
**Qualité de l'eau — Détermination du
benzène et de certains dérivés
benzéniques —**

**Partie 1:
Méthode par chromatographie en phase
gazeuse de l'espace de tête**

*Water quality — Determination of benzene and some derivatives —
Part 1: Head-space gas chromatographic method*

[ISO 11423-1:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/62b22c31-d781-4b11-9bcd-6172ad0d2f01/iso-11423-1-1997)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/62b22c31-d781-4b11-9bcd-6172ad0d2f01/iso-11423-1-1997>



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 11423-1 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

L'ISO 11423 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Qualité de l'eau — Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques*:

- *Partie 1: Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête*
- *Partie 2: Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse*

Les annexes A, B, C et D de la présente partie de l'ISO 11423 sont données uniquement à titre d'information.

iteh Standards
(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview

[ISO 11423-1:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/62b22c31-d781-4b11-9bcd-6172ad0d2f01/iso-11423-1-1997)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/62b22c31-d781-4b11-9bcd-6172ad0d2f01/iso-11423-1-1997>

© 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=isocs; s=central

Imprimé en Suisse

Introduction

La présente partie de l'ISO 11423 décrit une méthode d'espace de tête de traitement d'échantillon pour la détermination par chromatographie en phase gazeuse du benzène et de certains de ses dérivés dans l'eau.

Pour la procédure d'extraction suivie d'une chromatographie en phase gazeuse, se référer à l'ISO 11423-2.

Le choix de la méthode applicable concrètement dépend par exemple du type d'échantillon à analyser et des instruments à la disposition de l'analyste. La méthode utilisée est alors décrite dans le rapport d'essai.

iTeh Standards
(<https://standards.iteh.ai>)
Document Preview

[ISO 11423-1:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/62b22c31-d781-4b11-9bcd-6172ad0d2f01/iso-11423-1-1997)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/62b22c31-d781-4b11-9bcd-6172ad0d2f01/iso-11423-1-1997>

Page blanche

iTeh Standards
(<https://standards.itih.ai>)
Document Preview

[ISO 11423-1:1997](#)

<https://standards.itih.ai/catalog/standards/iso/62b22c31-d781-4b11-9bcd-6172ad0d2f01/iso-11423-1-1997>

Qualité de l'eau — Détermination du benzène et de certains dérivés benzéniques —

Partie 1:

Méthode par chromatographie en phase gazeuse de l'espace de tête

1 Domaine d'application

La méthode décrite est applicable à la détermination du benzène, du méthylbenzène (toluène), des diméthylbenzènes (xylènes) et de l'éthylbenzène (dans la suite l'abréviation BTX est utilisée) dans des échantillons homogènes d'eau et d'eau résiduaire à des concentrations supérieures à 2 µg/l. Dans des échantillons organiquement pollués, la limite de détermination peut, suivant la matrice de l'échantillon, être supérieure. Des concentrations élevées peuvent être déterminées en diluant l'échantillon.

D'autres dérivés et composés apolaires présentant des propriétés physiques similaires peuvent également être déterminés par cette méthode. Il convient alors de vérifier l'applicabilité de la méthode à l'échantillon d'eau donné.

2 Principe

Un volume déterminé d'échantillon d'eau non filtrée est chauffé dans un flacon à septum étanche aux gaz. Après que l'équilibre entre les phases gazeuse et liquide est atteint, une aliquote de la phase gazeuse est transférée dans un chromatographe en phase gazeuse. Le benzène et ses dérivés sont séparés par injection sur deux colonnes capillaires avec des phases stationnaires de polarité différente (par exemple par division simultanée) et déterminés à l'aide d'un détecteur approprié (pour l'identification des composés, voir 7.3).

3 Interférences

Des pertes de BTX peuvent se produire pendant l'échantillonnage, le transport, le stockage et la préparation des échantillons en raison de l'évaporation et de l'entraînement gazeux. Des composés organiques volatils de l'air ambiant peuvent contaminer les échantillons d'eau et l'eau utilisée pour les essais à blanc, ce qui entraîne respectivement des limites de détection élevées et des valeurs de blanc élevées.

Pour éviter les erreurs dues à la sorption ou à la désorption de constituants, il convient que les échantillons ne soient pas en contact avec des matières plastiques.

En comparaison avec la procédure d'extraction de l'ISO 11423-2, les interférences dues aux matières en suspension ou aux émulsifiants sont moins fréquentes avec la méthode d'analyse d'espace de tête. Les solvants peuvent modifier l'équilibre normal avec la phase gazeuse. La présence d'une seconde phase liquide empêche l'utilisation de la méthode d'espace de tête.

Les problèmes spécifiques au système de chromatographie en phase gazeuse doivent être traités selon les instructions du fabricant.

La superposition d'autres hydrocarbures, par exemple les constituants d'huile minérale, peut entraver la détermination et éventuellement conduire à une surcharge de colonne.

Si les résultats obtenus à partir des deux colonnes sont très différents, recommencer l'analyse avec une autre phase de séparation ou avec un détecteur spécifique.

4 Appareillage

Tous les flacons et fioles préalablement nettoyés seront conservés à l'envers pendant 1 h à 150 °C dans une étuve ventilée avant utilisation. Ils seront ensuite protégés de toute pollution, par exemple en les recouvrant d'une feuille d'aluminium pendant le refroidissement et en les fermant dès qu'ils sont refroidis.

4.1 Flacons coniques, de 250 ml de capacité nominale par exemple, en verre brun avec bouchon étanche ou bouchon revêtu de PTFE ou d'une feuille d'aluminium.

4.2 Agitateur magnétique, avec barreaux recouverts de PTFE.

4.3 Dispositif de chauffage (par exemple bain d'eau).

4.4 Pipettes, de par exemple 1 ml, 2 ml, 5 ml, 10 ml, 25 ml et 50 ml de capacité, en verre.

4.5 Accessoires de flacon laveur de gaz, avec cône en verre dépoli et disque fritté.

4.6 Flacons gradués, de 100 ml, 250 ml et 1 000 ml de capacité.

4.7 Fioles d'échantillonnage à système de couvercle «serti», avec septum revêtu de PTFE ou d'aluminium et bouchon filtre, convenable pour le système de dosage automatique d'espace de tête utilisé.

4.8 Système de dosage d'espace de tête automatique, avec dispositif de thermostatisation ou **seringue d'injection chauffable étanche aux gaz**, de 2,5 ml ou 5 ml de capacité nominale.

Le choix correct d'une seringue est essentiel pour minimiser l'erreur d'injection.

4.9 Fioles à système de couvercle «serti» avec septum en PTFE et bouchon de remplissage, de 10 ml de capacité, pour les solutions mères.

4.10 Chromatographe en phase gazeuse, avec injecteur en verre et détecteur à ionisation de flamme, fourni avec les gaz selon les spécifications du fabricant.

4.11 Colonnes capillaires, pour la chromatographie en phase gazeuse (voir l'annexe B).

NOTE — Si des alcanes avec des temps de rétention identiques aux BTX sont attendus, les indices de Kovacs sont utiles pour le choix des colonnes utilisées.

4.12 Seringues d'injection, de 50 µl et 100 µl de capacité.

5 Réactifs

Utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue et de l'eau conforme à 5.1.

5.1 Eau pour dilutions et blanc de réactif

La teneur en BTX de l'eau doit être aussi faible que possible. En cas de contamination, l'eau peut être traitée de la façon suivante.

Verser l'eau dans les flacons coniques (4.1), placer des accessoires de flacon laveur de gaz (4.5) près du fond du flacon, chauffer l'eau à environ 60 °C. Faire passer un courant d'azote (environ 180 ml/min) dans l'eau pendant 1 h, puis laisser l'eau se refroidir à température ambiante tout en continuant à y faire passer de l'azote. Fermer hermétiquement le flacon et le conserver à l'obscurité.

Si nécessaire, faire passer de l'azote dans l'eau juste avant utilisation.

Contrôler la qualité de l'eau avant et après traitement. Si une contamination est encore détectée, utiliser un autre gaz pour la purification, ou purifier le gaz utilisé.

5.2 Gaz, utilisés pour le fonctionnement du système de chromatographie en phase gazeuse (azote, hélium, hydrogène, air synthétique), selon les instructions du fabricant.

5.3 Substances étalons, de haute pureté.

Benzène	C_6H_6
Méthylbenzène (toluène)	C_7H_8
Diméthyl-1,2 benzène (<i>o</i> -xylène)	C_8H_{10}
Diméthyl-1,3 benzène (<i>m</i> -xylène)	C_8H_{10}
Diméthyl-1,4 benzène (<i>p</i> -xylène)	C_8H_{10}
Éthylbenzène	C_8H_{10}

5.4 Diméthylformamide, $HCON(CH_3)_2$, comme agent de solubilisation. L'**acétone**, CH_3COCH_3 , ou le **méthanol**, CH_3OH , peuvent également être utilisés.

Les blancs de réactifs doivent être déterminés comme décrit en 7.3.

5.5 Carbonate de potassium, K_2CO_3 , anhydre, conservé 2 jours ou 3 jours à 200 °C pour éliminer les substances organiques volatiles adsorbées, ou **autres sels**.

6 Échantillonnage et préparation des échantillons

Les fioles d'analyse d'espace de tête (4.7) peuvent être directement utilisées comme récipients d'échantillonnage. Sinon, recueillir les échantillons dans des flacons coniques en verre brun (4.1). Utiliser des jeux de récipients séparés pour des échantillons d'eau ayant des niveaux différents de teneur en BTX.

Si nécessaire, par exemple pour obtenir une limite de détection plus faible ou pour alléger les effets de la matrice dans les eaux polluées, ajouter du carbonate de potassium (5.5) ou un autre sel. Choisir la quantité de carbonate de potassium de façon qu'il en reste assez à la température choisie pour laisser un résidu non dissous. La force ionique de cette solution déplace la répartition d'équilibre du BTX davantage vers la phase gazeuse. Pour obtenir des conditions constantes d'analyse d'espace de tête, les quantités de sel ajoutées et les volumes des échantillons et des blancs doivent être identiques.

Le carbonate de potassium peut être ajouté pendant la procédure d'échantillonnage si l'on utilise directement des fioles d'espace de tête (4.7). Placer environ 7 g à 8 g de carbonate de potassium pour 5 ml de l'échantillon d'eau dans la fiole et remplir avec l'échantillon jusqu'au volume nécessaire pour l'analyse.

Il peut être préférable de prélever des volumes d'échantillon plus grands, qui seront alors divisés et traités avec du carbonate de potassium en laboratoire. La procédure exacte doit être décrite dans le rapport d'essai.

Lorsque des eaux contenant des gaz sont analysées, il est nécessaire de neutraliser le dioxyde de carbone libre en ajoutant du carbonate de potassium aux fioles d'espace de tête avant d'effectuer l'essai. La quantité ajoutée dépendant de la teneur en dioxyde de carbone, l'apport doit s'effectuer de façon à obtenir une teneur en ions carbonate dans la fiole d'environ 1 % en fraction massique. Si cette procédure est utilisée, l'étalonnage devra également comprendre cette étape.

Si des flacons coniques (4.1) sont utilisés, les rincer avec l'eau à analyser. Immerger le flacon horizontalement à la surface de l'eau pour qu'il se remplisse sans turbulence. Si l'échantillonnage se fait à un robinet, remplir le flacon jusqu'à débordement sans turbulence.

Les échantillonneurs automatiques conviennent uniquement s'ils sont composés de verre ou de métal, en évitant autant que possible les matières plastiques, et s'ils ne sont pas utilisés à pression réduite. Refroidir le récipient d'échantillonnage à environ 4 °C et utiliser un tube de verre immergé dans le récipient d'échantillonnage pour transporter les sous-échantillons afin d'éviter des pertes.

Éviter de prendre des échantillons composites, car il se produit toujours des pertes lors du mélange des échantillons. Il est possible d'utiliser la procédure d'extraction décrite dans l'ISO 11423-2 et de mélanger des extraits uniquement lorsqu'une valeur moyenne est nécessaire.

Parallèlement au prélèvement de l'échantillon, prélever un blanc d'air constitué d'une fiole d'espace de tête (4.7) remplie avec l'air présent à l'endroit de l'échantillonnage et un blanc de réactif en utilisant de l'eau (5.1).

Si possible, commencer l'analyse dans les 2 jours suivant le prélèvement. Si l'échantillon doit être stocké plus de 2 jours, le conserver dans les flacons coniques. Stocker tous les échantillons à 4 °C à l'obscurité.

Placer une petite partie de l'échantillon dans la fiole d'espace de tête (4.7), immédiatement après l'arrivée des échantillons au laboratoire, en utilisant des distributeurs ou tout autre matériel qui ne nécessite pas de pression réduite. Fermer le flacon avec le septum et le couvercle à système «serti» et agiter, si approprié, pour dissoudre en partie le carbonate de potassium.

Contrôler l'étanchéité du couvercle «serti»; s'il est possible de le tourner, il peut alors présenter une fuite lors du chauffage.

[ISO 11423-1:1997](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/62b22c31-d781-4b11-9bcd-6172ad0d2f01/iso-11423-1-1997)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/iso/62b22c31-d781-4b11-9bcd-6172ad0d2f01/iso-11423-1-1997>

7 Mode opératoire

7.1 Généralités

Au début, le laboratoire doit établir si les conditions choisies assurent un équilibre statique. Une température d'au moins 60 °C pendant au moins 1 h a paru suffisante. Le temps et la température minimaux seront identiques pour les échantillons et le blanc. Si le mode opératoire est modifié, recommencer le contrôle sur l'établissement de l'équilibre.

Si un système de dosage automatique (4.8) est utilisé, suivre les instructions du fabricant pour l'optimisation. Veiller à éviter la contamination du système par les échantillons.

Une fois l'équilibre statique atteint, injecter une aliquote de l'espace de tête dans le chromatographe en phase gazeuse, l'étalonnage, le blanc de manipulation et le blanc d'air se situant au début et à la fin d'une série d'échantillons.

Si un dosage d'échantillons manuel a lieu, prélever une aliquote de l'espace de tête à l'aide de la seringue (4.12), chauffée à 20 °C au-dessus de la température choisie, et l'injecter dans le chromatographe en phase gazeuse. Un volume d'injection maximal de 1 µl est recommandé.

7.2 Chromatographie en phase gazeuse

Régler le chromatographe en phase gazeuse selon les instructions du fabricant.

Pour assurer l'identification des composés respectifs, utiliser au moins deux colonnes capillaires avec des phases stationnaires de polarité différente. Il est préférable d'avoir les deux colonnes capillaires montées sur un injecteur pour assurer une injection simultanée de l'échantillon.

Des colonnes en verre ou en silice, revêtues de silicone ou de méthylsilicone séparant les phases greffées (chimiquement liées) à teneur en phényle variable (voir l'annexe B) peuvent être utilisées.

Pour la détection, utiliser un détecteur à ionisation de flamme (FID) présentant des caractéristiques de fonctionnement linéaires sur la gamme de mesure. Il peut être nécessaire d'utiliser un détecteur plus sélectif [par exemple un spectromètre de masse (SM), un photodétecteur à ionisation (PID)] pour améliorer l'identification des composés.

L'utilisation de deux colonnes à phase stationnaire de polarité différente n'exclut pas complètement le chevauchement de pics. Si les résultats provenant des deux colonnes utilisées diffèrent, le chevauchement des pics peut en être la raison. Dans ce cas, la valeur la plus faible est habituellement plus précise que la valeur la plus élevée.

Des exemples de chromatogrammes en phase gazeuse sont donnés en annexe C.

7.3 Mesurage du blanc

Le benzène est partout présent sous forme de traces. Pour cette raison, procéder à des mesurages du blanc avec de l'eau (5.1) avant et pendant une série d'analyses. Il convient que les mesurages du blanc comportent toutes les étapes de la procédure analytique depuis l'échantillonnage jusqu'à l'évaluation du chromatogramme en phase gazeuse. Si les valeurs de blanc sont inhabituellement élevées (supérieures à 10 % des plus faibles valeurs mesurées), chaque étape de la procédure doit être vérifiée pour trouver la raison de ces blancs élevés. Il convient de réduire autant que possible les valeurs des blancs par diverses procédures comme l'élimination de la contamination par l'air ambiant et le contrôle des paramètres de chromatographie en phase gazeuse ou d'intégration.

Si les concentrations d'échantillons sont proches de la limite de détection, des valeurs à blanc supérieures à 10 % de la plus faible valeur mesurée doivent cependant être tolérées.

La valeur de blanc ne doit être déduite que si l'écart-type de la valeur de blanc ne dépasse pas de façon significative l'écart-type de la fonction d'étalonnage.

7.4 Identification des composés individuels

Identifier un composé individuel en comparant son temps de rétention dans l'échantillon et celui correspondant parmi les solutions d'étalonnage.

Afin d'assurer une identification correcte, il convient que les temps de rétention ne diffèrent pas d'une analyse à l'autre dans une série d'analyses de plus de $\pm 0,02$ min, donnant des concentrations comparables, ou de ± 1 % des temps de rétention relatifs en dessous de 2 min.

S'il n'y a pas de pic au temps de rétention caractéristique en utilisant une colonne seulement, et si le chromatogramme est normal à tous égards, la substance est probablement absente.

S'il y a un pic au temps de rétention caractéristique, la présence de la substance est possible et l'identité de la substance doit être confirmée par une analyse ultérieure.

S'il y a aussi un pic au temps de rétention caractéristique sur une colonne de polarité différente, la présence de la substance est très probable. Le niveau de confiance de la détermination est supérieure si les polarités des colonnes sont très différentes.

Pour des échantillons très pollués ou des échantillons de matrice complexe, l'utilisation d'une troisième colonne peut être nécessaire.

Pour plus de certitude, utiliser une autre méthode de détection, par exemple PID ou CPG-SM¹⁾.

Dans des eaux peu polluées ou des eaux dont la matrice est bien connue avant l'analyse, l'identification est très probable en utilisant une colonne seulement, et tout à fait certaine en utilisant deux colonnes.

L'évaluation de la certitude de l'identification incombe à l'analyste et doit être décrite en liaison avec les résultats.

8 Étalonnage et ajustement

8.1 Généralités

La fonction d'étalonnage obtenue pour une substance à déterminer particulière n'est valable que pour la gamme de concentrations et le prétraitement d'échantillon concernés, y compris le solvant utilisé pour préparer les solutions d'étalonnage. Elle dépend également des conditions de fonctionnement du système de chromatographie, qui doit être vérifié régulièrement.

Pour des analyses de routine, un ajustement de la fonction d'étalonnage en suivant la procédure décrite est nécessaire: choisir deux solutions d'étalonnage, l'une dans la gamme allant de 1 % à 20 % et l'autre à environ 80 % de la gamme de travail linéaire, et les analyser deux fois. Déterminer la moyenne arithmétique aux deux niveaux de concentration, tracer la courbe des concentrations en fonction de la réponse des instruments. Comparer ce graphe à la dernière courbe d'étalonnage obtenue par la procédure d'étalonnage complète. Si le graphe se trouve dans l'intervalle de confiance de la courbe d'étalonnage, cette courbe peut être conservée, sinon un étalonnage complet doit être effectué.

Le tableau 1 explique les indices utilisés dans la suite du texte.

Tableau 1 — Indices utilisés dans la présente partie de l'ISO 11423

Indice	Signification
i	identité de la substance
e	valeur mesurée à l'étalonnage
t	méthode totale
j	nombre consécutif de paires de valeurs

8.2 Étalonnage de la méthode totale à l'aide d'un étalon externe

Pour l'étalonnage de la méthode totale, utiliser des solutions aqueuses des composés à déterminer. Le diméthylformamide (5.4), l'acétone ou le méthanol sont utilisés comme agent de solubilisation pour assurer une répartition rapide et uniforme des composés dans l'eau. Choisir la concentration de l'agent de solubilisation de façon que le volume ajouté soit aussi faible que possible (1 ml par litre d'eau maximum) pour qu'il n'y ait pas d'interférence avec l'équilibre de répartition.

1) Lors de l'enregistrement des signaux de spectromètre de masse avec des réglages de masses fixes, il convient de noter que l'identification de l'ion moléculaire ou de l'ion du fragment principal seul ne suffit pas pour l'identification. Il est nécessaire d'utiliser au moins une autre masse typique pour l'identification. Il est préférable d'utiliser le spectre complet.

En utilisant la méthode par CPG-SM pour confirmation, il convient que le rapport de masse entre l'ion principal et l'ion secondaire soit entre $\pm 10\%$ de l'étalon; en utilisant la méthode par PID, entre $\pm 20\%$.