
**Qualité de l'eau — Dosage de certains
herbicides phénoxyalcanoïques, y compris
bentazones et hydroxybenzonnitriles, par
chromatographie en phase gazeuse et
spectrométrie de masse après extraction en
phase solide et dérivatisation**

iTeh STANDARD PREVIEW

*Water quality — Determination of selected phenoxyalkanoic herbicides,
including bentazones and hydroxybenzonnitriles by gas chromatography
and mass spectrometry after solid phase extraction and derivatization*

[ISO 15913:2000](https://standards.iso.org/iso/15913:2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c43414ba-17e1-465a-903f-619e9b07274f/iso-15913-2000>



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 15913:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c43414ba-17e1-465a-903f-619e9b07274f/iso-15913-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c43414ba-17e1-465a-903f-619e9b07274f/iso-15913-2000>

© ISO 2000

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'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 734 10 79
E-mail copyright@iso.ch
Web www.iso.ch

Imprimé en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	2
3 Terme et définition, abréviations et indices	2
4 Principe	3
5 Interférences	3
6 Réactifs	3
7 Appareillage	6
8 Échantillonnage	7
9 Mode opératoire	7
10 Calculs	14
11 Fidélité	15
12 Rapport d'essai	15
Annexe A (informative) Résultats d'un essai interlaboratoires	16
Annexe B (informative) Autres substances pouvant être analysées par la présente méthode	17
Annexe C (informative) Exemple d'hydrolyse d'esters carboniques phénoxyalcanoïques	18
Annexe D (informative) Spectres de masse de certains herbicides phénoxyalcanoïques	19

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 Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 3.

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.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments de la présente Norme internationale peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

La Norme internationale ISO 15913 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 D de la présente Norme internationale sont données uniquement à titre d'information.

[ISO 15913:2000](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c43414ba-17e1-465a-903f-619e9b07274f/iso-15913-2000)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c43414ba-17e1-465a-903f-619e9b07274f/iso-15913-2000>

Qualité de l'eau — Dosage de certains herbicides phénoxyalcanoïques, y compris bentazones et hydroxybenzonnitriles, par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse après extraction en phase solide et dérivation

AVERTISSEMENT — Le diazométhane est une substance explosive extrêmement toxique et irritante pouvant causer des œdèmes pulmonaires en cas d'inhalation à des concentrations élevées. Une exposition prolongée à de faibles concentrations peut conduire à une sensibilisation, se traduisant par les mêmes symptômes que l'asthme. De plus, le diazométhane et plusieurs de ses précurseurs chimiques ont été déclarés cancérogènes.

ITeH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de dosage des herbicides phénoxyalcanoïques présents dans les eaux souterraines et les eaux destinées à la consommation humaine en concentrations en masse ≥ 50 ng/l (des informations détaillées sont données dans le Tableau A.1 de l'annexe A). Des exemples d'acides phénoxyalcanoïques pouvant être déterminés par la présente méthode sont donnés dans le Tableau 1.

La présente méthode peut être appliquée à d'autres composés ne figurant pas dans le Tableau 1 ou à d'autres types d'eau. Il convient toutefois de contrôler l'applicabilité de la présente méthode à ces cas spéciaux (voir l'annexe B).

Tableau 1 — Agents de protection des plantes pouvant être déterminés par la présente méthode

Dénomination	Formule moléculaire	Masse molaire	N° CAS
Acide (2,4-dichlorophénoxy) acétique	$C_8H_6Cl_2O_3$	221,0	94-75-7
Mecoprop	$C_{10}H_{11}ClO_3$	214,65	93-65-2
Dichlorprop	$C_9H_8Cl_2O_3$	235,06	120-36-5
MCPA	$C_9H_9ClO_3$	200,6	94-74-6
MCPB	$C_{11}H_{13}ClO_3$	228,67	94-81-5
Acide (2,4,5-trichlorophénoxy) acétique	$C_8H_5Cl_3O_3$	255,5	93-76-5
Bentazone	$C_{10}H_{12}N_2O_3S$	240,3	25057-89-0
Bromoxynil	$C_7H_3Br_2NO$	276,9	1689-84-5
Acide 4-(2,4-dichlorophénoxy) butanoïque	$C_{10}H_{10}Cl_2O_3$	249,1	94-82-6
Fenotrop	$C_9H_7Cl_3O_3$	269,51	93-72-1

2 Références normatives

Les documents normatifs suivants contiennent des dispositions qui, par suite de la référence qui y est faite, constituent des dispositions valables pour la présente Norme internationale. Pour les références datées, les amendements ultérieurs ou les révisions de ces publications ne s'appliquent pas. Toutefois, les parties prenantes aux accords fondés sur la présente Norme internationale sont invitées à rechercher la possibilité d'appliquer les éditions les plus récentes des documents normatifs indiqués ci-après. Pour les références non datées, la dernière édition du document normatif en référence s'applique. Les membres de l'ISO et de la CEI possèdent le registre des Normes internationales en vigueur.

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 5667-3:1994, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3: Guide général pour la conservation et la manipulation des échantillons.*

3 Terme et définition, abréviations et indices

3.1 Terme et définition

Pour les besoins de la présente Norme internationale, le terme et la définition suivants s'appliquent.

3.1.1

herbicides phénoxyalcanoïques

herbicides soumis à dérivatisation par le diazométhane et qui sont ensuite déterminés par chromatographie en phase gazeuse

EXEMPLE Des herbicides phénoxyalcanoïques typiques comprennent, entre autres, les phénoxyacides alkylhalogénés, les hydroxybenzonnitriles et les bentazones.

3.2 Abréviations

2,4-D: acide (2,4-dichlorophénoxy) acétique

2,4-DB: acide 4-(2,4-dichlorophénoxy) butanoïque

2,4-DP: dichlorprop

MCCP: mecoprop

2,4,5-T: acide (2,4,5-trichlorophénoxy) acétique

2,4-TP: fenoprop

3.3 Indices

c Étape d'étalonnage utilisant un étalon externe

g Mode opératoire complet

i Identité de la substance *i*

is Étalon interne

j Nombre consécutif *j* pour les couples de valeurs

sam Échantillon

sol Solvant

4 Principe

Après acidification, les substances sont enrichies sur un matériau en phase solide [par exemple matériau RP¹⁾-C18], puis éluées avec un solvant, méthylées avec du diazométhane et déterminées par chromatographie en phase gazeuse à l'aide d'un détecteur spectrométrique de masse. Dans certains cas, les substances peuvent être présentes sous la forme d'esters, par exemple les esters octanoïques. L'hydrolyse de l'échantillon d'eau (voir l'annexe C) peut conduire à des concentrations plus élevées d'acides libres.

5 Interférences

5.1 Apparition des interférences

Des interférences peuvent se produire lors de l'analyse d'autres types d'eau, par exemple eaux de surface.

5.2 Interférences au cours de l'échantillonnage

Afin d'éviter les interférences, prélever l'échantillon comme décrit à l'article 8.

5.3 Interférences au cours de l'enrichissement

Les matériaux adsorbants disponibles dans le commerce sont souvent de qualité variable. Des différences considérables de qualité et de sélectivité peuvent se rencontrer d'un lot à l'autre. Le rendement peut varier en fonction de la concentration; par conséquent il doit être vérifié régulièrement à des concentrations différentes. L'étalonnage et l'analyse doivent être réalisés avec le matériau d'un seul et même lot. Les matières en suspension présentes dans l'échantillon d'eau (par exemple hydroxyde de fer, carbonate de calcium) lors de l'échantillonnage, du stockage et de la préparation de l'échantillon, ainsi que les concentrations élevées de micro-organismes peuvent obstruer le remplissage. Dans ce cas, filtrer l'échantillon d'eau à l'aide d'un filtre en fibre de verre avant de procéder à l'enrichissement.

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c43414ba-17e1-465a-903f-619e9b07274f/iso-15913-2000>

5.4 Interférences lors de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse

Les conditions opératoires doivent être définies conformément aux instructions du fabricant et elles doivent être vérifiées à intervalles réguliers.

Les interférences provenant du système d'injection utilisé ou d'une séparation insuffisante des composés à analyser, peuvent être éliminées avec l'aide du personnel expérimenté et des informations données dans les manuels d'instrumentation.

6 Réactifs

6.1 Généralités

Dans la mesure du possible, utiliser des réactifs de qualité «pour analyse de traces». N'utiliser que des réactifs et de l'eau dont la teneur en impuretés est négligeable, c'est-à-dire qui donnent des blancs propres.

6.2 Gaz utilisés pour la chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse, de haute pureté et conformes aux instructions du fabricant.

6.3 Azote, de haute pureté, c'est-à-dire au minimum 99,996 % en volume, pour le séchage et éventuellement pour la concentration par évaporation.

6.4 Acide chlorhydrique, $c(\text{HCl}) = 2 \text{ mol/l}$.

1) RP = phase inverse

6.5 Diéthyléther, $C_4H_{10}O$, stabilisé.

6.6 Éthanol, C_2H_5OH .

6.7 Acide acétique, CH_3COOH , solution aqueuse à 10 % en volume (utilisé pour éliminer le diazométhane).

6.8 Solution d'hydroxyde de sodium, $c(NaOH) = 6 \text{ mol/l}$.

6.9 Solvants pour l'éluion, par exemple acétone, C_3H_6O , ou méthanol, CH_3OH .

6.10 Méthanol, CH_3OH , comme solvant de conditionnement.

6.11 Hydroxyde de potassium, KOH , masse volumique de 60 %.

6.12 Diazald (*N*-méthyl-*N*-nitroso-4-toluènesulfonamide), $C_8H_{10}N_2O_3S$.

6.13 Matériau en phase solide, le plus courant étant le RP-C18, sous la forme de cartouches disponibles dans le commerce ou de colonnes préremplies conformément à 7.4, contenant au minimum 1,0 g de remplissage.

Pour la sélectivité du matériau, voir 5.3.

6.14 Étalon interne, tel que, de préférence, des composés deutérisés ou marqués ^{13}C .

Les étalons sont souvent disponibles dans le commerce à des concentrations de 100 $\mu\text{g/ml}$. Diluer l'étalon avec de l'acétone. La concentration finale dans l'échantillon d'eau doit être, par exemple, de 100 ng/l environ.

6.15 Solution de diazométhane.

(standards.iteh.ai)

AVERTISSEMENT — Le diazald est une substance irritante. Il convient d'éviter tout contact avec la peau.

Préparer le diazométhane dans un appareil de distillation, tel que celui illustré à la Figure 1.

Pour des raisons de sécurité, installer deux flacons laveurs: le premier doit rester vide et servir à empêcher un débordement de la solution; le deuxième est rempli avec de l'acide acétique (6.7).

Dans un ballon à réaction de 250 ml, verser 8 ml d'une solution de KOH (6.11) et 10 ml d'éthanol (6.6).

Introduire, dans une ampoule cylindrique, 5,0 g de diazald (6.12) dans 45 ml de diéthyléther (6.5).

Chauffer avec précaution le ballon à réaction à environ 60 °C (bain-marie), sur une durée de 20 min, et laisser s'écouler goutte à goutte la solution contenue dans l'ampoule cylindrique.

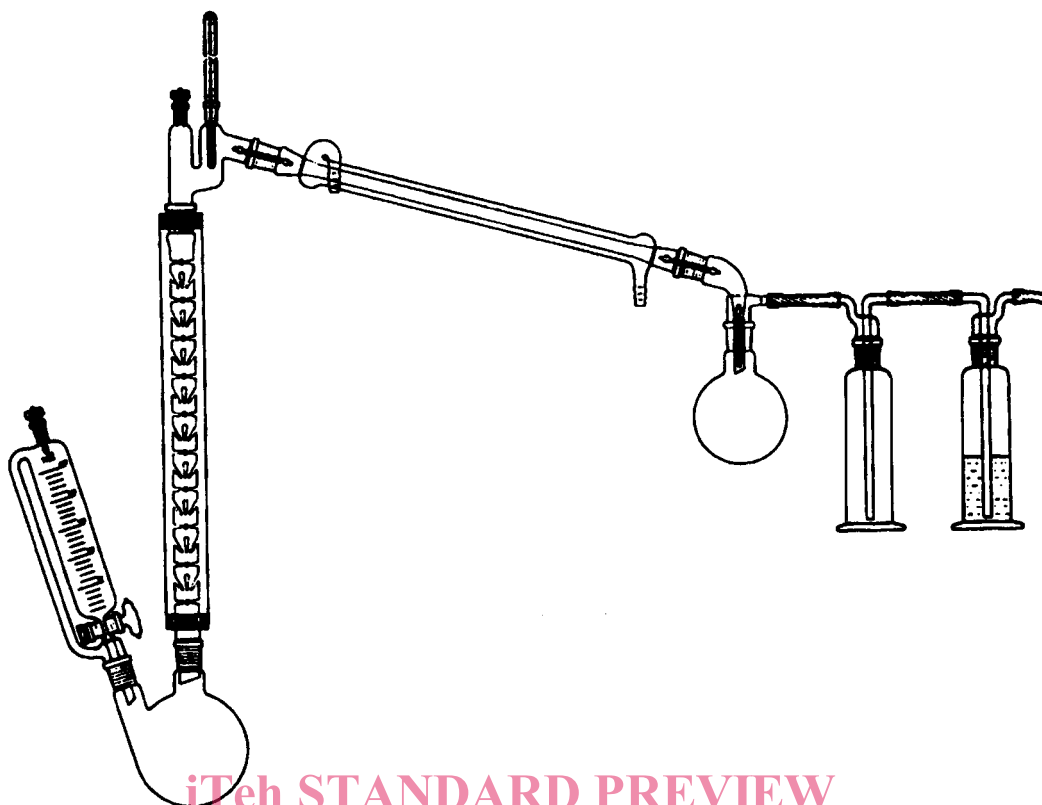
Recueillir le diazométhane formé pendant ce processus et l'éther dans le piège refroidi (refroidissement par glace/ $NaCl$).

Après cette réaction, ajouter 10 ml de diéthyléther par l'ampoule cylindrique et distiller le diazométhane résiduel.

Boucher le piège et conserver à une température de -18 °C . Vérifier la stabilité par la couleur jaune vif.

NOTE L'excédent de diazométhane peut être éliminé en ajoutant de l'acide acétique (6.7).

Avant de la laver, rincer la verrerie de diazométhane avec de l'acide acétique (6.7).



ITeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Figure 1 — Exemple d'un système de distillation

6.16 Substances de référence:

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c43414ba-17e1-465a-903f-619e9b07274f/iso-15913-2000>

6.16.1 Substances de référence d'ester méthylique (esters méthyliques des acides énumérés dans le Tableau 1) d'une concentration définie adaptée à la préparation des solutions de référence pour la chromatographie en phase gazeuse.

6.16.1.1 Solutions d'esters méthyliques individuels.

À titre d'exemple, introduire 50,0 mg de chaque substance de référence dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre avec de l'acétone (6.9) et compléter au volume.

Conserver les solutions à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, à l'abri de la lumière.

Vérifier régulièrement leur concentration.

6.16.1.2 Solutions mères d'esters méthyliques.

À titre d'exemple, introduire à l'aide d'une pipette 1 ml de chaque solution des substances individuelles (6.16.1.1) dans une fiole jaugée de 100 ml, puis compléter au volume avec de l'acétone (6.9).

Conserver les solutions à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, à l'abri de la lumière.

Vérifier régulièrement la concentration des solutions mères.

6.16.1.3 Solutions de référence d'esters méthyliques (solutions étalons de travail).

Préparer les solutions de référence par une dilution appropriée de la solution mère (6.16.1.2).

Conserver les solutions de référence au réfrigérateur. Ces solutions sont stables pendant environ 6 mois.

6.16.2 Substances de référence d'acides libres

6.16.2.1 Solutions d'acides libres individuels

À titre d'exemple, introduire 50,0 mg de chaque substance de référence dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre avec de l'acétone (6.9) et compléter au volume.

Conserver les solutions à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, à l'abri de la lumière.

Vérifier régulièrement leur concentration.

6.16.2.2 Solutions mères d'acides libres (solutions étalons intermédiaires).

À titre d'exemple, introduire à l'aide d'une pipette 1 ml de chaque solution des substances individuelles (6.16.1.2) dans une fiole jaugée de 100 ml, puis compléter au volume avec de l'acétone.

Conserver les solutions à $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, à l'abri de la lumière.

Vérifier régulièrement leur concentration.

6.16.2.3 Solutions de référence d'acides libres (solutions étalons de travail).

Préparer les solutions par une dilution appropriée de la solution mère (6.16.2.2).

Conserver les solutions de référence d'acides libres au réfrigérateur. Leur durée de conservation est limitée.

ITEH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

7 Appareillage

7.1 Exigences générales

ISO 15913:2000

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c43414ba-17e1-465a-903f-15913-2000>

L'équipement ou ses éléments susceptibles d'être en contact avec l'échantillon d'eau ou son extrait doivent être exempts de résidus pouvant causer des interférences. L'utilisation de récipients en verre ou en acier inoxydable est recommandée.

7.2 Flacons à fond plat, de préférence en verre brun, de 1 000 ml et 2 000 ml de capacité, munis de bouchons en verre.

7.3 Éprouvettes graduées, de 1 000 ml de capacité.

7.4 Cartouches, en polypropylène ou en verre, remplies de phase solide, par exemple matériau RP-C18 (6.13).

NOTE Les cartouches sont disponibles dans le commerce.

7.5 Pompe à vide ou équipement de pression.

7.6 Fioles, adaptées à une injection automatique ou manuelle.

7.7 Fioles jaugées, de 10 ml ou 100 ml de capacité.

7.8 Chromatographe en phase gazeuse muni de colonnes capillaires, équipé d'un système d'injection non sélectif et d'un détecteur spectrométrique de masse.

7.9 Colonnes capillaires, pour la chromatographie en phase gazeuse; pour des exemples, voir l'annexe D, Figures D.5 et D.6.

7.10 Filtres en fibre de verre, constitués de verre borosilicaté, diamètre de fibre par exemple entre 0,75 μm et 1,5 μm , avec un liant inorganique.

7.11 pH-mètre.

7.12 Seringues d'injection, d'une capacité nominale minimale de 5 µl.

7.13 Appareillage pour la préparation du diazométhane (voir l'exemple à la Figure 1), comprenant:

- un ballon à fond rond à deux cols, de 250 ml de capacité,
- une ampoule cylindrique, de 100 ml de capacité,
- une colonne de distillation, par exemple colonne de Vigreux,
- une tête de distillation,
- un réfrigérant, par exemple réfrigérant de Liebig,
- un flacon pour l'adsorption du diazométhane,
- un flacon de sécurité,

ou un appareillage de distillation disponible dans le commerce.

8 Échantillonnage

Prélever les échantillons conformément à l'ISO 5667-1, l'ISO 5667-2 et l'ISO 5667-3.

Utiliser pour l'échantillonnage des flacons à fond plat, de préférence en verre brun (7.2), soigneusement nettoyés.

Remplir les flacons à ras bord avec l'eau à analyser.

Traiter et analyser les échantillons le plus tôt possible après leur prélèvement.

Si une période de stockage ne peut être évitée, conserver l'échantillon à 4 °C à l'abri de la lumière, mais pour une durée maximale de 3 jours.

9 Mode opératoire

IMPORTANT — Il est essentiel que les essais réalisés conformément à la présente Norme internationale soient effectués par un personnel convenablement qualifié.

Il convient de vérifier si des problèmes particuliers vont nécessiter la spécification de conditions complémentaires et, le cas échéant, dans quelle mesure.

9.1 Adsorption de la phase solide et dérivation des échantillons d'essai**9.1.1 Conditionnement du matériau adsorbant RP-C18**

Laver la phase RP-C18 de la cartouche ou de la colonne en verre (7.4) avec cinq fois son volume de méthanol (6.10).

Laver à nouveau le matériau avec cinq fois son volume d'eau (6.1) et utiliser le matériau conditionné pour l'enrichissement.

Ne pas laisser la cartouche/colonne se dessécher.