
**Qualité de l'eau — Dosage d'alkylphénols
sélectionnés —**

Partie 2:

**Dosage par chromatographie en phase
gazeuse-spectrométrie de masse
d'alkylphénols, de leurs éthoxylates et
du bisphénol A dans des échantillons
non filtrés après extraction en phase
solide et dérivation**

ISO 18857-2:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/c62282-9418-4521-b1c8-e05941782fbf/iso-18857-2-2009>

Water quality — Determination of selected alkylphenols —

**Part 2: Gas chromatographic-mass spectrometric determination of
alkylphenols, their ethoxylates and bisphenol A in non-filtered samples
following solid-phase extraction and derivatisation**



iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 18857-2:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fec62282-9418-4521-b1c8-e05941782fbf/iso-18857-2-2009>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2009

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 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Version française parue en 2011

Publié en Suisse

Sommaire	Page
Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	2
4 Interférences	2
4.1 Prélèvement et extraction	2
4.2 Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse	2
5 Réactifs	3
6 Appareillage	4
7 Prélèvement et prétraitement de l'échantillon	5
8 Mode opératoire	5
8.1 Extraction en phase solide	5
8.2 Dérivation	6
8.3 Conditions opératoires de CG-SM	6
8.4 Détermination à blanc	6
8.5 Identification	6
9 Étalonnage et analyse des échantillons	8
9.1 Exigences générales	8
9.2 Étalonnage avec des étalons internes	8
9.3 Quantification avec l'étalon interne	9
10 Expression des résultats	10
11 Rapport d'essai	10
Annexe A (informative) Exemple d'adsorbant	11
Annexe B (informative) Colonnes capillaires appropriées	12
Annexe C (informative) Exemples de chromatogrammes	13
Annexe D (informative) Données de performance	17
Bibliographie	18

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 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. 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 du présent document 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.

L'ISO 18857-2 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 18857 comprend les parties suivantes, présentées sous le titre général *Qualité de l'eau — Dosage d'alkylphénols sélectionnés*:

- *Partie 1: Méthode pour échantillons non filtrés par extraction en phase liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse avec détection sélective de masse*
- *Partie 2: Dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse d'alkylphénols, de leurs éthoxylates et du bisphénol A dans des échantillons non filtrés après extraction en phase solide et dérivation*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fcc62282-9418-4521-b1c8-e05941782fbf/iso-18857-2-2009>

Introduction

Il convient que l'utilisateur ait à l'esprit que des problèmes particuliers sont susceptibles de nécessiter la spécification de conditions secondaires supplémentaires.

iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

[ISO 18857-2:2009](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fec62282-9418-4521-b1c8-e05941782fbf/iso-18857-2-2009)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fec62282-9418-4521-b1c8-e05941782fbf/iso-18857-2-2009>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 18857-2:2009

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/fec62282-9418-4521-b1c8-e05941782fbf/iso-18857-2-2009>

Qualité de l'eau — Dosage d'alkylphénols sélectionnés —

Partie 2:

Dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse d'alkylphénols, de leurs éthoxylates et du bisphénol A dans des échantillons non filtrés après extraction en phase solide et dérivation

AVERTISSEMENT — Il convient que l'utilisateur de la présente partie de l'ISO 18857 connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. La présente partie de l'ISO 18857 n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité, et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur.

IMPORTANT — Il est absolument essentiel que les essais réalisés conformément à la présente partie de l'ISO 18857 soient exécutés par du personnel qualifié.

1 Domaine d'application

La présente partie de l'ISO 18857 spécifie le dosage par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) d'alkylphénols sélectionnés, de leurs éthoxylates et du bisphénol A dans des échantillons non filtrés d'eau potable, d'eaux souterraines, d'eaux de surface et d'eaux résiduaires après extraction en phase solide et dérivation.

La limite inférieure du domaine de travail dépend de la matrice, du composé spécifique à analyser et de la sensibilité de l'unité de détection de spectrométrie de masse. La méthode est applicable dans un domaine de travail allant de 0,005 µg/l à 0,2 µg/l pour le 4-(1,1,3,3-tétraméthylbutyl)phénol (OP) et ses mono- (OP₁EO) et diéthoxylates (OP₂EO), de 0,03 µg/l à 0,2 µg/l pour le 4-nonylphénol (mélange d'isomères) (NP) et ses mono- (NP₁EO) et diéthoxylates (NP₂EO), et de 0,05 µg/l à 0,2 µg/l pour le bisphénol A (BPA).

Selon la matrice, la méthode est également applicable aux eaux résiduaires dans un domaine de travail allant de 0,1 µg/l à 50 µg/l pour les composés OP, OP₁EO, OP₂EO et BPA, et de 0,5 µg/l à 50 µg/l pour les composés NP, NP₁EO et NP₂EO. Les domaines de travail se fondent sur des travaux expérimentaux menés au cours d'essais de robustesse. Les échantillons d'eau contenant des matières en suspension à des concentrations supérieures à 500 mg/l et les échantillons d'eaux résiduaires sont extraits en faisant circuler un échantillon de 100 ml dans la cartouche.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 3696, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

ISO 5667-1, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 1: Lignes directrices pour la conception des programmes et des techniques d'échantillonnage*

ISO 5667-3, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3: Lignes directrices pour la conservation et la manipulation des échantillons d'eau*

ISO 8466-1, *Qualité de l'eau — Étalonnage et évaluation des méthodes d'analyse et estimation des caractères de performance — Partie 1: Évaluation statistique de la fonction linéaire d'étalonnage*

3 Principe

Extraction des analytes énumérés dans le Tableau 1 à partir d'un échantillon d'eau acidifiée par extraction en phase solide, élution avec un solvant, dérivation et dosage par détection CG-SM.

Tableau 1 — Analytes pouvant être dosés par CG-SM après extraction en phase solide et dérivation

Analyte	Formule brute	Abréviation	N° CAS ^a
4-(1,1,3,3-Tétraméthylbutyl)phénol	C ₁₄ H ₂₂ O	OP	140-66-9
4-(1,1,3,3-Tétraméthylbutyl)phénol monoéthoxylate	C ₁₆ H ₂₆ O ₂	OP ₁ EO	—
4-(1,1,3,3-Tétraméthylbutyl)phénol diéthoxylate	C ₁₈ H ₃₀ O ₃	OP ₂ EO	—
4-Nonylphénol (mélange d'isomères)	C ₁₅ H ₂₄ O	NP	84852-15-3 ^b
4-Nonylphénol monoéthoxylate (mélange d'isomères)	C ₁₇ H ₂₈ O ₂	NP ₁ EO	—
4-Nonylphénol diéthoxylate (mélange d'isomères)	C ₁₉ H ₃₂ O ₃	NP ₂ EO	—
Bisphénol A	C ₁₅ H ₁₆ O ₂	BPA	80-05-7

^a CAS: Chemical Abstracts Service.

^b Les nonylphénols disponibles dans le commerce sont principalement du 4-nonylphénol avec un degré varié et indéfini de ramifications dans les groupes alkyles. Ce mélange d'isomères est enregistré sous le numéro CAS 84852-15-3, mais les numéros CAS 104-40-5 (4-nonylphénol, chaîne droite) et 25154-52-3 (nonylphénol, chaîne droite) ont également été utilisés à tort pour désigner ce mélange d'isomères.

iTech STANDARD PREVIEW
(standards.itech.ai)

4 Interférences

[ISO 18857-2:2009](https://standards.itech.ai/catalog/standards/sist/fcc62282-9418-4521-b1c8-e05941782fbf/iso-18857-2-2009)

<https://standards.itech.ai/catalog/standards/sist/fcc62282-9418-4521-b1c8-e05941782fbf/iso-18857-2-2009>

4.1 Prélèvement et extraction

Les récipients de prélèvement doivent être constitués de matériaux qui ne modifient pas l'échantillon lorsqu'ils sont en contact avec ce dernier. Éviter le contact avec les plastiques et d'autres matières organiques au cours du prélèvement, du stockage des échantillons ou de l'extraction.

Les matériaux adsorbants disponibles dans le commerce sont souvent de qualité variable. Il peut y avoir des différences considérables de qualité et de sélectivité de ces matériaux d'un lot à l'autre. Le taux de récupération des substances individuelles peut varier avec la concentration. Par conséquent, contrôler régulièrement le taux de récupération à des concentrations différentes et à chaque fois que de nouveaux lots sont utilisés. Réaliser l'étalonnage et l'analyse avec des matériaux provenant du même lot.

4.2 Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse

Les substances ayant des temps de rétention ou produisant des masses similaires à celles des analytes à doser peuvent interférer avec le dosage.

Ces interférences peuvent conduire à des signaux qui ne sont pas complètement résolus et à des signaux supplémentaires sur le profil chromatographique des composés NP, NP₁EO et NP₂EO. En fonction de leur ampleur, elles peuvent avoir une incidence sur l'exactitude et la fidélité des résultats d'analyse étant donné que les trois analytes sont déterminés à partir de la somme d'un groupe de huit à dix pics chromatographiques (Tableau 3 et Annexe C). Il est important que les pics interférents ne soient pas inclus dans les calculs.

La présence de composés interférents peut, si nécessaire, être détectée en enregistrant des spectres de masse complets (domaine de fragments à contrôler $m/z = 50$ à $m/z = 350$).

Les interférences matricielles peuvent être causées par des contaminants qui sont co-extraits à partir de l'échantillon. L'ampleur des interférences matricielles varie considérablement en fonction de la nature de l'échantillon. Dans l'eau potable et les eaux souterraines, il n'y a généralement pas d'interférences matricielles.

5 Réactifs

Les réactifs ne doivent pas avoir de valeurs de blanc susceptibles d'interférer avec l'analyse CG-SM.

Utiliser des solvants et des réactifs de pureté adéquate, c'est-à-dire dont les concentrations en impuretés sont négligeables par rapport à celles des analytes à doser. Utiliser, dans la mesure du possible, des réactifs de qualité «pour analyse de résidus» ou plus élevée, afin d'obtenir des valeurs de blanc propres. Vérifier régulièrement les blancs et établir un protocole de contrôle de contamination adapté.

5.1 Eau, de qualité 1 comme spécifié dans l'ISO 3696, ou équivalent.

5.2 Acide, par exemple de l'acide chlorhydrique, $w(\text{HCl}) = 37\%$ (fraction massique), ou de l'acide sulfurique, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1 \text{ mol/l}$.

5.3 Acétone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

5.4 Solutions d'étalons internes.

Des exemples d'étalons internes appropriés sont donnés dans le Tableau 2.

Stocker les solutions 5.4.1 et 5.4.2 dans un réfrigérateur à l'abri de la lumière. Les vérifier chaque semaine avant utilisation.

Tableau 2 — Étalons internes

N°	Nom	Abréviation	N° CAS
1	4-(1,1,3,3-Tétraméthylbutyl)phénol (cycle- $^{13}\text{C}_6$)	OP- $^{13}\text{C}_6$	—
2	4-(1,1,3,3-Tétraméthylbutyl)phénol monoéthoxylate (cycle- $^{13}\text{C}_6$)	OP ₁ EO- $^{13}\text{C}_6$	—
3	4-(1,1,3,3-Tétraméthylbutyl)phénol diéthoxylate (cycle- $^{13}\text{C}_6$)	OP ₂ EO- $^{13}\text{C}_6$	—
4	4-(3,6-Diméthyl-3-heptyl)phénol (cycle- $^{13}\text{C}_6$)	363 NP- $^{13}\text{C}_6$	—
5	4-(3,6-Diméthyl-3-heptyl)phénol monoéthoxylate (cycle- $^{13}\text{C}_6$)	363 NP ₁ EO- $^{13}\text{C}_6$	—
6	4-(3,6-Diméthyl-3-heptyl)phénol diéthoxylate (cycle- $^{13}\text{C}_6$)	363 NP ₂ EO- $^{13}\text{C}_6$	—
7	Bisphénol A-d16	BPA-d16	96210-87-6

5.4.1 Solution mère d'étalons internes.

Utiliser des solutions d'étalons internes disponibles dans le commerce ou préparer une solution comme suit.

Peser 10 mg de chaque étalon interne (Tableau 2) séparément dans une fiole jaugée à un trait de 100 ml et compléter au volume avec de l'acétone (5.3) pour obtenir une concentration de chaque étalon interne de 100 ng/μl.

5.4.2 Solution de travail d'étalons internes.

Diluer la solution (5.4.1) avec de l'acétone (5.3) dans un rapport de 1→100 pour obtenir une concentration finale de chaque étalon interne de 1 ng/μl.

5.5 Solutions d'étalons de référence des analytes énumérés dans le Tableau 1.

Stocker les solutions 5.5.1 et 5.5.2 dans un réfrigérateur à l'abri de la lumière. Les vérifier chaque semaine avant utilisation.

5.5.1 Solution mère d'étalons de référence.

Utiliser des solutions d'étalons de référence disponibles dans le commerce ou préparer une solution comme suit.

Peser 10 mg de chaque substance de référence séparément dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume avec de l'acétone (5.3) pour obtenir une concentration de chaque étalon de référence de 100 ng/μl.

5.5.2 Solution de travail d'étalons de référence.

Diluer la solution (5.5.1) avec de l'acétone (5.3) dans un rapport de 1→100 pour obtenir une concentration finale de chaque substance de référence de 1 ng/μl.

5.6 2,2,2-Trifluoro-*N*-méthyl-*N*-(triméthylsilyl)acétamide (MSTFA), C₆H₁₂F₃NOSi.

5.7 Matériau en phase solide, à base de polymère de styrène-divinylbenzène, par exemple un matériau de garnissage disponible dans le commerce (voir l'Annexe A).

5.8 Sable, par exemple du sable de mer, lavé à l'acide et calciné pour analyse, de granulométrie comprise entre 0,1 mm et 0,3 mm.

5.9 Azote, N₂, de pureté ≥ 99,996 % en fraction volumique, pour sécher le garnissage d'adsorbant après extraction de l'échantillon et pour la concentration par évaporation.

5.10 Thiosulfate de sodium pentahydraté, Na₂S₂O₃ · 5 H₂O.

6 Appareillage

Il convient que tout matériel ou partie de celui-ci susceptible de se trouver au contact de l'échantillon d'eau ou de son extrait soit exempt de composés interférents.

Nettoyer toute la verrerie de laboratoire en la rinçant à l'acétone (5.3). En cas d'utilisation d'une machine à laver la verrerie de laboratoire, éviter l'emploi de détergents. Il est également possible de calciner la verrerie, sauf la verrerie volumétrique, à au moins 200 °C pendant un minimum de 2 h, avant utilisation.

Appareillage de laboratoire courant et, en particulier, ce qui suit:

6.1 Flacons en verre à fond plat et à col étroit, à épaulement conique, de préférence en verre brun, 1 000 ml, avec bouchons en verre ou bouchons à vis à revêtement de PTFE (polytétrafluoroéthylène). Si les flacons utilisés ne sont pas en verre brun, protéger les échantillons de la lumière. Laver le flacon, le couvercle ou le bouchon en verre, puis rincer avec de l'acétone (5.3) et sécher avant utilisation afin de réduire le plus possible la contamination.

6.2 Cartouches d'extraction en phase solide, en plastique inerte non lixiviable, par exemple du polypropylène, ou en verre. Il convient que les cartouches soient garnies avec un minimum de 200 mg d'adsorbant (5.7).

6.3 Ensemble sous vide ou sous pression, pour l'étape d'extraction.

6.4 Fioles volumétriques à un trait, ISO 1042^[1], classe A, avec bouchons inertes.

6.5 Laine de quartz, rincée à l'acétone.

6.6 Flacon piriforme, 10 ml, avec bouchon inerte.

6.7 Ensemble d'évaporation, par exemple évaporateur rotatif avec stabilisateur sous vide et bain d'eau.

6.8 Flacons, en verre brun, avec septa à revêtement de PTFE, ayant une capacité de 1,5 ml, adaptés à l'échantillonneur automatique.

6.9 Robinets en acier inoxydable, avec cône en acier inoxydable.

6.10 Chromatographe en phase gazeuse, à température programmable et avec tous les accessoires requis, y compris les gaz, les colonnes capillaires, l'injecteur capillaire et le détecteur de spectrométrie de masse. Il convient que le spectromètre de masse puisse fonctionner en mode impact électronique dans la plage de masse souhaitée et comprenne un système de données permettant de quantifier des ions en utilisant des valeurs m/z sélectionnées (scrutation d'ions spécifiques).

7 Prélèvement et prétraitement de l'échantillon

Prélever les échantillons comme spécifié dans l'ISO 5667-1 et l'ISO 5667-3.

Pour le prélèvement, utiliser des flacons (6.1) nettoyés avec soin. Remplir les flacons jusqu'à l'épaulement seulement, auquel cas le volume de l'échantillon est d'environ 1 l. Ce volume est complètement utilisé pour l'extraction (8.1). Si la présence de chlore libre est suspectée, ajouter immédiatement environ 80 mg de thiosulfate de sodium (5.10). D'autres substances non interférentes peuvent également être utilisées pour la déchloration (par exemple du sulfite de sodium). Acidifier l'échantillon avec de l'acide (5.2) jusqu'à pH ($2 \pm 0,2$).

Si nécessaire, conserver l'échantillon au réfrigérateur (entre 2 °C et 5 °C) et l'analyser dès que possible, sans dépasser deux semaines après le prélèvement.

Peser le flacon de prélèvement avec son contenu à 1 g près, et enregistrer la masse afin de déterminer le volume de l'échantillon par la suite (8.1.2).

8 Mode opératoire

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

8.1 Extraction en phase solide

En général, les échantillons sont examinés sans prétraitement, ce qui signifie que les matières solides en suspension ne sont pas éliminées avant l'analyse. Avant de démarrer l'analyse, homogénéiser l'échantillon. S'il existe un risque d'engorgement du garnissage de la cartouche, utiliser un adjuvant de filtration, par exemple de la laine de quartz (6.5) ou du sable (5.8), sur une épaisseur de lit de 0,5 cm par exemple.

8.1.1 Conditionnement du matériau en phase solide

Le mode opératoire suivant concerne les cartouches de polypropylène de 6 ml disponibles dans le commerce garnies avec 200 mg d'adsorbant pris en sandwich entre deux tampons en polyéthylène.

Rincer la cartouche avec deux parties aliquotes de 10 ml d'acétone (5.3). Laisser s'écouler la première partie aliquote de la cartouche. Avant que le niveau d'acétone de la seconde partie aliquote ne descende en-dessous du bord supérieur du garnissage, ajouter 10 ml d'eau (5.1) acidifiée à l'acide (5.2) jusqu'à pH ($2 \pm 0,2$), dans la cartouche, et s'assurer que le garnissage d'adsorbant dans la cartouche ne s'assèche pas, par exemple en utilisant un robinet en acier inoxydable (6.9). Retenir l'eau dans la cartouche (niveau d'eau juste au-dessus du garnissage) pour maintenir l'adsorbant activé.

8.1.2 Extraction de l'échantillon

Démarrer l'extraction immédiatement après le conditionnement. S'assurer qu'aucune bulle d'air n'est piégée dans le lit d'adsorbant au moment du passage du conditionnement à l'extraction. Maintenir le matériau adsorbant dans la cartouche immergé dans l'eau en permanence.

Ajouter le mélange d'étalons internes (5.4.2) bien en dessous de la surface de l'échantillon d'eau (Article 7) dans le flacon de prélèvement [50 µl à 200 µl du mélange (5.4) préparé en fonction de la matrice d'échantillon] et bien mélanger. Laisser passer cet échantillon dans la cartouche (8.1.1) à un débit compris entre 5 ml/min et 10 ml/min. Les échantillons d'eau contenant des matières en suspension à une concentration supérieure à 500 mg/l et les échantillons d'eaux résiduelles sont extraits en faisant circuler un échantillon de 100 ml dans la cartouche. Rincer la cartouche avec 10 ml d'eau (5.1), acidifiée avec de l'acide (5.2) jusqu'à pH ($2 \pm 0,2$).