

---

---

**Qualité de l'eau — Dosage du dalapon, de l'acide trichloroacétique et d'acides haloacétiques sélectionnés — Méthode par chromatographie en phase gazeuse (détection CG-DCE et/ou CG-SM) après extraction liquide-liquide et dérivatisation**

iTeh STANDARD PREVIEW

(standards.iteh.ai)  
*Water quality — Determination of dalapon, trichloroacetic acid and selected haloacetic acids — Method using gas chromatography (GC-ECD and/or GC-MS detection) after liquid-liquid extraction and derivatization*

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6e132505-a2cb-49d3-b3d3-6e02934c48c2/iso-23631-2006>



**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 23631:2006](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6e132505-a2cb-49d3-b3d3-6e02934c48c2/iso-23631-2006)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6e132505-a2cb-49d3-b3d3-6e02934c48c2/iso-23631-2006>

© 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](mailto:copyright@iso.org)  
Web [www.iso.org](http://www.iso.org)

Publié en Suisse

## Sommaire

Page

Avant-propos.....	iv
Introduction .....	v
1 <b>Domaine d'application</b> .....	1
2 <b>Références normatives</b> .....	2
3 <b>Principe</b> .....	2
4 <b>Interférences</b> .....	2
5 <b>Réactifs</b> .....	2
6 <b>Appareillage</b> .....	5
7 <b>Échantillonnage et prétraitement des échantillons</b> .....	7
8 <b>Mode opératoire</b> .....	7
9 <b>Étalonnage</b> .....	10
10 <b>Calculs</b> .....	13
11 <b>Expression des résultats</b> .....	14
12 <b>Rapport d'essai</b> .....	15
<b>Annexe A (informative) Exemples de chromatogrammes en phase gazeuse</b> .....	16
<b>Annexe B (informative) Spectres de masse du dalapon méthylé et d'acides haloacétiques</b> .....	19
<b>Annexe C (informative) Données de fidélité</b> .....	23
<b>Bibliographie</b> .....	24

## 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 23631 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

**iTeh STANDARD PREVIEW**  
(standards.iteh.ai)  
ISO 23631:2006  
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6e132505-a2cb-49d3-b3d3-6e02934c48c2/iso-23631-2006>

## Introduction

Il convient que l'utilisateur sache que certains problèmes particuliers pourraient exiger la définition de conditions marginales supplémentaires.

# iTeh STANDARD PREVIEW (standards.iteh.ai)

ISO 23631:2006

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6e132505-a2cb-49d3-b3d3-6e02934c48c2/iso-23631-2006>

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

ISO 23631:2006

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6e132505-a2cb-49d3-b3d3-6e02934c48c2/iso-23631-2006>

# Qualité de l'eau — Dosage du dalapon, de l'acide trichloroacétique et d'acides haloacétiques sélectionnés — Méthode par chromatographie en phase gazeuse (détection CG-DCE et/ou CG-SM) après extraction liquide-liquide et dérivation

**AVERTISSEMENT** — Il convient que les personnes utilisant la présente Norme internationale soient familiarisées avec les pratiques courantes de laboratoire. La présente Norme internationale ne prétend pas traiter de l'ensemble des éventuels problèmes de sécurité associés à son utilisation. Il est de la responsabilité de l'utilisateur d'établir les pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à toute condition réglementaire nationale.

Le diazométhane est explosif, extrêmement toxique et fortement irritant; il provoque des œdèmes pulmonaires lorsqu'il est inhalé à fortes concentrations. L'exposition à de faibles quantités sur de longues périodes peut conduire à une sensibilisation, résultant en des symptômes asthmatiformes. En outre, le diazométhane et plusieurs de ses précurseurs chimiques ont été cités comme étant des substances cancérogènes.

**IMPORTANT** — Il est absolument essentiel que les essais menés selon la présente Norme internationale soient réalisés par un personnel ayant reçu une formation adéquate.

ISO 23631:2006

## 1 Domaine d'application

La présente Norme internationale décrit une méthode de dosage du dalapon, de l'acide trichloroacétique (ATC) et d'acides haloacétiques sélectionnés (voir Tableau 1) présents dans les nappes phréatiques et dans l'eau potable par chromatographie en phase gazeuse (détection CG-DCE et/ou CG-SM) après extraction liquide-liquide et dérivation à l'aide de diazométhane. En fonction de la matrice, la méthode est applicable dans la plage de concentrations allant de 0,5 µg/l à 10 µg/l. Le seuil de quantification validé de l'acide trichloroacétique (ATC) et du dalapon est d'environ 0,05 µg/l (voir Tableau C.1). La détection par un détecteur à capture d'électrons (DCE) conduit généralement à des seuils de détection plus bas. La détection par spectrométrie de masse (SM) permet l'identification d'un analyte.

La présente méthode peut être également appliquée à des composés non mentionnés dans le Tableau 1 ou à d'autres types d'eau. Toutefois, il est nécessaire de s'assurer que la présente méthode est bien applicable à ces cas particuliers.

Tableau 1 — Acides haloacétiques dosés par la présente méthode

Nom	Formule moléculaire	Masse moléculaire relative	N° CAS
Acide bromochloroacétique	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> BrClO <sub>2</sub>	173,4	5589-96-8
Dalapon <sup>a</sup>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	143,0	75-99-0
Acide dibromoacétique	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	217,8	631-64-1
Acide dichloroacétique	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	128,9	79-43-6
Acide monobromoacétique	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> BrO <sub>2</sub>	138,9	79-08-3
Acide monochloroacétique	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> ClO <sub>2</sub>	94,5	79-11-8
Acide trichloroacétique (ATC)	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	163,4	76-03-9

<sup>a</sup> Acide 2,2-dichloropropionique.

## 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: Guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage*

ISO 5667-2, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 2: Guide général sur les 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*

## 3 Principe

Extraction, par le méthyl-*tert*-butyléther (MTBE), du dalapon, de l'acide trichloroacétique (ATC) et des acides haloacétiques sélectionnés à partir de l'échantillon d'eau acidifiée. Concentration de l'extrait par évaporation.

Méthylation des analytes à l'aide de diazométhane.

Séparation, identification et quantification des analytes méthylés par chromatographie en phase gazeuse avec colonne capillaire et détection par capture d'électrons (CG-DCE) et/ou spectrométrie de masse (CG-SM).

(standards.iteh.ai)

## 4 Interférences

ISO 23631:2006

### 4.1 Interférences lors de l'extraction

<http://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/6e132505-a2cb-49d3-b3d3-6e02934c48c2/iso-23631-2006>

Les matières en suspension peuvent interférer avec le mode opératoire d'extraction liquide-liquide et être à l'origine de problèmes dans la séparation des phases. Dans ce cas, filtrer l'échantillon d'eau à travers un filtre de fibre de verre (6.15) avant l'enrichissement.

### 4.2 Interférences avec le mode opératoire de la chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse

Les interférences peuvent être dues, par exemple, au système d'injection utilisé ou à une séparation insuffisante des analytes. Par références aux instructions données dans les notices des instruments, les opérateurs expérimentés peuvent être à même de minimiser ce type d'interférence. Un contrôle régulier du système chromatographique et spectrométrique est requis pour assurer une performance adéquate. Il convient de vérifier régulièrement la stabilité indispensable du système en utilisant un étalon chromatographique.

Les solvants (5.6) et le chlorure de sodium (5.10) de pureté insuffisante peuvent être à l'origine de fortes interférences. Les réactifs utilisés dans la dérivation peuvent induire des interférences dans les chromatogrammes DCE. Il est donc vivement recommandé de respecter scrupuleusement les températures de formation du diazométhane (voir 5.19).

## 5 Réactifs

Utiliser des solvants et des réactifs de pureté suffisante, c'est-à-dire qui contiennent des quantités négligeables d'impuretés en comparaison à la concentration des analytes devant être dosés. Comme réactifs, utiliser dans la mesure du possible une «qualité pour analyse de résidus», voire meilleure, afin d'obtenir des blancs propres. Vérifier régulièrement les blancs et établir un contrôle de contamination correct.



- 5.1 Eau**, de qualité 1, telle que définie dans l'ISO 3696, ou de qualité équivalente.
- 5.2 Gaz de travail pour la chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse**, de haute pureté et conformes aux spécifications du fabricant.
- 5.3 Azote**, de haute pureté, c'est-à-dire au minimum à 99,996 % en volume, pour la concentration par évaporation.
- 5.4 Éther diéthylique**,  $C_4H_{10}O$ .
- NOTE Les stabilisateurs peuvent provoquer des interférences.
- 5.5 Éthanol**,  $C_2H_5OH$ .
- 5.6 Solvants**, par exemple l'acétate d'éthyle,  $C_4H_8O_2$ ; l'acétone,  $C_3H_6O$ .
- 5.7 Méthyl-*tert*-butyléther (MTBE)**,  $C_5H_{12}O$ .
- 5.8 Acide benzoïque**, dissous dans l'éthanol,  $c(C_7H_6O_2) = 0,2 \text{ mol/l}$ .
- 5.9 *N*-méthyl-*N*-nitroso-4-toluènesulfonamide**,  $C_8H_{10}N_2O_3S$ .
- 5.10 Chlorure de sodium**, NaCl (par exemple chauffé à 550 °C pendant 4 h).
- 5.11 Solution d'hydroxyde de potassium**,  $w(KOH) = 60 \%$ .
- 5.12 Solution d'hydroxyde de sodium**,  $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol/l}$ .
- 5.13 Thiosulfate de sodium pentahydraté**,  $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ .
- 5.14 Phénolphthaléine**,  $C_{20}H_{14}O_4$ .
- 5.15 Acide acétique**,  $w(CH_3COOH) = 10 \%$ .
- 5.16 Acide minéral**, par exemple l'acide chlorhydrique,  $w(HCl) = 25 \%$ .
- 5.17 Substances de référence méthylées.**

Substances de référence méthylées (esters méthyliques des acides énumérés dans le Tableau 1) ayant une concentration connue convenant à la préparation de solutions de référence pour la chromatographie en phase gazeuse (9.2).

#### 5.17.1 Solutions mères des substances de références méthylées individuelles.

À titre d'exemple, pipeter 50 mg d'une substance de référence méthylée dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre dans le MTBE (5.7) et compléter au volume avec le MTBE.

Conserver les solutions mères à  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$  environ, à l'abri de la lumière. Elles sont stables environ un an.

#### 5.17.2 Solutions mères de substances de référence méthylées contenant plusieurs substances.

À titre d'exemple, transférer 2 ml de chacune des solutions de substances individuelles (5.17.1) dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume avec le MTBE (5.7).

Conserver les solutions-mères à  $-18 \text{ }^\circ\text{C}$  environ, à l'abri de la lumière. Elles sont stables environ un an.

#### 5.17.3 Solutions de référence des solutions de référence méthylées.

Solutions ayant une concentration connue convenant à un étalonnage multipoints (solution de travail pour la chromatographie en phase gazeuse). Préparer les solutions de référence par dilution appropriée de la solution mère (5.17.2) avec le MTBE (5.7).

Conserver les solutions de référence à une température maximale de +10 °C voire moins (par exemple dans un réfrigérateur), à l'abri de la lumière. Elles sont stables environ six mois.

## 5.18 Substances de référence non méthylées.

### 5.18.1 Exigences générales.

Substances de référence (acides, énumérés dans le Tableau 1) ayant une concentration définie, convenant à la préparation de solutions de référence utilisées pour doper des échantillons d'eau. Échantillons pour ajouts dosés pour l'étalonnage du mode opératoire complet (9.3 et 9.4) et calcul du taux de récupération global, c'est-à-dire le taux de récupération correspondant à la mise en œuvre de l'extraction et de l'étape de dérivatisation (9.5).

### 5.18.2 Solutions mères de substances de référence non méthylées individuelles.

À titre d'exemple, pipeter 50 mg d'une substance de référence non méthylée dans une fiole jaugée de 100 ml, dissoudre dans le MTBE (5.7) et compléter au volume avec le MTBE.

Conserver les solutions mères à –18 °C environ, à l'abri de la lumière. Elles sont stables environ un an.

### 5.18.3 Solutions mères de substances de référence non méthylées contenant plusieurs substances.

À titre d'exemple, transférer 2 ml de chacune des solutions de substances individuelles (5.18.2) dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter au volume avec le MTBE (5.7).

Conserver les solutions mères à –18 °C environ, à l'abri de la lumière. Elles sont stables environ un an.

### 5.18.4 Solutions de référence des solutions de référence non méthylées.

Préparer des solutions ayant une concentration définie convenant à un étalonnage multipoints du mode opératoire complet et doper les échantillons d'eau comme il convient. Préparer les solutions de référence par dilution appropriée de la solution mère (5.18.3) avec le MTBE (5.7).

Conserver les solutions de référence à une température maximale de +10 °C voire moins (par exemple dans un réfrigérateur), à l'abri de la lumière. Elles sont stables environ six mois.

## 5.19 Solution de diazométhane (réactif de dérivatisation).

**AVERTISSEMENT — Le *N*-méthyl-*N*-nitroso-4-toluènesulfonamide est une substance irritante et tout contact avec la peau doit être évité.**

Préparer le diazométhane dans un appareil de distillation, par exemple celui montré à la Figure 1. Lire attentivement la note d'avertissement de la page 1.

Par sécurité, placer deux flacons-laveurs, le premier maintenu vide afin d'empêcher le retour de la solution et le second rempli d'acide acétique (5.15).

Pipeter 8 ml de la solution de KOH (5.11) et 10 ml d'éthanol (5.5) dans un ballon de réaction de 250 ml.

Disperser 5,0 g de *N*-méthyl-*N*-nitroso-4-toluènesulfonamide (5.9) dans 45 ml d'éther diéthylique (5.4) ou de MTBE (5.7) dans une ampoule de coulée.

Chauffer avec précaution le ballon de réaction à environ 60 °C (bain-marie) et, pendant 20 min, ajouter goutte à goutte la suspension de *N*-méthyl-*N*-nitroso-4-toluènesulfonamide à l'aide de l'ampoule de coulée. Si le MTBE est utilisé comme solvant, élever la température de quelques degrés afin de maintenir le processus de distillation à une ébullition douce.

Recueillir dans le piège (refroidi par le mélange glace/NaCl) le diazométhane qui se forme pendant ce processus ainsi que l'éther diéthylique ou le MTBE qui distille.

Après cette réaction, ajouter 10 ml supplémentaires du même éther (éther diéthylique ou MBTE) au moyen de l'ampoule et distiller le diazométhane restant.

Boucher le piège et le conserver à  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  environ, à l'abri de la lumière. Contrôler régulièrement la stabilité de la solution de diazométhane. Il convient qu'elle présente toujours une couleur jaune intense.

La solution est stable un an au moins.

L'excès de diazométhane et de *N*-méthyl-*N*-nitroso-4-toluènesulfonamide peut être éliminé en ajoutant une solution d'acide acétique (5.15). Il est recommandé de rincer à l'acide acétique la fiole de réaction et l'ampoule de coulée. Le reste de l'appareil de distillation peut être nettoyé par distillation de 50 ml d'éthanol (5.5).

La concentration de la solution de diazométhane (réactif de dérivation) peut être vérifiée par titration. Si cette étape est souhaitée, procéder de la manière suivante: introduire dans une fiole à titration 3 ml de solution éthanolique d'acide benzoïque à 0,2 mol/l (5.8). Ajouter 1 ml de solution de diazométhane dans l'éther (éther diéthylique ou MTBE) et de phénolphthaléine (5.14) Ajouter la solution d'hydroxyde de sodium à 0,1 mol/l (5.12) à l'aide d'une burette jusqu'à ce que la solution prenne une coloration rose permanente.

**5.20 Étalon interne**, par exemple l'acide 2-bromopropionique,  $\text{C}_3\text{H}_5\text{BrO}_2$  ou l'acide 2,3-dichloropropionique,  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}_2$  (9.4).

## 6 Appareillage

L'équipement ou ses parties susceptibles d'entrer au contact de l'échantillon d'eau ou de son extrait doit être exempt(es) de résidus provoquant des interférences. Il est recommandé d'utiliser des récipients en verre, en acier inoxydable ou en polytétrafluoroéthylène (PTFE).

**6.1 Ballons à fond plat**, de préférence en verre brun, de 250 ml, avec bouchons en verre.

**6.2 Éprouvettes graduées**, de 250 ml.

**6.3 Fioles jaugées**, de 10 ml, 25 ml, 50 ml et 100 ml.

**6.4 Pipettes volumétriques**, de différentes tailles entre 1 ml et 50 ml.

**6.5 Ensemble d'évaporation**, pour l'enrichissement de l'échantillon et la concentration de l'extrait.

**6.6 Fioles**, convenant à l'injection automatique ou manuelle et **fioles** en verre munies d'un bouchon inerte, tel que septum revêtu de PTFE, pour la conservation des extraits.

**6.7 Agitateur magnétique**, y compris un barreau d'agitation revêtu de PTFE de taille adaptée.

**6.8 Microséparateur**, dispositif pour la séparation des phases.

**6.9 Ampoule à décanter**, de 250 ml et 500 ml.

**6.10 Appareillage pour la préparation du diazométhane**, (voir l'exemple montré à la Figure 1), comprenant les éléments suivants:

**6.10.1 Ballon à fond rond**, à deux cols, de 250 ml.

**6.10.2 Ampoule de coulée**, de 100 ml.

**6.10.3 Colonne de distillation**, par exemple colonne Vigreux.

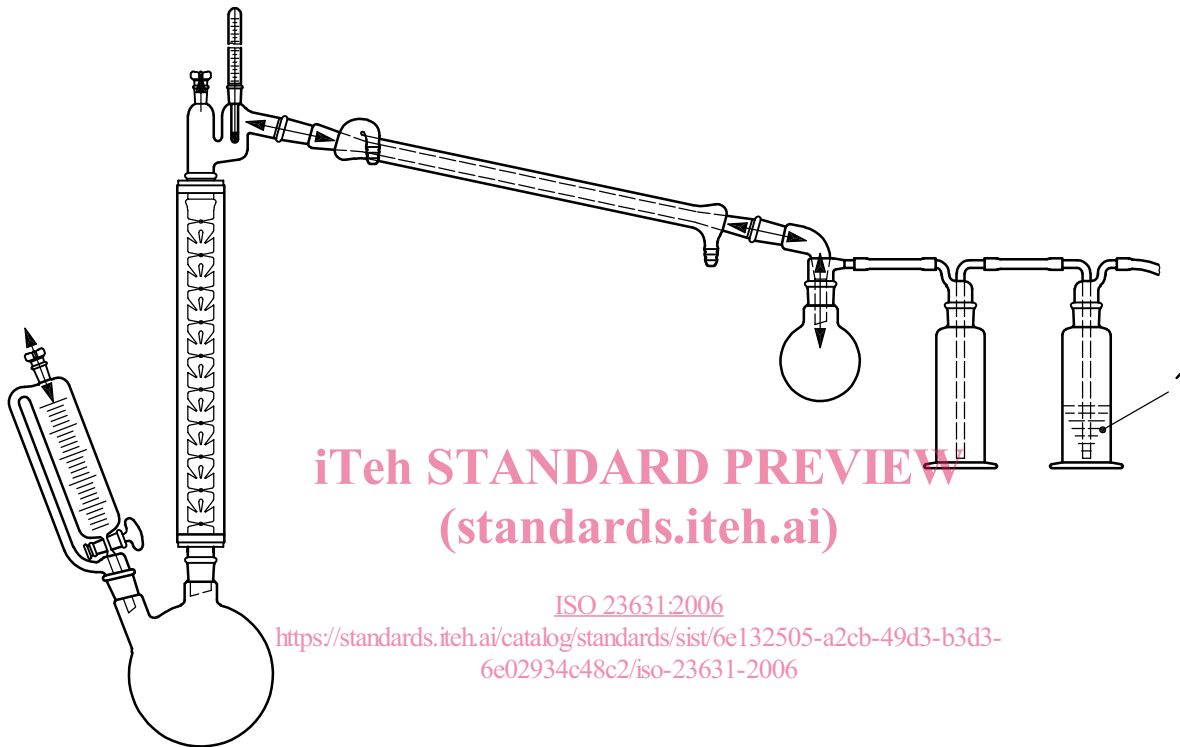
**6.10.4 Tête de distillation (colonne à distiller)**.

6.10.5 Réfrigérant, par exemple réfrigérant Liebig.

6.10.6 Ballon à fond rond, de 100 ml.

6.10.7 Ballon pour l'absorption du diazométhane, de 250 ml.

6.10.8 Fiole de garde, de 250 ml, ou appareillage commercial de distillation.



**Légende**

1 acide acétique ( $w = 10\%$ ) pour l'absorption du diazométhane

**Figure 1 — Exemple d'appareillage de distillation pour la préparation du diazométhane**

**6.11 Chromatographe en phase gazeuse avec colonne capillaire et détecteur à capture d'électrons (DCE)**, équipé d'un système d'injection non discriminant (6.13), alimentation en gaz selon les instructions du fabricant.

L'identification correcte du dalapon méthylé et des acides haloacétiques selon le Tableau 1 implique de réaliser l'analyse de la solution échantillon et de la solution étalon, sur au minimum deux colonnes capillaires ayant des polarités significativement différentes. Il est judicieux de relier les deux colonnes à un seul injecteur pour l'application simultanée d'échantillon. Toutefois, avec cette technique, il n'est pas possible d'écartier complètement la possibilité d'une mauvaise interprétation due au chevauchement de pics. Dans ce cas, deux résultats quantitatifs seront obtenus, la valeur la plus basse étant probablement la plus exacte.

**6.12 Chromatographe en phase gazeuse avec colonne capillaire et détecteur par spectrométrie de masse (SM)**, équipé d'un système d'injection non discriminant (6.13), ionisation par impact électronique, alimentation en gaz selon les instructions du fabricant.

**6.13 Injecteur CG non discriminant**, par exemple système d'injection split/splitless, injecteur à température programmable (PTV) ou système d'injection directe dans la colonne.