

Première édition
2016-04-01

Version corrigée
2016-09-01

**Qualité de l'eau — Détermination des
alcanes polychlorés à chaîne courte
dans les sédiments et matières en
suspension (particules) — Méthode
par chromatographie en phase
gazeuse-spectrométrie de masse
(CPG-SM) et ionisation chimique
négative (ICN)**

*Water quality — Determination of short-chain polychlorinated
alkanes (SCCPs) in sediment, sewage sludge and suspended
(particulate) matter — Method using gas chromatography-mass
spectrometry (GC-MS) and electron capture negative ionization (ECNI)*



Numéro de référence
ISO 18635:2016(F)

© ISO 2016

Sample Document

get full document from standards.iteh.ai



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2016, Publié en Suisse

Droits de reproduction réservés. Sauf indication contraire, 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, l'affichage sur l'internet ou sur un Intranet, sans autorisation écrite préalable. Les demandes d'autorisation peuvent être adressées à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Ch. de Blandonnet 8 • CP 401
CH-1214 Vernier, Geneva, Switzerland
Tel. +41 22 749 01 11
Fax +41 22 749 09 47
copyright@iso.org
www.iso.org

Sommaire

Page

Avant-propos	iv
Introduction	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Principe	2
4 Interférences	2
5 Réactifs	3
6 Appareillage	6
7 Échantillonnage et prétraitement des échantillons	7
8 Mode opératoire	7
8.1 Extraction	7
8.2 Purification de l'extrait	8
8.3 Mesurage et intégration du chromatogramme	8
8.4 Étalonnage	9
8.4.1 Généralités	9
8.4.2 Étalonnage de base	9
8.4.3 Identification et quantification au moyen de combinaisons de fragments massiques	10
8.4.4 Calcul des résultats	11
8.4.5 Contrôles qualité de l'étalonnage interne	11
9 Expression des résultats	12
10 Rapport d'essai	12
Annexe A (normative) Programmation de l'extraction par fluide pressurisé	13
Annexe B (informative) Explication de l'étalonnage de la somme des SCCP par régression linéaire multiple	14
Annexe C (informative) Exemples de conditions types de CG/SM	19
Annexe D (normative) Autre méthode de purification par chromatographie sur colonne	23
Annexe E (informative) Autre méthode de purification par chromatographie d'exclusion stérique	25
Annexe F (informative) Chromatogrammes types des solutions étalons de 1 µg/ml	26
Annexe G (informative) Représentation de la qualité de l'ajustement de l'étalonnage	27
Annexe H (informative) Exemple de récupération des solutions de contrôle qualité	28
Annexe I (informative) Chromatogrammes d'échantillons réels	30
Annexe J (informative) Données de performance	32
Annexe K (informative) Solutions de contrôle qualité	33
Bibliographie	34

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier, de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'OMC concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir le lien suivant: [Avant-propos — Informations supplémentaires](#).

Le comité chargé de l'élaboration du présent document est l'ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

La présente version corrigée de l'ISO 18635:2016 comprend la correction suivante.

— Annexe G, Figure G.1 apparaît maintenant correctement, remplaçant un doublon de la Figure F.1

Introduction

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

Sample Document

get full document from standards.iteh.ai

Sample Document

get full document from standards.iteh.ai

Qualité de l'eau — Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte dans les sédiments et matières en suspension (particules) — Méthode par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CPG-SM) et ionisation chimique négative (ICN)

AVERTISSEMENT — Il convient que l'utilisateur du présent document connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Le présent document n'a pas pour but de traiter de tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur de la présente norme 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 indispensable que les essais menés selon le présent document soient effectués par un personnel adéquatement qualifié.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode de détermination quantitative de la somme de *n*-alcanes polychlorés à chaîne courte, également connus sous le nom de paraffines polychlorées à chaîne courte (SCCP), ayant une chaîne carbonée comprise entre *n*-C₁₀ et *n*-C₁₃ inclus, dans des mélanges dont la fraction massique («teneur») de chlore varie de 50 % et 67 %, englobant approximativement 6 000 des 8 000 congénères environ.

La présente méthode est applicable à la détermination de la somme des SCCP dans les sédiments et les matières en suspension (particules), les boues d'épuration et le sol, par chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse en mode d'ionisation négative par capture d'électrons (CG-INCE-SM).

Selon la matrice et les capacités de détection de la CG-INCE-SM, la méthode peut être appliquée aux échantillons contenant, par exemple, de 0,03 µg/g à 3 µg/g de la somme des SCCP.

2 Références normatives

Les documents ci-après, dans leur intégralité ou non, sont des références normatives indispensables à 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 5667-12, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 12: Guide général pour l'échantillonnage des sédiments*

ISO 5667-13, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 13: Lignes directrices pour l'échantillonnage de boues*

ISO 5667-17, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 17: Lignes directrices pour l'échantillonnage des matières solides en suspension*

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 12010, *Qualité de l'eau — Détermination des alcanes polychlorés à chaîne courte (SCCP) dans l'eau — Méthode par chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse (CG-SM) avec ionisation chimique négative (ICN)*

3 Principe

Détermination de la somme des SCCP ayant une chaîne carbonée comprise entre $n\text{-C}_{10}$ à $n\text{-C}_{13}$ inclus, dans des mélanges techniques et leurs évolutions dans l'environnement dont la fraction massique (« teneur ») en chlore varie de 50 % à 67 % (soit environ 3 atomes à 10 atomes de chlore par molécule), et demeure indépendante du mode de répartition du nombre d'atomes de carbone des congénères. Il n'est pas nécessaire de chercher à connaître la teneur en chlore.

Les échantillons sont dopés avec un étalon interne et extraits par extraction par fluide pressurisé avec un solvant organique. L'étape d'extraction de l'échantillon est suivie d'une étape de purification par chromatographie sur colonne et par chromatographie d'exclusion stérique destinée à éliminer les composés susceptibles de provoquer des interférences. La chromatographie en phase gazeuse (CG) est effectuée sur une colonne capillaire courte, sur une plage étroite de temps de rétention. La détection des fragments massiques sélectionnés est réalisée par spectrométrie de masse (SM) en mode de suivi d'ions sélectionnés fonctionnant en mode d'ionisation négative par capture d'électrons (INCE). Les fragments massiques et les compositions des solutions étalons utilisées dans la présente Norme internationale sont essentiels à l'analyse de la somme des SCCP.

Le chromatogramme des ions sélectionnés est intégré sur la totalité de la plage de temps de rétention des SCCP. La quantification de la somme des SCCP est effectuée après réalisation d'un étalonnage par régression linéaire multiple, obtenu en mesurant des solutions de différents mélanges de SCCP dopés avec un étalon interne.

La somme des SCCP analysés comprend les différents SCCP, y compris leurs diverses teneurs en chlore et les divers modes de répartition de leurs atomes de chlore rencontrés dans les mélanges techniques et dans les compositions de l'environnement. L'étalonnage nécessite au moins trois mélanges étalons avec des compositions différentes.

Ces mélanges étalons reproduisent différents mélanges rencontrés dans l'environnement. Seule la quantification par régression linéaire multiple réalisée avec ces mélanges spécifiques permet de quantifier les divers mélanges de SCCP observés dans l'environnement et dans les compositions techniques décrites dans le domaine d'application et dans la Référence [6]. Il n'est pas possible d'utiliser un seul mélange étalon pour cette tâche complexe.

4 Interférences

Les interférences non spécifiques à la matrice ou provenant d'autres sources environnementales sont prises en compte par l'étape de purification décrite. Une réduction supplémentaire des effets de matrice peut être obtenue en réduisant la résolution de la spectrométrie de masse à 0,4 uma par exemple, ce qui est souvent possible avec un spectromètre de masse quadrupôle. Les masses exactes sont de 374,9588; 410,9169 et 422,9355 (voir la Référence [6]).

En appliquant l'intégralité du protocole, une sélection de polluants chlorés a été soumise à essai et aucun ne s'est avéré provoquer des interférences en deçà des concentrations indiquées dans le [Tableau 1](#).

Tableau 1 — Concentration maximale à laquelle aucune interférence supérieure à la limite de quantification de 0,03 µg/g n'est observée

Composés susceptibles de provoquer des interférences	Concentration maximale à laquelle aucune interférence supérieure à la limite de quantification de 0,03 µg/g n'est observée
Aroclor 1262 ^a	0,25 µg/g
Aroclor 1242 ^a	2 µg/g
Aroclor 1221 ^a	2 µg/g
Camphéclore (toxaphène)	0,35 µg/g
Halowax 1014 ^a	2 µg/g
Halowax 1051 ^a	0,08 µg/g
MCCP (<i>n</i> -alcanes chlorés à chaîne moyenne) 42 %	2 µg/g
MCCP (<i>n</i> -alcanes chlorés à chaîne moyenne) 52 %	1,2 µg/g
MCCP (<i>n</i> -alcanes chlorés à chaîne moyenne) 57 %	2 µg/g
^a Aroclor 1262, Aroclor 1242, Aroclor 1221, Halowax 1014 et Halowax 1051 sont des produits disponibles dans le commerce. Cette information est donnée par souci de commodité à l'intention des utilisateurs du présent document et ne saurait constituer un engagement de l'ISO à l'égard de ce produit.	

5 Réactifs

Utiliser des solvants et des réactifs de pureté suffisante, c'est-à-dire renfermant des concentrations de SCCP suffisamment faibles pour être négligées, par exemple inférieures à la limite de détection de la méthode.

Soumettre régulièrement des blancs à l'intégralité du mode opératoire pour assurer ainsi un contrôle analytique de qualité adéquat.

5.1 Solvants pour l'extraction, la chromatographie sur colonne et la préparation des solutions mères

Le solvant d'extraction est le *n*-heptane. D'autres solvants non polaires, tels que le *n*-hexane (C₆H₁₄) et le cyclohexane (C₆H₁₂), peuvent être utilisés à condition d'obtenir des rendements d'extraction comparables à ceux du *n*-heptane.

Pour le conditionnement des colonnes de purification, utiliser des mélanges de *n*-heptane et de propanone (acétone) comme décrit ci-dessous.

5.2 Solutions mères de SCCP de référence

Utiliser des solutions du commerce, par exemple dans le cyclohexane ou le *n*-hexane, de mélanges initiaux de congénères SCCP de longueur de chaîne carbonée définie, et de différentes teneurs en chlore connues (voir les deux premières colonnes du [Tableau 2](#)). Sinon, employer des solutions prêtes à l'emploi disponibles dans le commerce et de composition identique.

Des mélanges de solutions synthétiques sont utilisés pour simuler les SCCP rencontrés dans l'environnement ou les produits techniques de SCCP. Par exemple, la solution mère mélangée synthétique «Eau du lac Ontario» est mélangée pour ressembler à l'eau du lac Ontario, comme indiqué dans la Référence [5]. Elle se caractérise par une teneur relativement élevée en C₁₀ à C₁₂, notamment en C₁₂, et par une faible teneur en chlore, comme ceci est partiellement indiqué dans les échantillons d'eau également. La solution mère mélangée synthétique «Perche» simule une répartition du nombre d'atomes de carbone rencontrée chez une perche (voir la Référence [6]). Le mélange étalon «Sédiments de la Drevnice» simule un mélange naturel rapporté dans les sédiments de la rivière Drevnice (voir la Référence [7]) renfermant une forte teneur en C₁₃ et une teneur en chlore plus élevée.

Les compositions des mélanges étalons ainsi que les solutions d'assurance qualité sont obligatoires pour pouvoir quantifier les différents mélanges de SCCP. Un exemple de récupération des solutions de contrôle qualité est présenté dans l'[Annexe H](#).

Préparer les solutions «Eau du lac Ontario», «Perche» et «Sédiments de la Drevnice» conformément au [Tableau 2](#).

Tableau 2 — Solutions mères de substances de référence

Solutions étalons, par exemple dans du <i>n</i> -heptane			Solutions étalons mélangées synthétiques proches, des mélanges environnementaux		
Longueur de la chaîne <i>n</i> -alcane	Teneur en chlore (%) des mélanges de chaînes carbonées individuelles	Nombre moyen d'atomes de chlore dans les molécules (calculé)	«Eau du lac Ontario»	«Perche»	«Sédiments de la Drevnice»
Teneur en chlore calculée (%)			50,2	60,6	65,0
Composition, ng/ml					
C ₁₀	44,82	3,22			
C ₁₀	50,18	3,97	1 000		
C ₁₀	55,00	4,79	1 000		
C ₁₀	60,09	5,86		500	
C ₁₀	65,02	7,16		1 100	280
C ₁₁	45,50	3,63	1 000		
C ₁₁	50,21	4,37	1 000		
C ₁₁	55,20	5,31		600	
C ₁₁	60,53	6,55		1 000	500
C ₁₁	65,25	7,94		3 000	660
C ₁₂	45,32	3,93	2 000		
C ₁₂	50,18	4,76	2 000	800	
C ₁₂	55,00	5,74	2 000	2 000	
C ₁₂	65,08	8,59		900	1 000
C ₁₂	69,98	10,62			830
C ₁₃	44,90	4,19			
C ₁₃	50,23	5,16			
C ₁₃	55,03	6,22			
C ₁₃	59,98	7,56		100	730
C ₁₃	65,18	9,34			6 000
Somme des SCCP (ng/ml)			10 000	10 000	10 000

La teneur en chlore des mélanges (troisième colonne) correspond à la moyenne pondérée.

Stocker les solutions préparées au réfrigérateur, à une température comprise entre 2 °C et 6 °C.

5.3 Solutions mères d'étalon interne préparées à partir de congénères individuels.

Préparer, à partir de solutions étalons de congénères individuels proposées dans le commerce, une solution mère dans la propanone (acétone) ([5.1](#)) à une concentration de, par exemple, 1 µg/ml.

- Des congénères individuels de SCCP ayant une teneur en chlore comprise entre 50 % et 67 % conviennent comme étalons internes, à condition que les traces observées lors de la détection

spectrométrie de masse ne soient pas affectées par les composants matriciels, par exemple le 1,1,1,3,11,13,13,13-octachlorotridécane, à par exemple 0,1 µg/ml.

NOTE 1 Les différents congénères individuels de SCCP utilisés comme étalons internes contribuent probablement à la somme des SCCP dans les échantillons environnementaux. Cette contribution est cependant < 1 % environ, ce qui signifie que l'augmentation de l'incertitude de mesure est négligeable.

NOTE 2 Différents congénères individuels de SCCP peuvent présenter des facteurs de réponse différents; il peut par conséquent s'avérer nécessaire d'utiliser des concentrations différentes.

Il convient de stocker les solutions au réfrigérateur, à une température comprise entre 2 °C et 6 °C.

5.4 Solutions d'étalonnage.

Utiliser les mélanges étalons conformément au [Tableau 2](#). Préparer au moins neuf solutions d'étalonnage (voir le [Tableau 3](#)), à des concentrations appropriées à la capacité de détection du spectromètre de masse. Combiner et diluer les solutions ([5.2](#)) et la solution mère d'étalon interne ([5.3](#)) avec du *n*-heptane, de manière à préparer des solutions correspondant à la plage d'étalonnage, comme indiqué par exemple dans le [Tableau 3](#).

Tableau 3 — Solutions d'étalonnage

Mélange	«Eau du lac Ontario»	«Perche»	«Sédiments de la Drevnice»	Étalon interne
	µg/ml	µg/ml	µg/ml	1,1,1,3,11,13,13,13-octachlorotridécane µg/ml
Somme des SCCP, µg/ml				
0,15	0,15			0,1
0,15		0,15		0,1
0,15			0,15	0,1
0,6	0,6			0,1
0,6		0,6		0,1
0,6			0,6	0,1
1	1			0,1
1		1		0,1
1			1	0,1
2	2			0,1
2		2		0,1
2			2	0,1
3	3			0,1
3		3		0,1
3			3	0,1

Les solutions peuvent être stockées au réfrigérateur pendant au moins 4 semaines. Avant utilisation, vérifier la concentration des solutions d'étalonnage par rapport à un étalon préparé de manière indépendante.

Des solutions de contrôle qualité peuvent être préparées pour vérifier l'étalonnage de manière indépendante. Pour cela, utiliser les mélanges d'étalonnage donnés dans l'ISO 12010 (voir l'[Annexe K](#)). Ces mélanges sont disponibles dans le commerce (par exemple dans le cyclohexane ou le *n*-hexane).

5.5 Matériaux auxiliaires d'extraction et de purification.

5.5.1 Sable siliceux de grande pureté, granulométrie entre 600 µm et 850 µm, sans blancs de contamination.

5.5.2 Poudre de cuivre, granulométrie < 63 µm.

5.5.3 Acide chlorhydrique à 2 mol/l.

5.5.4 Al₂O₃, neutre, forte activité, (10 % d'eau).

5.5.5 Laine de verre.

5.6 Gaz vecteurs, pour CG-SM, de grande pureté et conformes aux spécifications du fabricant.

5.7 Azote, N₂, pureté ≥ 99,996 % en fraction volumique, pour concentrer les solutions.

5.8 Sulfate de sodium, anhydre, Na₂SO₄, en poudre.

6 Appareillage

Nettoyer toute la verrerie en la rinçant à l'acétone (propanone) ([5.1](#)).

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 Appareil de lyophilisation.

6.3 Congélateur.

6.4 Mortier et pilon, ou broyeur.

6.5 Étuves de séchage, capables de maintenir la température entre 100 °C et 400 °C pour calciner et conserver le matériel de purification, calciner la verrerie et déterminer la teneur en résidus secs des échantillons.

6.6 Appareil de tamisage avec tamis ayant des mailles (dimensions d'ouverture) appropriées, par exemple 2 mm.

6.7 Dessiccateur.

6.8 Extracteur par fluide pressurisé (PLE) et filtre adapté au dispositif.

6.9 Dispositif d'évaporation.

Par exemple, évaporateur rotatif, turbo-évaporateur ou dispositif de concentration sous vide.

6.10 Colonnes en verre pour purification chromatographique.

6.11 Système de purification CG (avec conception modulaire).

6.11.1 Pompe, injecteur d'échantillonnage, rack d'échantillons, collecteur de fractions.