillonnage. En général, un volume d'échantillon de 1 litre est utilisé.

7.2.1 Extraction par agitation du flacon d'échantillonnage et séparation dans une ampoule à décanter

Ajouter 30 ml de solvant d'extraction (4.2) à l'échantillon (voir 7.1), et agiter le mélange pendant au moins 10 min.

Transférer dans une ampoule à décanter (5.3) de capacité appropriée et laisser les phases se séparer.

Reverser la phase inférieure aqueuse dans le récipient d'échantillonnage. Répéter l'extraction deux fois avec 20 ml à 30 ml de solvant d'extraction (4.2).

Sécher l'extrait en utilisant l'un des modes opératoires suivants.

— Faire passer l'extrait sur une colonne de séchage (5.9) garnie de sulfate de sodium anhydre (4.3), préalablement lavée avec le solvant (4.2) et recueillir l'éluat dans le récipient d'évaporation.

NOTE 8 Il est recommandé, pour obtenir un meilleur rendement, de laver la colonne avec un volume supplémentaire de 10 ml à 20 ml de solvant (4.2). Recueillir ce solvant de lavage dans le récipient d'évaporation.

Ou

— Ajouter dans la fiole du sulfate de sodium anhydre (4.3). Agiter pendant 1 min. Laisser reposer pendant 5 min et décanter l'extrait dans l'appareillage de concentration. Laver le sulfate de sodium avec un volume supplémentaire de 10 ml à 20 ml de solvant (4.2) et ajouter ce solvant de lavage dans le récipient d'évaporation.

Ou

— Congeler l'extrait à −18 °C pendant 2 h. Décanter l'extrait de solvant de la glace et le transférer dans le récipient d'évaporation. Laver la glace avec un volume supplémentaire de 10 ml de solvant (4.2) et ajouter ce solvant de lavage dans le récipient d'évaporation.

7.2.2 Extraction à l'aide d'un agitateur magnétique ou d'un agitateur disperseur à grande vitesse et séparation dans un microséparateur

Ajouter 20 ml à 30 ml de solvant d'extraction (4.2) à l'échantillon (7.1).

À l'aide d'un barreau aimanté et d'un agitateur magnétique (5.4), agiter pendant au moins 10 min, à une vitesse d'au moins 1 000 tr/min (le solvant doit être finement dispersé dans l'eau) tout en gardant l'échantillon couvert, puis laisser les phases se séparer ou bien si un agitateur à grande vitesse (5.4) est utilisé, agiter pendant 2 min l'échantillon couvert à 4 °C et laisser les phases se séparer.

Monter le microséparateur (5.5); verser l'eau purifiée (4.1) dans l'ampoule jusqu'à ce que le niveau de la surface de la phase organique soit suffisamment élevé pour que l'extrait puisse être retiré à l'aide d'une pipette.

Sécher l'extrait comme décrit en 7.2.1.

7.3 Concentration de l'extrait

Concentrer les extraits séchés combinés obtenus selon 7.2.1 ou 7.2.2, suivant l'une des deux méthodes présentées en 7.3.1 ou 7.3.2 ou par tout autre système approprié (5.8). S'assurer qu'aucune perte significative des composés à analyser les plus volatils ne se produit.

7.3.1 Concentration à l'aide d'un évaporateur Kuderna-Danish

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 6468:1996
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8df71f02-fd54-4c36-bbb3-
59320d1375f1/iso-6468-1996

Des limites de détection satisfaisantes peuvent être obtenues en évaporant l'extrait d'échantillon jusqu'à un petit volume à l'aide d'un évaporateur Kuderna-Danish (5.6) et d'une microcolonne Snyder (5.7) comme suit.

Recueillir l'extrait séché dans un évaporateur Kuderna-Danish.

Ajouter deux granules régulatrices d'ébullition (4.11) et évaporer jusqu'à obtention d'un volume de 5 ml ± 1 ml sur un bain de vapeur. Concentrer une nouvelle fois l'extrait jusqu'à un volume inférieur à 1 ml à l'aide d'une microcolonne Snyder ou sous un léger courant de gaz inerte purifié (par exemple azote) avec un tube placé dans un bain d'eau chaude (n'excédant pas 40 °C).

NOTE 9 Il n'est pas nécessaire de prendre des précautions supplémentaires si l'extrait est évaporé à l'aide de cet appareil jusqu'à obtention d'un volume final supérieur à 0,5 ml. Si le volume final requis est inférieur, il est recommandé d'utiliser un agent de conservation (4.4) afin d'éviter des pertes significatives. Le décane ou le dodécane peuvent être utilisés comme agents de conservation parce qu'ils ne sont pas détectés par le détecteur à capture d'électrons. 0,1 ml d'une solution contenant 20 g/l de décane ou de dodécane dans l'hexane sont ajoutés à l'extrait à concentrer.

7.3.2 Concentration à l'aide d'un évaporateur rotatif

Concentrer l'extrait dans un ballon, de préférence muni d'une extension en ampoule, sur un évaporateur

rotatif (5.8) jusqu'à obtention d'un volume minimal de 0,6 ml, sous vide constant ou supérieur à 340 mbar. Monter une fiole d'évaporation Kuderna-Danish (5.6) entre le récipient d'évaporation et l'évaporateur rotatif.

Placer le récipient d'évaporation et l'extrait de solvant dans un bain d'eau non chauffée ou, pour les solvants d'extraction de point d'ébullition élevé, dans un bain d'eau n'excédant pas 50 °C. Lorsque la concentration est terminée, transférer quantitativement l'extrait dans une éprouvette graduée de 1 ml. Rincer soigneusement les parois du récipient d'évaporation avec un faible volume de solvant (4.2). Transférer ce volume dans l'éprouvette graduée et compléter au volume avec le solvant.

7.4 Chromatographie en phase gazeuse

Pour des extraits d'échantillons d'eaux propres, effectuer l'analyse par chromatographie en phase gazeuse à ce stade sans purification supplémentaire.

Si l'analyse doit être effectuée avec une étape de purification, procéder comme décrit en 7.5.

Mettre le chromatographe en phase gazeuse (5.1), muni d'un détecteur à capture d'électrons et équipé d'une colonne appropriée (5.2) en fonctionnement selon les indications du fabricant, et s'assurer que les conditions sont stables.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 6468:1996
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8df71f02-fd54-4c36-bbb3-59320d1375f1/iso-6468-1996

Injecter l'extrait (généralement entre 1 µl et 10 µl mais le même volume que celui utilisé pour l'étalonnage) dans le chromatographe puis effectuer un chromatogramme.

Comparer le chromatogramme obtenu à ceux des solutions étalons (voir l'article 8).

Évaluer quantitativement et qualitativement le chromatogramme (voir l'article 9).

Les exigences applicables à l'étendue des mesurages ainsi qu'aux techniques d'étalonnage, d'évaluation et de calcul à utiliser sont décrites à l'article 8. Vérifier si le chromatogramme obtenu présente des recouvrements apparaissant aux emplacements des temps de rétention des composés à analyser. En présence de pics interférents, appliquer une des méthodes de purification décrite en 7.5, sinon procéder à l'identification et à la quantification selon l'article 9.

7.5 Purification et séparation

L'application du mode opératoire décrit en 7.2 peut conduire à une coextraction de substances indésirables et/ou relativement polaires, susceptibles d'interférer par l'apparition de pics inconnus recouvrant les pics des pesticides.

NOTE 10 Le traitement par chromatographie sur colonne peut contribuer à l'élimination de certaines de ces substances. Cependant, cette méthode ne peut être considérée comme absolue.

Utiliser l'une des procédures suivantes ou les deux:

— purification sur colonne alumine-alumine/nitrate d'argent permettant d'éliminer les composés polaires (7.5.1);

— purification sur colonne de gel de silice, pour une séparation des PCB de la plupart des insecticides (7.5.2).

NOTE 11 Il convient de vérifier la qualité de chaque lot de colonnes à l'aide de solutions étalons.

7.5.1 Purification sur colonne alumine-alumine/nitrate d'argent

Effectuer la purification sur une colonne alumine-alumine/nitrate d'argent comme décrit en 7.5.1.1 et 7.5.1.2. Si des interférences persistent, la méthode complémentaire décrite en annexe A peut être utilisée.

NOTE 12 Certains composés, l'endosulfan par exemple, peuvent être retenus sur la colonne.

7.5.1.1 Préparation de la colonne

Placer dans la colonne (5.10), 15 ml ± 1 ml de solvant d'extraction (4.2), puis 1,0 g ± 0,2 g d'alumine/nitrate d'argent (4.7) puis laisser reposer tout en tapotant légèrement pour faciliter la décantation. Puis ajouter 2,0 g ± 0,2 g d'alumine (4.6), puis laisser reposer de nouveau tout en tapotant légèrement pour faciliter la décantation. Ajouter une quantité suffisante de sulfate de sodium (4.3) pour produire une couche de 5 mm au sommet de la colonne. Préparer la colonne immédiatement avant utilisation.

7.5.1.2 Purification

Préparer une colonne alumine-alumine/nitrate d'argent comme décrit en 7.5.1.1. Laisser s'écouler le surplus de solvant d'extraction (4.2). Lorsque le niveau de solvant atteint le sommet de la colonne, ajouter l'extrait d'échantillon concentré (voir 7.3). Laver le récipient contenant l'échantillon avec 2 ml ± 0,5 ml de solvant d'extraction et verser l'ensemble dans la colonne. Éluer la colonne avec 30 ml ± 1 ml de solvant d'extraction. Recueillir et concentrer l'extrait comme décrit en 7.3. Effectuer ensuite l'analyse par chromatographie en phase gazeuse comme décrit en 7.4.

Lors des ajouts à la colonne, veiller à ce que le ménisque du solvant (4.2) ne tombe pas en dessous du niveau de l'alumine. Si la colonne alumine/nitrate d'ar-

gent noircit sur toute sa longueur, préparer une nouvelle colonne (voir 7.5.1.1) et recommencer l'opération de purification. Si le noircissement total est fréquent, des colonnes plus larges peuvent être utilisées mais l'élution nécessitera plus de solvant.

7.5.2 Purification sur gel de silice

7.5.2.1 Préparation de la colonne

Choisir une colonne chromatographique (5.12) comme indiqué à la figure F.1 [au départ, sans le réservoir de solvant (figure E.2)]. Fermer temporairement son extrémité inférieure avec un bouchon de caoutchouc et remplir la colonne de solvant d'extraction (4.2).

Insérer un tampon de laine de verre (4.15) près de l'extrémité inférieure.

Mettre en suspension dans un petit bécher, 1 g de gel de silice (4.8) dans le solvant d'extraction (4.2).

Transférer, à l'aide d'une pipette, la suspension dans la colonne chromatographique.

Laisser le gel de silice reposer sous l'effet d'une vibration constante de la colonne, afin de produire une couche dense, sinon le sulfate de sodium placé sur le gel de silice pourrait pénétrer dans la couche de gel de silice.

Retirer le bouchon de caoutchouc.

Procéder aux opérations suivantes, y compris celles décrites en 7.5.2.2, sans interruption dès que la colonne commence à s'écouler goutte à goutte.

Placer 0,2 g de sulfate de sodium (4.3) sur la couche de gel de silice. Fixer le réservoir de solvant à la colonne et rincer le système avec 5 ml de solvant (4.2).

Retirer le réservoir de solvant dès que le niveau de solvant est descendu dans la colonne de l'appareillage et procéder immédiatement aux opérations décrites en 7.5.2.2.

NOTE 13 Il est également possible d'utiliser des cartouches sèches prêtes à l'emploi et/ou disponibles dans le commerce, si elles donnent des résultats équivalents.

7.5.2.2 Purification et séparation

Ajouter 100 µl de l'extrait d'échantillon au-dessus de la colonne à l'aide d'une seringue de 100 µl, juste avant que le ménisque du solvant n'ait atteint la couche de sulfate de sodium.

NOTES

14 Il convient que le débit soit de 1 à 2 gouttes par seconde.

15 Selon la concentration des composés organochlorés dans l'échantillon, il est recommandé qu'au moins 1/10 de la totalité de l'extrait d'échantillon soit prélevé pour la purification. Ce qui signifie que, avant la purification, l'extrait d'échantillon est concentré à un volume inférieur ou égal à 1 ml suivant les méthodes décrites en 7.3.

Fixer à nouveau le réservoir de solvant (voir 7.5.2.1) et ajouter 5 ml de solvant d'extraction (4.2).

Pour accélérer le processus de séparation par chromatographie, brancher une alimentation en gaz inerte sous pression (par exemple azote) à une pression d'environ 25 mbar.

Recueillir la première fraction dans un récipient Kuderna-Danish gradué. Lorsque le ménisque du solvant a atteint la couche de sulfate de sodium, rajouter du solvant. Après avoir débranché l'alimentation en gaz sous pression, répéter les opérations dans l'ordre suivant:

— deuxième fraction: 2,5 ml de solvant (4.2);

— troisième fraction: 2,5 ml de solvant;

— quatrième fraction: 8 ml de solvant;

— cinquième fraction: 8 ml de solvant/toluène (4.9) (95:5) (*V/V*);

— sixième fraction: 16 ml de solvant/toluène (90:10) (*V/V*);

— septième fraction: 8 ml de solvant/éther diéthylique (4.10) (99,5:0,5) (*V/V*).

Avant de les concentrer, combiner les fractions comme il convient.

Concentrer les fractions recueillies comme décrit en 7.3 puis procéder à une analyse par chromatographie en phase gazeuse comme indiqué en 7.4.

NOTE 16 Le tableau G.1 fournit un exemple type de la séquence d'élution de 27 composés et de leur rendement avec une purification sur macrocolonne au gel de silice (5.11), suivie d'une concentration sur évaporateur rotatif.

7.6 Essai à blanc

Effectuer toutes les étapes du mode opératoire (prétraitement, extraction, concentration, purification, chromatographie en phase gazeuse) en utilisant un échantillon d'eau pure (4.1).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 6468:1996
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8df71f02-fd54-4c36-bbb3-59320d1375f1/iso-6468-1996

Si la valeur du blanc est trop élevée, c'est-à-dire supérieure à 10 % de la valeur mesurée la plus faible pour tout composé à analyser, contrôler le mode opératoire étape par étape afin d'identifier la cause et de l'éliminer.

8 Étalonnage

Initialement, il est nécessaire de déterminer le rendement à l'aide des méthodes suivantes.

a) Étalonnage par injection directe de solutions étalons de solvant (8.1).

Cela permet d'obtenir des informations sur la gamme de travail linéaire du détecteur, les temps de rétention et les réponses relatives des composés à analyser.

b) Étalonnage sur toute la procédure (8.2) à l'aide d'échantillons d'eau (de préférence de même type que ceux devant être analysés), dopés et extraits et si nécessaire purifiés.

Les données obtenues par a) sont comparées à celles obtenues par b) de façon à calculer le rendement (8.3) de chaque composé à analyser.

Effectuer quotidiennement un réétalonnage (8.4) à l'aide de solutions étalons de solvant, selon a) ou à l'aide d'extraits d'eau dopée, selon b).

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 6468:1996
https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/8df71f0b-6f5b-4e3c-bb3b-59320d1375f1/iso-6468-1996

Le tableau 2 fournit une explication des indices utilisés dans les équations et dans les explications des symboles utilisés.

Tableau 2 — Explication des indices utilisés dans les symboles

Indice	Signification
i	Identité du composé à analyser
e	Valeur mesurée pour l'étalonnage
g	Procédure entière

8.1 Étalonnage par étalon externe sans utiliser toute la procédure

Injecter des volumes dans la gamme de 1 µl à 10 µl des solutions étalons de travail (4.14) dans le chromatographe en phase gazeuse.

Mesurer pour chaque substance le signal du chromatographe (hauteurs ou surfaces des pics ou unités d'aire d'intégration, respectivement) et calculer les concentrations.

Pour une représentation graphique de la courbe d'étalonnage, placer les valeurs mesurées y_{ie} sur l'axe des ordonnées en fonction des concentrations en masse ρ_{ie} respectives de la substance i (par exemple dans le solvant) sur l'axe des abscisses.

Le volume d'injection utilisé pour l'étalonnage et le mesurage des solutions d'échantillons doit être constant.

La série de valeurs mesurées ainsi obtenue doit être utilisée pour établir la fonction de régression linéaire comme suit:

$$y_{ie} = m_i \cdot \rho_{ie} + b_i \qquad \ldots (1)$$

où

y_{ie} est une variable dépendante: réponse mesurée de la substance i, dépendante de ρ_{ie} (son unité dépend de l'évaluation, par exemple valeur de l'aire);

ρ_{ie} est une variable indépendante: concentration en masse de la substance i (étalon externe) dans la solution d'étalonnage, exprimée en nanogrammes par microlitre;

m_i est la pente de la courbe d'étalonnage de la substance i (son unité dépend de l'évaluation, par exemple valeur de l'aire × µl/ng);

b_i est l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage (son unité dépend de l'évaluation, par exemple valeur de l'aire). En règle générale, l'ordonnée à l'origine est très faible. Si elle est importante, ne pas tenir compte des concentrations les plus élevées des étalons et recalculer la droite de régression. Cela devrait permettre de diminuer la valeur de l'ordonnée à l'origine. Si tel n'était pas le cas, il convient de vérifier le système de chromatographie en phase gazeuse ainsi que le système d'évaluation.

8.2 Étalonnage de la procédure entière à l'aide d'un étalon externe

Pour chaque composé, établir une courbe d'étalonnage individuelle (sur toute la procédure), consistant en au moins cinq points. Il est permis d'examiner plusieurs composés lors de la même expérience d'étalonnage.

Pour étalonner la procédure dans son ensemble, préparer des solutions aqueuses en dopant de l'eau (4.1) avec les différents composés à analyser dans une gamme de concentrations individuelles située dans la gamme dynamique linéaire du détecteur, comme suit.