
**Qualité de l'eau — Dosage des
hydrocarbures halogénés hautement
volatils — Méthodes par chromatographie
en phase gazeuse**

*Water quality — Determination of highly volatile halogenated
hydrocarbons — Gas-chromatographic methods*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10301:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f720d66a-4107-4097-a572-d303e3e1c77a/iso-10301-1997>



Sommaire

SECTION 1: Généralités	1
1.1 Domaine d'application	1
1.2 Références normatives	2
1.3 Définition	2
SECTION 2: Extraction liquide/liquide et analyse par chromatographie en phase gazeuse	3
2.1 Principe	3
2.2 Interférences	3
2.3 Réactifs	3
2.4 Appareillage	5
2.5 Échantillonnage et préparation des échantillons	6
2.6 Mode opératoire	6
2.7 Étalonnage	8
2.8 Identification et évaluation	11
2.9 Expression des résultats	13
2.10 Données de fidélité	13
2.11 Rapport d'essai	16

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f720d66a-4107-4097-a572-d303e3e1c77a/iso-10301-1997>
[ISO 10301:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f720d66a-4107-4097-a572-d303e3e1c77a/iso-10301-1997)

© ISO 1997

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
Internet central@iso.ch
X.400 c=ch; a=400net; p=iso; o=isos; s=central

Imprimé en Suisse

SECTION 3: Méthode par espace de tête statique et analyse par chromatographie en phase gazeuse	17
3.1 Principe	17
3.2 Interférences	17
3.3 Réactifs	17
3.4 Appareillage	17
3.5 Échantillonnage	18
3.6 Mode opératoire	18
3.7 Étalonnage	19
3.8 Identification et évaluation	22
3.9 Expression des résultats	23
3.10 Données de fidélité	23
3.11 Rapport d'essai	25
Annexe A (informative) Caractéristiques des hydrocarbures halogénés hautement volatils	26
Annexe B (informative) Exemples de chromatogrammes en phase gazeuse pour des hydrocarbures halogénés hautement volatils	34
Annexe C (informative) Exemple de microséparateur	38
Annexe D (informative) Sensibilité du détecteur à capture d'électrons	39
Annexe E (informative) Rendement d'extraction avec le pentane	40
Annexe F (informative) Méthode qualitative pour contrôler la qualité des bouchons «type pénicilline»	41
Annexe G (informative) Prélèvement des échantillons	42

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.

La Norme internationale ISO 10301 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

Les annexes A à G de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10301:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f720d66a-4107-4097-a572-d303e3e1c77a/iso-10301-1997>

Introduction

Les hydrocarbures halogénés hautement volatils sont utilisés dans des applications industrielles, commerciales et domestiques, ils peuvent apparaître dans l'eau via les eaux résiduaires et peuvent en conséquence contaminer l'eau potable. Ils proviennent également du chlore utilisé comme agent d'oxydation dans le traitement de l'eau et des eaux résiduaires. Ils peuvent également être introduits par des manipulations non appropriées. Enfin, ils peuvent être formés par la décomposition de dérivés organohalogénés de masse moléculaire plus importante.

Dans l'eau souterraine non contaminée ainsi que dans l'eau de pluie, les concentrations en hydrocarbures halogénés sont en général inférieures à 0,1 µg/l. Dans les eaux de surface, elles peuvent être plus élevées, selon l'origine et la qualité de l'eau. Dans les eaux résiduaires non traitées, les concentrations peuvent atteindre les valeurs de saturation de la phase aqueuse. En général, ces composés sont plus solubles dans des solvants organiques ou des matériaux gras que dans l'eau.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10301:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f720d66a-4107-4097-a572-d303e3e1c77a/iso-10301-1997>

Page blanche

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 10301:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f720d66a-4107-4097-a572-d303e3e1c77a/iso-10301-1997>

Qualité de l'eau – Dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils – Méthodes par chromatographie en phase gazeuse

SECTION 1: Généralités

1.1 Domaine d'application

La présente Norme internationale prescrit deux méthodes pour le dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils, par chromatographie en phase gazeuse.

La section 2 prescrit une méthode pour le dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils par extraction liquide/liquide dans les eaux potables, eaux souterraines, eaux de piscine, la plupart des eaux de rivières et de lac, de nombreuses eaux usées et de nombreux effluents industriels. Des valeurs types de «limites de quantification» sont données au tableau 1.

Tableau 1 — Valeurs types de «limites de quantification» pour certains hydrocarbures halogénés hautement volatils par extraction liquide/liquide

Composé	Limites de quantification μg/l
Dichlorométhane	50
Chloroforme	0,05 - 0,3
Tétrachlorure de carbone	0,01 - 0,1
Dichloro-1,1 éthane	1,0 - 5
Dichloro-1,2 éthane	5 - 10
Trichloro-1,1,1 éthane	0,02 - 0,1
Tétrachloro-1,1,2,2 éthane	0,05 - 0,1
Hexachloroéthane	0,01 - 0,05
cis-Dichloro-1,2 éthylène	5 - 50
trans-Dichloro-1,2 éthylène	1 - 10
Trichloroéthylène	0,05 - 0,1
Tétrachloroéthylène	0,1
Hexachlorobutadiène	0,01
Tribromométhane	0,1
Trichloro-1,1,2 trifluoroéthane	0,1

La section 3 prescrit une méthode pour le dosage des hydrocarbures halogénés hautement volatils dans les eaux potables, eaux de surface et eaux souterraines, par une méthode d'espace de tête statique. Les valeurs types des «limites de quantification» sont données au tableau 2.

En pratique, la méthode d'espace de tête est applicable aux effluents industriels comme méthode de criblage, mais dans certains cas, il est nécessaire de confirmer le résultat par la méthode d'extraction liquide/liquide.

NOTE — Pour l'application de la présente Norme internationale, il est recommandé de se conformer au guide de contrôle qualité analytique pour l'analyse de l'eau (voir l'ISO/TR 13530), notamment pour les étapes d'étalonnage.

Tableau 2 — Valeurs types de «limites de quantification» pour certains hydrocarbures halogénés hautement volatils par la méthode d'espace de tête statique

Composé	Limites de quantification μg/l
Dichlorométhane	50
Chloroforme	0,3
Tétrachlorure de carbone	0,1
Dichloro-1,1 éthane	100
Dichloro-1,2 éthane	100
Trichloro-1,1,1 éthane	0,1
Trichloro-1,1,2 éthane	20
Dichloro-1,1 éthylène	10
<i>cis</i> -Dichloro-1,2 éthylène	50
<i>trans</i> -Dichloro-1,2 éthylène	25
Trichloroéthylène	0,2
Tétrachloroéthylène	0,2
Dichloro-1,2 propane	50
Dichloro-1,3 propane	200
<i>cis+trans</i> -Dichloro-1,3 propylène	10
Dibromométhane	0,3
Tribromométhane (Bromoforme)	5
Dibromo-1,2 éthane	2
Bromochlorométhane	1
Bromodichlorométhane	0,2
Dibromochlorométhane	0,3
Trifluoro-1,1,3 éthane	1

1.2 Références normatives

ISO 10301:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f720d66a-4107-4097-a572-d03e3e1c77a/iso-10301-1997>

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 de la présente Norme internationale, 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 des 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*.

ISO/TR 13530:–¹⁾, *Qualité de l'eau – Directives générales pour le contrôle analytique de la qualité dans l'analyse de l'eau*.

1.3 Définition

Pour les besoins de la présente Norme internationale, la définition suivante s'applique.

1.3.1 hydrocarbures halogénés hautement volatils

hydrocarbures non aromatiques fluorés, chlorés, bromés et/ou iodés principalement possédant un à six atomes de carbone.

NOTE — Leur point d'ébullition est généralement compris entre 20 °C et 220 °C à la pression atmosphérique (voir l'annexe A).

¹⁾ À publier.

SECTION 2: Extraction liquide/liquide et analyse par chromatographie en phase gazeuse

2.1 Principe

Les hydrocarbures halogénés hautement volatils sont extraits dans un solvant organique. La solution est ensuite analysée par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur à capture d'électrons ou tout autre détecteur approprié.

2.2 Interférences

Les interférences peuvent être dues à la procédure d'échantillonnage, aux flacons et aux bouchons, aux solvants, aux gaz, aux composés organiques présents dans l'atmosphère du laboratoire et à la contamination de l'appareil d'échantillonnage automatique. Des modes opératoires destinés à réduire les risques de contamination sont donnés en 2.5 et 2.6.

2.3 Réactifs

Tous les réactifs doivent être de pureté suffisante afin de ne pas donner lieu à des pics interférant sur le chromatogramme de l'extrait de solvant. La pureté des réactifs doit être vérifiée suivant un procédé approprié, par exemple en effectuant des déterminations à blanc (voir 2.6.4)

Les réactifs peuvent être contaminés au contact de l'air et d'autres matériaux, particulièrement des matériaux plastiques, ou par la dégradation causée par l'action de la lumière. Conserver tous les réactifs à l'abri de la lumière, dans des récipients en verre hermétiquement bouchés ou tout autre récipient approprié.

2.3.1 Eau pour la préparation des solutions d'étalonnage et le blanc

La qualité de l'eau utilisée doit être déterminée. Par exemple, utiliser la procédure suivante comme méthode de préparation satisfaisante.

Verser l'eau dans un flacon conique, de 2 litres de capacité nominale, muni d'un bouchon en verre rodé et nettoyé selon 2.4.2.

Déterminer la teneur en hydrocarbures halogénés hautement volatils de cette eau.

Si l'eau est contaminée, purifier comme suit:

- placer un tube en verre, muni d'un diffuseur en verre fritté, quelques millimètres au-dessus du fond du flacon;
- chauffer l'eau à environ 60 °C;
- faire passer un courant d'azote purifié (environ 150 ml/min à 200 ml/min) dans l'eau pendant 1 h. Laisser l'eau refroidir à température ambiante et fermer le flacon;
- conserver l'eau dans un flacon en verre à l'obscurité.

Vérifier ensuite l'absence d'hydrocarbures halogénés hautement volatils. En cas de contamination, utiliser un gaz de purge différent et effectuer de nouveau la procédure décrite.

2.3.2 Gaz pour chromatographie en phase gazeuse

Azote, de très haute pureté, d'au moins 99,996 % en concentration volumique, ou mélange très pur d'argon-méthane. Les autres gaz pour chromatographie en phase gazeuse doivent être conformes aux instructions du fabricant de l'instrument.

2.3.3 Solvant d'extraction (pentane) exempt d'hydrocarbures chlorés hautement volatils

Analyser un échantillon du solvant d'extraction par chromatographie en phase gazeuse par capture d'électrons afin de s'assurer qu'il ne contient aucun composé pouvant occasionner des pics interférant sur le chromatogramme. Si le composé recherché élué dans la même gamme que le solvant d'extraction, utiliser alors d'autres solvants tels que l'hexane, l'éther de pétrole, l'heptane ou le xylène (pour les eaux résiduelles) sous réserve que la validité du résultat soit maintenue.

2.3.4 Sulfate de sodium anhydre

Chauffer une portion d'environ 250 g à 300 g de Na_2SO_4 à $(500 \pm 20)^\circ\text{C}$ pendant $4 \text{ h} \pm 30 \text{ min}$. Refroidir dans un four à moufle à environ 200°C puis à température ambiante dans un dessiccateur contenant du perchlorate de magnésium (2.3.6) ou tout produit équivalent.

2.3.5 Thiosulfate de sodium

Préparer une solution de thiosulfate de sodium (à 30 g/l) par dissolution de $46 \text{ g} \pm 0,2 \text{ g}$ de thiosulfate de sodium pentahydraté ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) dans $1\,000 \text{ ml} \pm 5 \text{ ml}$ d'eau (voir 2.3.1).

NOTE — Du thiosulfate de sodium solide peut également être utilisé.

2.3.6 Perchlorate de magnésium

2.3.7 Solvant miscible à l'eau

NOTE — Le méthanol, l'acétone ou le diméthylformamide peuvent être utilisés.

2.3.8 Substances de référence

Des exemples purs des hydrocarbures halogénés hautement volatils à déterminer sont nécessaires.

Conserver ces substances de référence dans des zones séparées des extraits d'échantillons et du solvant utilisé pour l'extraction.

NOTE — Pour les substances de référence qui sont à l'état de gaz à température ambiante, il est recommandé d'utiliser des solutions disponibles dans le commerce.

2.3.9 Solutions mères étalons

Préparer des solutions mères étalons en ajoutant à l'aide d'une microseringue des quantités définies de chaque substance de référence (voir 2.3.8) sous la surface d'un solvant approprié.

NOTE — Les solvants appropriés pour la préparation de 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 toute perte par évaporation du solvant puisse être identifiée. Les solutions doivent être conservées dans des fioles jaugées munies de bouchons en verre rodé, à une température de 4°C , à l'obscurité. Avant utilisation, elles doivent être amenées à température ambiante et le niveau de solvant doit être ajusté le cas échéant.

NOTE 1 Une concentration convenable de la solution mère étalon est obtenue en pesant 50 mg de la substance de référence et en la dissolvant dans 100 ml de solvant. La solution reste stable pendant environ 1 an.

NOTE 2 Pour des raisons pratiques, il est recommandé d'utiliser des solutions mères étalons mixtes.

2.3.10 Solutions étalons intermédiaires

Préparer des solutions étalons intermédiaires au moyen d'une dilution appropriée de la solution mère (voir 2.3.9) avec le solvant d'extraction (voir 2.3.3).

10 $\mu\text{g/ml}$ est une valeur type.

Conserver les solutions étalons intermédiaires à environ 4°C , à l'obscurité. Ces solutions restent stables pendant 6 mois.

2.3.11 Solutions étalons de travail

Préparer au moins cinq concentrations différentes par des dilutions appropriées des solutions étalons intermédiaires (voir 2.3.10) avec le solvant d'extraction (voir 2.3.3).

Les concentrations appropriées sont de l'ordre du ng/ml. Conserver ces solutions à environ 4 °C à l'obscurité. Ces solutions restent stables pendant au moins 1 mois.

2.4 Appareillage

2.4.1 Chromatographe en phase gazeuse, équipé d'un détecteur à capture d'électrons ou de tout autre détecteur approprié, et muni de colonnes convenables.

La séparation des hydrocarbures halogénés hautement volatils nécessite un pouvoir de séparation élevé. Les meilleures séparations sont obtenues avec des colonnes capillaires.

Différentes références de colonnes (spécifiques aux composés volatils) sont disponibles chez les fournisseurs de matériel chromatographique. Le choix dépend de la variété des substances à analyser, de la technique d'échantillonnage, de la configuration du chromatographe en phase gazeuse, etc.

Les règles suivantes peuvent être appliquées aux chromatographes en phase gazeuse à titre de lignes directrices:

- phases greffées non polaires [poly(diméthylsiloxane)] ou semi-polaires [poly(5 %-diphényl-95 %-diméthylsiloxane)];
- dans la mesure où la relation entre le diamètre interne et l'épaisseur du film est un paramètre important, choisir un rapport de phase d'environ 80-100 (convenant aux composés volatils de faible masse moléculaire);
- longueur: en général, supérieure à 30 m.

L'annexe B donne plusieurs exemples de séparation.

NOTE — Les composés non volatils présents, par exemple, dans les eaux résiduelles peuvent diminuer la durée de vie de la colonne chromatographique.

2.4.2 Verrerie courante de laboratoire

À titre d'exemple de préparation, la verrerie devant être utilisée peut être lavée avec un détergent, rincée avec de l'eau déionisée puis avec le solvant d'extraction, ou être chauffée dans un four à 150 °C pendant au moins 1 h et refroidie à température ambiante avant utilisation.

Afin de limiter la contamination lors du transport ou de la conversation, fermer les récipients et protéger le col du flacon, par exemple avec un feuille d'aluminium.

Toutes les seringues doivent être soigneusement nettoyées et leur propreté vérifiée par chromatographie en phase gazeuse avant utilisation.

2.4.3 Flacons en verre, d'environ 250 ml de capacité, munis de bouchons en verre rodé.

Avant utilisation, placer les bouchons ainsi que les flacons retournés dans une étuve de séchage ventilée et les chauffer pendant au moins 1 h à 150 °C.

2.4.4 Flacons en verre, d'environ 30 ml à 40 ml de capacité, munis d'un septum revêtu de polytétrafluoroéthylène (PTFE).

2.4.5 Agitateur magnétique ou agitateur mécanique.

2.4.6 Barreaux d'agitation magnétiques, d'environ 4 cm de longueur, revêtus de polytétrafluoroéthylène (PTFE). Conserver séparément les barreaux d'agitation magnétiques correspondant à chaque gamme de concentrations.

2.4.7 Microséparateur (à titre d'exemple, voir l'annexe C, figure C.1).

2.4.8 Laine de verre, lavée avec le solvant d'extraction.

2.4.9 Flacons, munis de septum revêtus de polytétrafluoroéthylène (PTFE), d'environ 2 ml de capacité, destinés à la conservation de l'extrait.

2.5 Échantillonnage et préparation des échantillons

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

Prélever et conserver les échantillons d'eau dans des flacons (voir 2.4.3) nettoyés selon 2.4.2.

Dans le cas d'une extraction directe dans le flacon muni d'un septum (voir 2.6.2), remplir les flacons en verre (voir 2.4.4).

Procéder normalement au prélèvement de l'échantillon par immersion, en remplissant complètement le flacon, puis en rejetant cette eau, et en remplissant à nouveau et en bouchant, de sorte qu'il n'y ait aucun «espace de tête».

La perte de composés volatils par dégazage de l'échantillon doit être évitée. Remplir lentement le flacon au point d'échantillonnage jusqu'à débordement de l'eau, en évitant toute perturbation.

L'emploi de tubes en plastique lors de l'échantillonnage doit être réduit au minimum, afin d'éviter les pertes ou une contamination de l'échantillon.

Si une réaction entre les halogènes libres et les matières organiques présentes dans l'échantillon, produisant des méthanes trihalogénés, doit être éliminée, ajouter un excès de thiosulfate de sodium (voir 2.3.5) dans le flacon d'échantillonnage, après l'avoir rincé mais avant de prélever l'échantillon.

NOTE — La quantité de thiosulfate de sodium ajoutée à l'échantillon n'est pas déterminante, mais il convient qu'elle soit suffisante pour réagir avec la totalité du chlore présent. Normalement, 0,1 ml à 0,2 ml d'une solution à 30 g/l (voir 2.3.5) ou quelques cristaux (3 mg à 5 mg) de thiosulfate de sodium solide suffiront pour un volume d'échantillon d'environ 250 ml.

Si un étalon interne est nécessaire, il doit être ajouté dès que possible après l'échantillonnage.

Éviter le réchauffement de l'échantillon lors du transport.

Si un stockage est inévitable, refroidir les échantillons à environ 4 °C et effectuer l'extraction dans les 48 h si possible, les extraits étant plus stables que les échantillons d'eau.

NOTE — Si des échantillons composites sont analysés, des pertes d'hydrocarbures chlorés hautement volatils peuvent se produire lorsque des échantillons individuels sont mélangés. En conséquence, il convient d'extraire séparément les échantillons individuels puis de mélanger les extraits de solvant avant l'analyse.

2.6 Mode opératoire

Effectuer la procédure d'extraction décrite en 2.6.1 ou 2.6.2. Si dans le laboratoire, une contamination de l'échantillon par l'air ne peut être évitée, utiliser l'extraction directe dans le flacon muni d'un septum (voir 2.6.2).

2.6.1 Extraction

Prendre le flacon rempli d'échantillon (voir 2.5) et rejeter l'eau jusqu'à ce qu'il reste un volume résiduel d'échantillon de 200 ml $\pm$ 10 ml. Peser le flacon et l'échantillon de façon à déterminer le volume exact d'échantillon. Ajouter le solvant d'extraction (voir 2.3.3), fermer et mélanger vigoureusement à l'aide d'un agitateur magnétique ou d'un agitateur mécanique pendant 5 min (voir 2.4.5), en s'assurant que le solvant d'extraction est finement dispersé dans l'échantillon de façon à obtenir un rendement reproductible.

NOTE — Le volume de solvant utilisé dépend du type d'échantillon; les volumes appropriés sont de 10 ml pour les eaux potables et de 50 ml pour les eaux résiduaires.

Après avoir mélangé, laisser reposer le récipient contenant l'échantillon jusqu'à ce que les phases se séparent. Aspirer la couche supérieure de solvant à l'aide d'une pipette ou, si les phases ne sont pas bien séparées, à l'aide d'un microséparateur (voir 2.4.7) comme suit.

Insérer un bouchon de laine de verre (d'environ 2 cm) par le tube central du microséparateur jusqu'à ce qu'il atteigne la partie la plus large. Rincer le tube et le bouchon avec le solvant d'extraction et les faire sécher. Placer le microséparateur sur le flacon contenant l'échantillon extrait et verser lentement par le tube latéral une quantité d'eau suffisante (voir 2.3.1) de manière à ce que l'extrait monte dans le tube central à travers la laine de verre.

Il n'est pas nécessaire de filtrer toute la phase organique sur la laine de verre pour obtenir une quantité de liquide suffisante pour l'analyse.

Si ce traitement échoue, séparer les phases par centrifugation de quelques millilitres de la phase organique trouble dans un récipient en verre fermé (tel qu'un tube de centrifugeuse muni d'un bouchon à vis) ou par congélation.

Ne pas concentrer l'extrait d'échantillon par évaporation.

Procéder immédiatement à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (voir 2.6.3). Si cette analyse ne peut être effectuée immédiatement, conserver l'extrait de solvant dans un flacon hermétiquement fermé (voir 2.4.9) à une température d'environ 4 °C, durant un mois au maximum.

NOTE — Pour les solvants d'extraction ayant un point d'ébullition élevé, tels que l'hexane ou le diméthyl-1,2 benzène (*o*-xylène), le refroidissement n'est pas nécessaire; il convient que les extraits de diméthyl-1,2 benzène soient séchés avec du sulfate de sodium anhydre (voir 2.3.4) ou du perchlorate de magnésium (voir 2.3.6) (environ 10 mg/ml) avant l'analyse par chromatographie en phase gazeuse.

L'extraction doit être réalisée dans une enceinte contenant le moins possible de composés halogénés volatils. Il est fréquent que des pics interférant apparaissent, surtout au début du chromatogramme. La contamination de l'échantillon peut être due à l'utilisation de pulvérisateurs, de solvants utilisés dans les laboratoires ou de réfrigérants provenant de refroidisseurs. Des déterminations à blanc (voir 2.6.4) sont nécessaires.

2.6.2 Extraction directe dans le flacon muni d'un septum

NOTE — En raison de l'absence «d'espace de tête», cette technique assure un mélange moins efficace que lorsqu'on utilise un flacon comme décrit en 2.6.1. Les rendements peuvent être un peu plus faibles, mais sont acceptables et reproductibles.

Prendre le flacon (voir 2.4.4) rempli conformément à 2.5 et insérer une seringue hypodermique à travers le septum, jusqu'à ce qu'elle plonge d'environ 1 cm dans l'échantillon. Remplir une seringue de 5 ml avec le solvant d'extraction (voir 2.3.3) et ajuster le volume dans la seringue à 2,5 ml, en prenant soin d'éliminer les bulles d'air. Introduire l'aiguille de la seringue contenant le solvant d'extraction à travers le septum, aussi loin que possible dans le flacon. Retourner la seringue et le flacon (le flacon se trouve alors au-dessus de la seringue) et injecter les 2,5 ml de solvant d'extraction (voir 2.3.3) dans le flacon. 2,5 ml d'échantillon seront déplacés dans l'aiguille de la seringue vide. Retirer les deux aiguilles et agiter le flacon vigoureusement pendant 5 min.

Laisser les couches se séparer.

Puis procéder à l'analyse par chromatographie en phase gazeuse (voir 2.6.3) ou conserver l'extrait, en présence d'eau pour analyse. Les extraits se sont révélés stables pendant un mois lorsqu'ils sont conservés dans les flacons, à l'abri de la lumière et à une température d'environ 4 °C.

NOTE — La présente méthode s'appuie sur la reproductibilité du volume des flacons. Néanmoins, il convient de vérifier chaque flacon et de noter son volume en vue des vérifications de rendement.

2.6.3 Chromatographie en phase gazeuse

Régler le chromatographe en phase gazeuse (voir 2.4.1), muni d'un détecteur à capture d'électrons, ou de tout autre détecteur approprié, et équipé d'une colonne adéquate, en suivant les instructions du fabricant.

En général, une meilleure résolution est obtenue en utilisant des colonnes capillaires.

Le détecteur à capture d'électrons est sensible aux hydrocarbures halogénés mais n'est pas spécifique dans sa réponse. Sa sensibilité varie beaucoup d'un hydrocarbure halogéné à un autre (voir annexe D, tableau D.1). La linéarité de la réponse aux composés recherchés, ainsi que la gamme de travail utilisable des concentrations doivent être déterminées par un examen, au moyen d'une série de solutions d'étalonnage de concentrations connues.

Éliminer toute possibilité de contamination du détecteur à capture d'électrons, qui pourrait engendrer une ligne de base élevée ou irrégulière, en suivant les instructions du fabricant. Une telle contamination peut être causée par un

gaz contaminé (notamment une contamination par l'oxygène) ou par un détecteur sale du à un relargage excessif de la colonne.

Si un nettoyage du détecteur s'impose, la réponse et la linéarité du détecteur doivent être confirmées de nouveau après l'opération de nettoyage et avant l'analyse d'autres échantillons.

Injecter une portion aliquote d'extrait limpide (voir 2.6.1) dans l'injecteur du chromatographe en phase gazeuse ou, dans le cas d'une extraction directe dans un flacon muni d'un septum (voir 2.6.2), aspirer à travers le septum à l'aide d'une microseringue adéquate, quelques portions aliquotes de la couche de solvant pour analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Comparer le chromatogramme obtenu avec ceux des solutions d'étalonnage (voir 2.7)

Évaluer le chromatogramme qualitativement et quantitativement (voir 2.8). Les exigences sur la portée des mesurages, de l'étalonnage et sur les techniques d'évaluation et de calculs à utiliser sont décrites en 2.7 et 2.8.

2.6.4 Détermination à blanc

Avant l'analyse, et à intervalles réguliers, procéder à des essais à blanc complets en utilisant de l'eau (voir 2.3.1).

Effectuer l'essai à blanc en suivant toute la procédure, à partir de l'échantillonnage puis en incluant toutes les étapes jusqu'à l'évaluation du chromatogramme.

Si la valeur à blanc est trop élevée (> 10 % de la valeur mesurée pour tout composé recherché), en déterminer la cause en examinant étape par étape le mode opératoire. Diminuer la valeur à blanc par des mesures appropriées (par exemple extraction de «l'eau propre» par le solvant d'extraction avant l'analyse, élimination de la contamination de l'air ambiant, vérification du chromatographe en phase gazeuse et des paramètres d'intégration).

En cas de valeurs à blanc trop élevées résultant d'une contamination par l'air du laboratoire, suivre la méthode décrite en 2.6.2.

2.7 Étalonnage

ISO 10301:1997

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/f720d66a-4107-4097-a572-d505c3c1c77a/iso-10301-1997>

Initialement, déterminer le rendement. Ce rendement est obtenu par les deux étapes d'étalonnage suivantes.

a) Étalonnage par injection directe de solutions étalons de solvant (voir 2.7.1).

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

b) Étalonnage sur toute la procédure (voir 2.7.2) à l'aide d'échantillons d'eau dopés et extraits.

Les données obtenues à partir de 2.7.a) sont comparées à celles obtenues à partir de 2.7.b) de façon à calculer le rendement (voir 2.7.3) de chaque composé à analyser.

Effectuer quotidiennement, un réétalonnage (voir 2.7.4) à l'aide de solutions étalons de solvant selon a) ou à l'aide d'extraits d'eau dopée, selon b).

L'utilisation d'un étalon interne est recommandé (voir 3.7.3.2); cela permet de corriger, dans une certaine mesure, le rendement d'extraction et les erreurs dans le volume injecté, par exemple:

- bromo–1 dichloro–2,2 éthane;
- dibromo–1,2 éthane;
- *trans*-dichloro–1,2 éthylène;
- bromotrichlorométhane;
- dibromo-1,2 dichloro–1,1 éthane.

Le tableau 3 fournit une explication des indices utilisés dans les équations et dans le texte qui suit.

Tableau 3 — Explication des indices utilisés dans les symboles

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

2.7.1 Étalonnage par étalon externe sans utiliser toute la procédure

Injecter, dans le chromatographe en phase gazeuse, des volumes définis, dans la gamme allant de 1 µl à 5 µl, des solutions étalons de travail (voir 2.3.11).

Mesurer pour chaque substance le signal chromatographique (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, pour la substance i, les valeurs mesurées y_{ie} en ordonnées en fonction des concentrations en masses ρ_{ie} , en abscisses.

Le volume d'injection utilisé pour l'étalonnage et pour 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:

$$y_{ie} = m_i \cdot \rho_{ie} + b_i$$

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

(1)

où

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

ρ_{ie} est la concentration en masse (variable indépendante) de la substance i dans la solution d'étalonnage (étalon externe), en microgrammes par litre;

m_i est la pente de la courbe d'étalonnage de la substance i (correspond au coefficient de réponse f_i spécifique de la substance); l'unité dépend de l'évaluation, par exemple valeurs de l'aire $\times$ (l/µg);

b_i est l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage; l'unité dépend de l'évaluation, par exemple valeurs de l'aire. En règle générale, l'ordonnée à l'origine est très faible. Si ce n'est pas le cas, vérifier le système de chromatographie en phase gazeuse et le système d'évaluation.

2.7.2 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 (voir 2.3.1) avec les composés à analyser dans une gamme de concentration individuelle située dans la gamme dynamique linéaire du détecteur, comme suit.

2.7.2.1 Préparation de solutions étalons aqueuses dopées

Dans une fiole jaugée de 100 ml, contenant environ 90 ml de solvant miscible à l'eau (voir 2.3.7), ajouter à l'aide d'une microsiringue (voir 2.4.2), sous la surface du solvant, des quantités définies des solutions mères étalons (voir 2.3.9) de chacun des composés à analyser. Compléter immédiatement au volume avec le solvant miscible à l'eau (voir 2.3.7).

Boucher la fiole avec un bouchon en verre rodé et agiter la solution avec précaution.