
**Qualité de l'eau — Dosage d'une
sélection d'éthers diphenyliques
polybromés dans des sédiments et des
boues d'épuration — Méthode par
extraction et chromatographie en phase
gazeuse/spectrométrie de masse**

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

*Water quality — Determination of selected polybrominated diphenyl
ethers in sediment and sewage sludge — Method using extraction and
gas chromatography/mass spectrometry*

ISO 22032:2006

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4925d9d4-be74-44b6-8558-1e86e93ab69c/iso-22032-2006>



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 22032:2006

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4925d9d4-be74-44b6-8558-1e86e93ab69c/iso-22032-2006>

© ISO 2006

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

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	2
3 Principe	2
4 Interférences	2
5 Réactifs et étalons	3
6 Appareillage	4
7 Échantillonnage et prétraitement de l'échantillon	5
8 Mode opératoire	5
9 Étalonnage	8
10 Rapport d'essai	12
Annexe A (informative) Modèles opératoires de purification	13
Annexe B (informative) Exemples de conditions de séparation par chromatographie en phase gazeuse et par spectrométrie de masse	17
Annexe C (informative) Longs types et fenêtres de temps pour la détection par ionisation par impact électronique	20
Annexe D (informative) Exemples de chromatogrammes et de spectres de masse	21
Annexe E (informative) Données de fidélité	26
Bibliographie	27

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 22032 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

ISO 22032:2006
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4925d9d4-be74-44b6-8558-1e86e93ab69c/iso-22032-2006>

Introduction

Il convient d'informer l'utilisateur que des problèmes particuliers peuvent imposer de spécifier d'autres conditions limites.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 22032:2006

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4925d9d4-be74-44b6-8558-1e86e93ab69c/iso-22032-2006>

iTeh STANDARD PREVIEW **(standards.iteh.ai)**

ISO 22032:2006

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4925d9d4-be74-44b6-8558-1e86e93ab69c/iso-22032-2006>

Qualité de l'eau — Dosage d'une sélection d'éthers diphenyliques polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration — Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse

AVERTISSEMENT — Il convient que l'utilisateur de la présente Norme internationale connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. La présente Norme internationale 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 de la présente Norme internationale 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 conduits conformément à la présente Norme internationale soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation appropriée.

1 Domaine d'application

La présente Norme Internationale spécifie une méthode de détermination d'une sélection d'éthers diphenyliques polybromés (PBDE) (voir Figure 1 et Tableau 1) dans les sédiments et les boues, par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CG/SM) avec ionisation par impact électronique (EI) ou ionisation chimique négative (NCI).

ISO 22032:2006

Dans le cas de la CG-EI-SM, la méthode s'applique à des échantillons contenant de 0,05 µg/kg à 25 µg/kg de congénères tétrabromés à octabromés et de 0,3 µg/kg à 100 µg/kg d'éther diphenylique décabromé (BDE-209), respectivement. Avec la CG-NCI-SM, il est possible de quantifier des concentrations approximativement dix fois inférieures. Le risque de mauvaise interprétation des substances interférentes est moindre avec l'ionisation par impact électronique en raison de sa plus grande spécificité. La présente Norme internationale peut être utilisée pour analyser d'autres éthers diphenyliques bromés mais son applicabilité doit être vérifiée dans chaque cas.

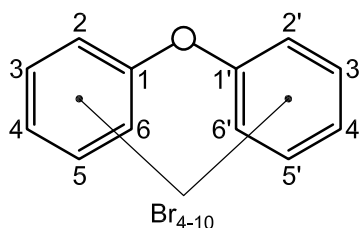


Figure 1 — Formule chimique des éthers diphenyliques polybromés

Tableau 1 — Congénères de PBDE déterminés par cette méthode

N°	Congénère	Formule	Abréviation ^a	Masse molaire g/mol
1	2,2',4,4'-Tétrabromodiphényléther	C ₁₂ H ₆ Br ₄ O	BDE-47	485,795 0
2	2,2',4,4',5-Pentabromodiphényléther	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	BDE-99	564,691 1
3	2,2',4,4',6-Pentabromodiphényléther	C ₁₂ H ₅ Br ₅ O	BDE-100	564,691 1
4	2,2',4,4',5,6'-Hexabromodiphényléther	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	BDE-154	643,587 2
5	2,2',4,4',5,5'-Hexabromodiphényléther	C ₁₂ H ₄ Br ₆ O	BDE-153	643,587 2
6	2,2',3,4,4',5',6-Heptabromodiphényléther	C ₁₂ H ₃ Br ₇ O	BDE-183	722,483 2
7	Décabromodiphényléther	C ₁₂ Br ₁₀ O	BDE-209	959,171 4

^a Numérotation analogue à la nomenclature IUPAC du PCB.

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 5667-13, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 13: Guide pour l'échantillonnage de boues provenant d'installations de traitement de l'eau et des eaux usées*

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*

ISO 22032:2006

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/4925d9d4-be74-44b6-8558-1e86e93ab69c/iso-22032-2006>

3 Principe

Extraction des éthers diphenyliques bromés de l'échantillon séché avec un solvant organique. Purification de l'extrait par chromatographie sur colonne de gel de silice multicouche. Après concentration, séparation des éthers diphenyliques bromés par chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire et détection par spectrométrie de masse en mode scrutation d'ion spécifique soit par impact électronique (EI), soit en ionisation chimique négative (NCI). Pour déterminer la concentration dans l'échantillon, la technique de l'étalon interne est utilisée sur la totalité du mode opératoire.

4 Interférences

Lorsqu'on applique la CG-NCI-SM, le 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle (BB-153) et le tétrabromobisphénol A peuvent coéluer avec le BDE-154 et le BDE-153, respectivement, en cas d'utilisation de colonnes capillaires non polaires et peuvent donc interférer avec la détermination des congénères correspondants du BDE lors de la scrutation des ions bromures avec $m/z = 79$ et $m/z = 81$. De plus, des composés bromés produits naturellement tels que les bipyrrroles halogénés et les phénoxyanisoles bromés peuvent être considérés comme des interférants potentiels.

Les sources de contamination sont les suivantes: éthers diphenyliques bromés utilisés comme ignifugeants dans les polymères organiques. Il y a lieu, par conséquent, d'éviter tout contact entre l'échantillon ou les réactifs et ces polymères organiques. Les voies de contamination incluent les poussières aériennes, les bouchons de flacons, les raccords de pipettes Pasteur et le papier recyclé.

5 Réactifs et étalons

Utiliser uniquement des réactifs ayant des concentrations négligeables en éthers diphenyliques bromés, en comparaison avec la concentration à déterminer, et procéder à des vérifications en effectuant des essais à blanc. Pour empêcher toute dégradation, stocker les étalons à l'abri de la lumière aux températures recommandées par le fabricant (de préférence approximativement -18°C pour les solutions d'étalonnage).

5.1 Solvants pour l'extraction, la purification et la préparation des solutions mères.

Différents solvants peuvent être utilisés en fonction de la matrice de l'échantillon à analyser et de la disponibilité dans le commerce d'une solution étalon, par exemple du toluène (C_7H_8), ou de l'acétone (propanone-2, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), ou un mélange d'acétone (propanone-2, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$) et d'hexane (C_6H_{14}), ou de l'heptane (C_7H_{16}), ou de l'iso-octane (triméthyl 2,2,4-pentane, C_8H_{18}), ou bien du nonane (C_9H_{20}), ou encore du dichlorométhane (CH_2Cl_2) pour analyse de résidus.

5.2 Substances de référence.

Voir Tableau 1. Des solutions des substances de référence sont disponibles commercialement.

5.3 Étalons internes.

Il existe dans le commerce des solutions des substances de référence destinées à être utilisées comme étalons internes pour l'ionisation par impact électronique (Tableau 2, substances 1 à 5) et pour l'ionisation chimique négative (Tableau 2, substances 6, 7 et 8).

Tableau 2 — Exemples d'étalons internes

N°	Nom	Formule	Abréviation	Masse molaire g/mol
Étalons internes pour CGSM avec ionisation par impact électronique				
1	Tétrabromo[$^{13}\text{C}_{12}$] 2,2',4,4' – diphenyléther	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$	^{13}C -BDE-47	497,703 5
2	Pentabromo[$^{13}\text{C}_{12}$] 2,2',4,4',5 – diphenyléther	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_5\text{Br}_5\text{O}$	^{13}C -BDE-99	576,599 5
3	Hexabromo[$^{13}\text{C}_{12}$] 2,2',4,4',5,5' – diphenyléther	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_4\text{Br}_6\text{O}$	^{13}C -BDE-153	655,495 5
4	Heptabromo[$^{13}\text{C}_{12}$] 2,2',3,4,4',5,6 – diphenyléther	$^{13}\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_7\text{O}$	^{13}C -BDE-183	734,391 6
5	Décabromo[$^{13}\text{C}_{12}$] diphenyléther	$^{13}\text{C}_{12}\text{Br}_{10}\text{O}$	^{13}C -BDE-209	971,079 7
Étalons internes pour CGSM par ionisation chimique négative ^a				
6	Tétrabromo 3,3',4,4' – diphenyléther	$\text{C}_{12}\text{H}_6\text{Br}_4\text{O}$	BDE-77	485,795 0
7	Heptabromo 2,2',3,4,4',5,6 – diphenyléther	$\text{C}_{12}\text{H}_3\text{Br}_7\text{O}$	BDE-181	722,483 2
8	Décabromo[$^{13}\text{C}_{12}$]diphenyléther	$^{13}\text{C}_{12}\text{Br}_{10}\text{O}$	^{13}C -BDE-209	971,079 7
^a En cas d'utilisation d'un PBDE non référencé comme étalon interne, vérifier l'existence éventuelle d'interférences. D'autres congénères de BDE peuvent être utilisés comme étalons internes, par exemple BDE-140.				

5.4 Sulfate de sodium, anhydre, Na_2SO_4 , en poudre.

5.5 Gaz de laboratoire, pour chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse, de haute pureté et conformes aux spécifications du fabricant.

5.6 Azote, de haute pureté, ayant une fraction volumique d'au moins 99,999 %, pour le séchage et la concentration par évaporation.

5.7 Solutions de substances de référence individuelles/étalons internes.

Utiliser des solutions disponibles dans le commerce (éventuellement dans du nonane, du toluène ou de l'iso-octane) ou préparer des solutions mères, par exemple par dissolution de 10 mg de chacune des substances de référence (5.2, 5.3) dans du toluène (5.1) dans une fiole jaugée ambrée de 10 ml, puis ajuster le volume (concentration: 1 mg/ml). Conserver à l'abri de la lumière à -18°C environ.

5.8 Solution mère multiélément des substances de référence.

Transvaser exactement une quantité comprise entre 100 μl et 500 μl de chaque solution étalon individuelle (5.7) dans une fiole jaugée ambrée de 10 ml et ajuster le volume avec le solvant approprié, par exemple du toluène, du nonane ou de l'iso-octane (5.1) (pour chaque substance, les concentrations sont comprises entre 10 $\mu\text{g/ml}$ et 50 $\mu\text{g/ml}$).

5.9 Solutions d'étalonnage pour étalonnage multiélément-multiniveau.

Préparer, par exemple, sept solutions d'étalonnage ayant des concentrations compatibles avec la gamme de détection du spectromètre de masse. Combiner les solutions mères multiélément des substances de référence (5.8), les étalons internes (5.10) et, si nécessaire, l'étalon d'injection (5.12) de façon à obtenir les solutions (par exemple indiquées dans le Tableau 5) par dilution appropriée avec le solvant approprié, par exemple du toluène, du nonane ou de l'iso-octane (5.1).

Pour éviter une éventuelle photodégradation, conserver les solutions à l'abri de la lumière. Vérifier la concentration des solutions d'étalonnage avant utilisation.

Utiliser l'une des solutions d'étalonnage pour optimiser le système de CG-SM et pour déterminer les temps de rétention. Il est également possible de déterminer et d'utiliser les temps de rétention relatifs.

5.10 Solution mère d'étalons internes.

Préparer une solution mère des étalons internes à une concentration appropriée dans du toluène ou de l'iso-octane (triméthyl 2,2,4-pentane) par exemple. Diluer cette solution mère. Voir le Tableau 5 pour obtenir les concentrations suggérées pour les solutions d'étalonnage et les extraits de l'échantillon.

5.11 Matériau de purification.

Voir l'Annexe A.

5.12 Étalon d'injection.

Utiliser un étalon d'injection tel que le dibromooctafluorobiphényle ($\text{C}_{12}\text{Br}_2\text{F}_8$), pour déterminer les taux de récupération de l'étalon interne dans chaque échantillon.

5.13 Sable chauffé.

Chauffer du sable à 400°C pendant au moins 8 h.

6 Appareillage

Nettoyer toute la verrerie en la rinçant à l'acétone (propanone) (5.1). Le chauffage de la verrerie à 400°C permet de réduire les valeurs observées lors de l'analyse de blancs. Réétalonner tout accessoire volumétrique avant utilisation s'il a été chauffé.

6.1 Flacon à col large, d'une capacité de 1 000 ml à 5 000 ml, pour les sédiments humides ou les boues.

6.2 Lyophilisateur.

6.3 Congélateur.

6.4 Mortier et pilon, ou broyeur.

6.5 Étuves, permettant de maintenir des températures dans la plage de 100 °C à 400 °C, pour chauffer et conserver les matériaux de purification, pour chauffer la verrerie et pour déterminer la teneur en matière sèche des échantillons.

6.6 Tamis vibrant ayant une ouverture de mailles appropriée, par exemple de 2 mm.

6.7 Dessiccateur.

6.8 Extracteur Soxhlet, composé de ballons à fond rond (par exemple de 250 ml), extracteurs Soxhlet et cartouches à extraction Soxhlet (par exemple de 27 mm × 100 mm), réfrigérants verticaux (par exemple de 300 mm) et appareil de chauffage.

6.9 Évaporateur, par exemple évaporateur rotatif, turbo-évaporateur ou dispositif de concentration sous vide.

6.10 Colonnes en verre, pour purification par chromatographie.

6.11 Éprouvettes graduées, de 250 ml et 500 ml.

6.12 Fioles jaugées, de 1 ml, 2 ml, 10 ml et 25 ml.

6.13 Pipettes Pasteur, de 2 ml par exemple.

6.14 Microseringues, de 2 µl, 5 µl, 10 µl et 50 µl, ayant une incertitude volumétrique de $\pm 2 \%$.

6.15 Flacons à échantillons.

Des flacons en verre ambré à bouchon à vis revêtu de polymère fluoré conviennent très bien.

6.16 Chromatographe pour phase gazeuse, avec soit un injecteur de type à débit non divisé («splitless»), soit un injecteur de type sur colonne («on column»), couplé à un spectromètre de masse (CG-SM) avec ionisation chimique ou ionisation par impact électronique et un gaz réactant approprié (par exemple CH₄).

6.17 Colonne analytique.

Colonne de silice fondue avec phase séparatrice non polaire, à faible traînée (voir des exemples dans l'Annexe B), par exemple de diamètre intérieur < 0,25 mm, de longueur entre 15 m et 30 m au maximum (colonnes plus courtes pour les congénères à teneur en brome plus élevée). Un film d'épaisseur 0,1 µm est recommandé.

7 Échantillonnage et prétraitement de l'échantillon

Prélever les échantillons comme spécifié dans l'ISO 5667-13 et les introduire dans un flacon (6.1). Conserver et transporter à l'abri de la lumière à environ 4 °C. Prétraiter les échantillons immédiatement au laboratoire par homogénéisation et lyophilisation. Broyer les échantillons au moyen de l'appareil (6.4) et les tamiser à l'aide du dispositif choisi (6.6) en fonction de l'analyse.

8 Mode opératoire

8.1 Extraction

Transférer une masse appropriée, par exemple entre 5 g et 10 g, d'échantillon sec prétraité dans une cartouche de Soxhlet. En fonction de la concentration attendue dans l'échantillon, ajouter dans la cartouche

entre 100 µl et 1 000 µl de la solution d'étalon interne (5.10). Mettre en place la cartouche dans l'extracteur Soxhlet. Les différents solvants indiqués en 5.1 conduisent à des rendements d'extraction similaires, après une durée d'extraction de 16 h en Soxhlet. Certaines matrices d'échantillon peuvent nécessiter un solvant plus polaire pour extraire efficacement les congénères de PDBE, par exemple un mélange d'acétone (propanone) et d'hexane ou du dichlorométhane.

Il est possible de mettre en œuvre d'autres techniques d'extraction, par exemple une extraction accélérée au solvant, et d'utiliser des durées d'extraction plus courtes si elles sont validées par un test de comparaison avec l'extraction de Soxhlet sur une durée de 16 h.

Remplir le ballon à fond rond avec, par exemple, 100 ml de solvant (5.1) et le raccorder à l'extracteur Soxhlet. L'ajout de régulateurs d'ébullition est souhaitable. Introduire le ballon dans le dispositif de chauffage. Régler la température du dispositif de chauffage jusqu'à ce que le solvant porté à reflux atteigne la partie inférieure du réfrigérant vertical. Effectuer l'extraction de l'échantillon sur une durée de 16 h.

Une fois l'extraction terminée, concentrer l'extrait jusqu'à quasi-siccité en utilisant un évaporateur approprié (6.9).

Bien protéger les échantillons et les extraits de la lumière du soleil pour éviter toute photodégradation de l'éther diphenylique décabromé (C₁₂Br₁₀O).

L'extraction du BDE-209 requiert une attention particulière et, parfois, des durées d'extraction plus longues que pour d'autres congénères de PBDE. Utiliser du toluène comme solvant d'extraction pour extraire le BDE-209. Pendant la concentration, utiliser du toluène afin d'éviter les pertes par entraînement.

8.2 Purification

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

Selon les différentes matrices d'échantillon rencontrées, plusieurs procédures de purification de l'extrait de l'échantillon sont utilisables. L'Annexe A en donne quelques exemples. Le taux de récupération de tous les étalons internes (voir également 9.3 et 9.5) doit être supérieur ou égal à 60 %. Dans la plupart des cas, la mise en œuvre d'une purification sur colonne telle que décrite en A.1, suivie de l'application du mode opératoire A.2, permet d'obtenir un résultat satisfaisant.

8.3 Mesurage

Optimiser les conditions opératoires du système de CG-SM en se conformant, par exemple, aux instructions du fabricant. Des exemples de conditions chromatographiques sont donnés dans l'Annexe B.

Avant l'analyse, établir ces conditions opératoires et vérifier les performances du système de CG-SM ainsi que l'étalonnage pour toutes les substances à analyser et leurs étalons internes en procédant à l'analyse d'un étalon de référence.

Ajouter l'étalon d'injection (5.12), si nécessaire, et analyser l'échantillon par CG-SM.

Pour l'analyse du BDE-209 en particulier, limiter autant que possible l'exposition des échantillons aux températures très élevées pendant de longues durées, lors des étapes d'injection et de séparation, en raison de la dégradation thermique du BDE-209 aux températures supérieures à 300 °C. Optimiser l'étape d'injection en accordant une attention particulière au maximum du pic du BDE-209.

8.4 Dosage à blanc

Analyser une cartouche de Soxhlet propre en tant que blanc exactement de la même façon que l'échantillon mais en remplaçant ce dernier par la quantité appropriée de sable chauffé (5.13). Il convient que la concentration de PBDE dans le blanc soit négligeable, en comparaison des concentrations de PBDE à déterminer.