

RECOMMANDATION  
INTERNATIONALE

**OIML R 82**

Edition 1989 (F)

---

Chromatographes en phase gazeuse pour la mesure  
des pollutions par pesticide et autres substances toxiques

Gas chromatograph for measuring pollution from pesticides  
and other toxic substances

---



ORGANISATION INTERNATIONALE  
DE MÉTROLOGIE LÉGALE

---

INTERNATIONAL ORGANIZATION  
OF LEGAL METROLOGY

## Avant-propos

L'Organisation Internationale de Métrologie Légale (OIML) est une organisation intergouvernementale mondiale dont l'objectif premier est d'harmoniser les réglementations et les contrôles métrologiques appliqués par les services nationaux de métrologie, ou organismes apparentés, de ses États Membres.

Les deux principales catégories de publications OIML sont:

- les **Recommandations Internationales (OIML R)**, qui sont des modèles de réglementations fixant les caractéristiques métrologiques d'instruments de mesure et les méthodes et moyens de contrôle de leur conformité ; les États Membres de l'OIML doivent mettre ces Recommandations en application dans toute la mesure du possible;
- les **Documents Internationaux (OIML D)**, qui sont de nature informative et destinés à améliorer l'activité des services de métrologie.

Les projets de Recommandations et Documents OIML sont élaborés par des comités techniques ou sous-comités composés d'États Membres. Certaines institutions internationales et régionales y participent aussi sur une base consultative.

Des accords de coopération ont été conclus entre l'OIML et certaines institutions, comme l'ISO et la CEI, pour éviter des prescriptions contradictoires; en conséquence les fabricants et utilisateurs d'instruments de mesure, les laboratoires d'essais, etc. peuvent appliquer simultanément les publications OIML et celles d'autres institutions.

Les Recommandations Internationales et Documents Internationaux sont publiés en français (F) et en anglais (E) et sont périodiquement soumis à révision.

La présente publication – référence OIML R 82 (F), édition 1989 – placée sous la responsabilité du TC 16/SC 3 *Pesticides et autres substances polluantes toxiques*, a été sanctionnée par la Conférence Internationale de Métrologie Légale en 1988.

Les publications de l'OIML peuvent être obtenues au siège de l'Organisation:

Bureau International de Métrologie Légale  
11, rue Turgot - 75009 Paris - France  
Téléphone: 33 (0)1 48 78 12 82 et 42 85 27 11  
Fax: 33 (0)1 42 82 17 27  
E-mail: [biml@oiml.org](mailto:biml@oiml.org)  
Internet: [www.oiml.org](http://www.oiml.org)

# CHROMATOGRAPHES en PHASE GAZEUSE

## pour la MESURE des POLLUTIONS par PESTICIDES

### et AUTRES SUBSTANCES TOXIQUES

#### 1. Objet

1.1. La présente Recommandation fixe les exigences, les procédures et les essais pour vérifier les performances des chromatographes en phase gazeuse lorsque ces instruments sont utilisés pour le mesurage de pesticides et autres substances toxiques dans le cadre des programmes de contrôle de pollution et de qualité des produits alimentaires, prescrits par des lois et règlements nationaux. Elle n'a pas pour objet d'exclure tout autre moyen équivalent de mesurage ou d'analyse de ces substances. On trouve sur le marché nombre de chromatographes utilisant une grande variété de techniques et de méthodes pour détecter qualitativement et quantitativement les composants d'un échantillon [1, 2, 3]. De plus ces instruments sont utilisés pour l'analyse d'un grand nombre de types d'échantillons provenant par exemple des eaux souterraines, des eaux de ruissellement, des rejets industriels, des terres et des sédiments, des tissus végétaux et animaux, des aliments. En général il faut appliquer à des types d'échantillons différents des techniques de préparation différentes avant l'analyse par un chromatographe en phase gazeuse. Les techniques d'échantillonnage et les méthodes d'analyse ne sont pas spécifiées dans la présente Recommandation; cependant on trouvera en Annexe A.1 des références à des exemples de méthodes applicables.

1.2. Les composants d'un échantillon peuvent être détectés avec un chromatographe en phase gazeuse s'ils peuvent traverser la colonne du chromatographe sans être affectés de manière sensible par l'adsorption ou la décomposition thermique ou catalytique. Certains composants difficiles, non volatiles ou thermiquement instables, peuvent être transformés en dérivés volatiles et stables et peuvent être séparés et détectés par le chromatographe. Le Tableau 1 donne une liste d'exemples de types de composants qui peuvent être détectés par un chromatographe.

Tableau 1

Exemples de types de composants détectables par un chromatographe en phase gazeuse

Type de composants (*)	Exemples de détecteurs utilisables (**)
Organohalogènes	Capture d'électrons et conductivité électrolytique
Carbamates	Conductivité électrolytique et détecteur thermoionique
Organophosphates	Détecteur thermoionique et détecteur à photométrie de flamme
Carbures aromatiques polynucléaires	Ionisation de flamme
Benzène	Photoionisation et ionisation de flamme
Phthalates	Capture d'électrons et ionisation de flamme
Nitrates et amines	Détecteur thermoionique

(\*) Certains composants peuvent devoir être transformés avant analyse.

(\*\*) Le choix du détecteur est en général déterminé par la composition de l'échantillon, sa concentration en composés intéressants et sa matrice.

## 2. Application

- 2.1. L'application des chromatographes en phase gazeuse aux mesurages dans le domaine de l'environnement est traitée dans les références [4] et [5].
- 2.2. Les performances d'un instrument donné dépendent des qualités de ses composants individuels et de leur combinaison. En conséquence, des performances supérieures à celles spécifiées dans la présente Recommandation peuvent être obtenues en optimisant les performances des composants du système de mesure par rapport aux propriétés physiques et chimiques, connues ou supposées, des échantillons à analyser. Le succès dépend alors des connaissances, de l'habileté et de l'expérience de la personne chargée de l'analyse.

## 3. Terminologie

- 3.1. **Gaz porteur**  
Partie de la phase mobile utilisée pour balayer ou éluer les composants de l'échantillon à travers la colonne.
- 3.2. **Phase mobile**  
Ensemble formé du gaz porteur et de la portion d'échantillon introduite dans la colonne.
- 3.3. **Phase stationnaire**  
Phase liquide ou solide, composée de matériaux actifs immobiles qui adsorbent sélectivement les composants de l'échantillon dans la colonne.
- 3.4. **Elution**  
Extraction d'un composant de l'échantillon de la phase stationnaire par la phase mobile.
- 3.5. **Colonne**  
Tube qui contient la phase stationnaire et à travers lequel s'écoule la phase mobile gazeuse.
- 3.6. **Support solide**  
En général, matériau inerte dans la colonne qui maintient la phase stationnaire, qui consiste en des particules poreuses ou non poreuses, ou en la paroi intérieure de la colonne elle-même, ou en une combinaison de ces deux systèmes, et sur lequel s'écoule le gaz porteur.
- 3.7. **Dispositif d'injection**  
Moyen par lequel l'échantillon est introduit dans la colonne de chromatographie en phase gazeuse.
- 3.8. **Détecteur**  
Dispositif qui réagit aux composants de l'échantillon élues dans le gaz porteur sortant de la colonne.
- 3.9. **Temps de rétention**  
Temps qui s'écoule entre l'injection d'un composant de l'échantillon et l'enregistrement du maximum de son pic.
- 3.10. **Limite de détection**  
Débit massique (pour les détecteurs sensibles au débit massique) ou concentration (pour les détecteurs sensibles à la concentration) qui fournit un signal égal à trois fois le niveau de bruit à court terme déterminé sur une base statistique.

Note: Ce terme est parfois désigné comme "défectabilité minimale" ou "limite minimale de défectabilité" dans les références ou dans la documentation des constructeurs. Il est parfois défini comme un signal de sortie égal à un autre multiple (2 ou 10) du niveau de bruit et peut varier selon que le chromatographe est utilisé pour une analyse quantitative ou pour une analyse qualitative.

### 3.11. Etendue dynamique d'un détecteur

Etendue des débits massiques ou des concentrations des composants de l'échantillon d'essai dans laquelle une variation du débit massique produit une variation du signal du détecteur. La limite inférieure est donnée par la limite de détection et la limite supérieure correspond au débit massique ou concentration le plus élevé auquel une légère augmentation supplémentaire du débit ou de la concentration ne produit plus d'augmentation observable du signal du détecteur. La valeur de l'étendue dynamique est donnée par le rapport de la limite supérieure à la limite inférieure; elle est supérieure ou égale à la valeur de l'étendue linéaire.

### 3.12. Etendue linéaire du détecteur

Etendue des débits massiques ou des concentrations de l'échantillon d'essai dans le gaz porteur pour laquelle sa sensibilité reste constante dans une plage de 5 %. Elle est exprimée par le rapport entre la limite de détection et la limite supérieure de linéarité (voir Figure 1).

### 3.13. Bruit

Manifestation d'une variation du signal de sortie du chromatographe. Il peut être divisé en deux composants:

3.13.1. Le bruit à court terme comprend toutes les variations aléatoires observables du signal en provenance du détecteur ou d'autres composants, et dont la fréquence est de l'ordre d'un ou de quelques cycles par minute.

3.13.2. La dérive est la pente moyenne du signal de base mesurée sur une demi-heure au minimum.

### 3.14. Sensibilité d'un chromatographe

Signal de sortie pour une masse des composants intéressants de l'échantillon dans le gaz porteur égale à l'unité ; elle s'exprime selon l'une des deux manières suivantes:

3.14.1. Pour un détecteur sensible à la concentration, elle s'exprime en  $A \cdot \text{ml/g}$  ou en  $V \cdot \text{mL/g}$  par l'équation:

$$S = \frac{P \cdot F}{M}$$

où:

P : surface du pic,

F : débit du gaz porteur,

M : masse de l'échantillon dans le gaz porteur.

3.14.2. Pour un détecteur sensible au débit massique, elle s'exprime en  $A \cdot \text{s/g}$  ou  $V \cdot \text{s/g}$  par l'équation:

$$S = \frac{P}{M}$$

où les symboles ont la même définition qu'au point 3.14.1.

Note: La Figure 1 illustre graphiquement le concept de limite de détection et d'étendue linéaire pour une certaine étendue de la sensibilité.

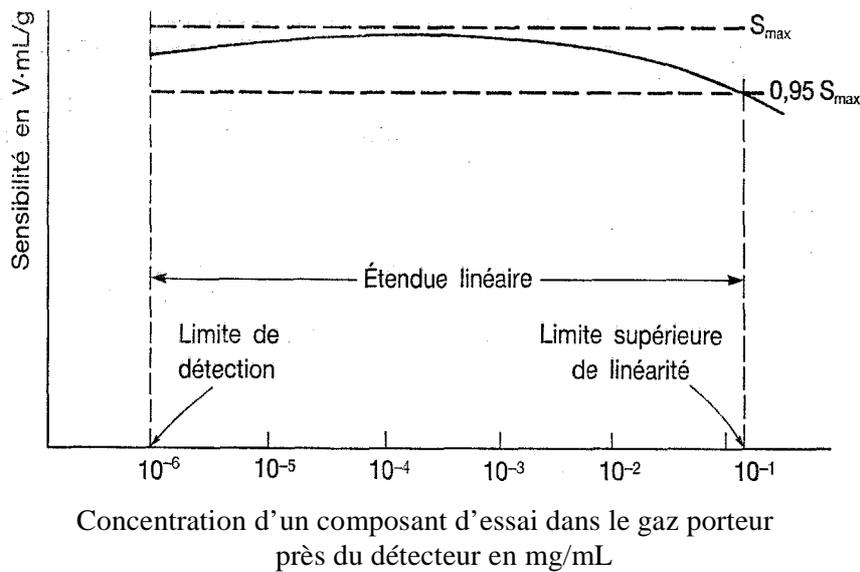


Figure 1. Exemple de relation entre étendue linéaire et autres caractéristiques du détecteur du chromatographe

Note: Pour plus d'informations sur la terminologie utilisée en chromatographie en phase gazeuse et relations entre caractéristiques, voir [1, 6, 7, 8].

#### 4. Description de l'instrument

##### 4.1. Généralités

4.1.1. Un diagramme de chromatographe est donné en Figure 2. Le gaz porteur inerte circule à un débit contrôlé entre la source à gauche et la colonne, à travers un régulateur de pression puis un injecteur d'échantillon. L'échantillon à analyser est introduit sous forme de solide, de liquide ou de gaz par un dispositif d'injection. S'il est solide ou liquide, il est vaporisé avant d'être introduit dans la colonne par le gaz porteur. Les produits élués en provenance de la colonne réagissent avec le détecteur qui répond aux composants de l'échantillon. Le signal de sortie du détecteur est instantanément affiché ou mis en mémoire par un système de traitement des données. Les gaz en provenance de la colonne sont relâchés dans l'atmosphère, éventuellement à travers une hotte.

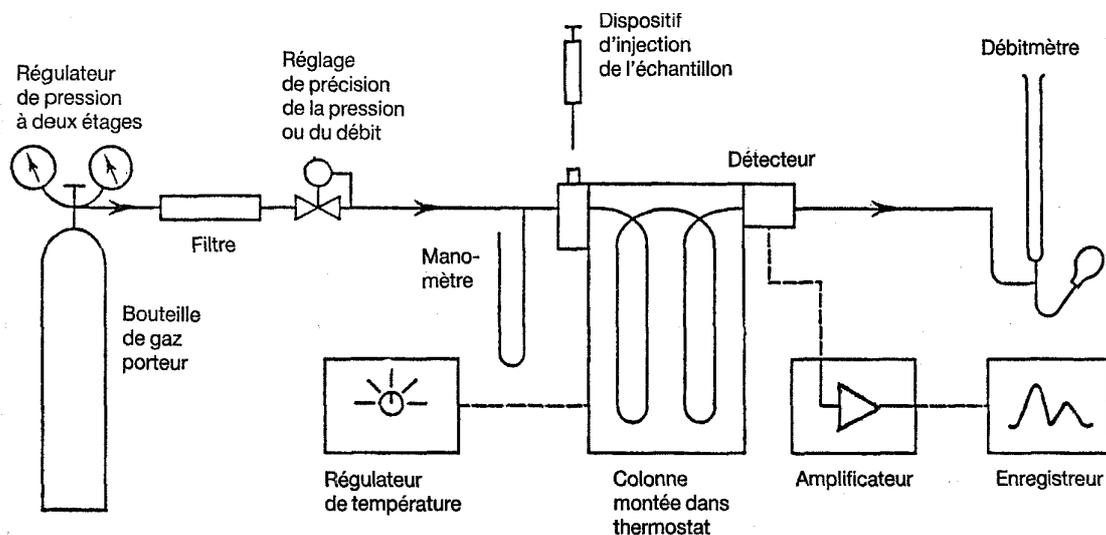


Figure 2. Schéma d'un système chromatographique en phase gazeuse

4.1.2. L'analyse chromatographique en phase gazeuse est basée sur la séparation des composants de l'échantillon par la colonne. La séparation, ou la répartition, des composants de l'échantillon dépend des paramètres de fonctionnement de la colonne comme le débit du gaz, la température, la pression de vapeur et les propriétés de l'adsorbant liquide ou solide.

4.1.3. La concentration des composants de l'échantillon élués dans la colonne est mesurée en fonction du temps par un détecteur dont le signal de sortie est enregistré par un système de traitement des données.

On appelle chromatogramme le tracé représentant le signal de sortie du détecteur en fonction du temps. Les aires des pics, ou les hauteurs des pics, peuvent être reliées à la concentration des composants de l'échantillon.

Note: Pour davantage de détails sur les chromatographes en phase gazeuse, voir [1, 2, 7].

## 4.2. Eléments

Les éléments principaux du chromatographe sont les suivants: système de contrôle pneumatique pour le gaz porteur, dispositif d'injection, colonne, four, détecteur et système de traitement de données. Une brève description de ces éléments est donnée ci-après.

4.2.1. Le gaz porteur doit être suffisamment pur, inerte vis-à-vis de la phase stationnaire, et compatible avec le détecteur.

4.2.2. Les dispositifs d'injection couramment utilisés sont des types suivants.

4.2.2.1. Dispositif d'injection pour colonne remplie à travers lequel l'échantillon est introduit dans la partie juste avant la phase stationnaire de la colonne.

4.2.2.2. Dispositif d'injection pour colonne capillaire sans partage à travers lequel la totalité de l'échantillon est injectée à l'endroit de la vaporisation par chaleur, en tête de la colonne capillaire. A un moment précis après l'injection, la plus grande partie du débit de gaz porteur s'échappe dans l'atmosphère et le reste est introduit dans la colonne.

4.2.2.3. Dispositif d'injection pour colonne capillaire avec partage à travers lequel l'échantillon est injecté dans un endroit chauffé et vaporisé en tête de colonne, où il est mélangé avec le gaz porteur et divisé dans une proportion contrôlée en deux parties dont l'une entre dans la colonne et l'autre s'échappe dans l'atmosphère.

4.2.2.4. Dispositif d'injection directe sur la colonne capillaire à travers lequel l'échantillon est directement introduit juste avant la phase stationnaire.

4.2.2.5. Dispositif d'injection directe inclus dans la colonne capillaire à travers lequel l'échantillon liquide est introduit directement dans la colonne à température ambiante ou inférieure à l'ambiante. Ce procédé évite les problèmes de décomposition thermique ou d'effet d'adsorption relatifs aux composés à haut point d'ébullition, que l'on rencontre avec certains injecteurs à vaporisation.

4.2.2.6. Dispositif d'injection par purge de septum et captage [9, 10] par lequel, avant injection dans la colonne, les composants organiques volatiles d'une grande variété de types d'échantillons, y compris l'eau, les eaux usées, les sédiments, le sol, les aliments, les tissus biologiques, sont concentrés en utilisant une chambre d'échantillonnage à espace de tête dynamique et un sorbant de captage (cryogénique ou non cryogénique).

Note: D'autres types de dispositifs d'injection peuvent être appropriés en fonction de la forme et de la concentration de l'échantillon y compris les dispositifs d'injection à espace de tête statique et à enrichissement de l'échantillon.

4.2.3. La colonne peut être d'un des deux types suivants: remplie ou capillaire (tubulaire ouverte).

Note: Voir [11] pour des informations plus détaillées sur les applications des colonnes capillaires.

4.2.4. Le détecteur peut être d'un des types suivants, ou d'un type équivalent.

4.2.4.1. FID - Le détecteur à ionisation de flamme [8, 12] utilise une flamme d'hydrogène et d'air pour ioniser les composants de l'échantillon. Ces ions sont recueillis par une électrode dont le potentiel est différent de celui du jet d'hydrogène. Le courant mesuré sur l'électrode collectrice est fonction du débit massique des composants de l'échantillon.

4.2.4.2. ECD - Le détecteur par capture d'électrons [13, 14] utilise une chambre d'ionisation dans laquelle le gaz provenant de la colonne est ionisé par une source radioactive. Les électrons ainsi générés sont capturés par les molécules de l'échantillon et provoquent une variation du courant collecté dans la chambre d'ionisation par rapport à celui qui est collecté avec le gaz porteur seul. Pour collecter les ions on applique transversalement à la chambre de réaction une tension négative soit constante, soit intermittente. La variation de signal en résultant est fonction de la concentration du composant intéressant de l'échantillon.

4.2.4.3. FPD - Le détecteur à photométrie de flamme [14] est sensible à la lumière émise par les composants de l'échantillon dans une flamme. Il consiste en une flamme d'hydrogène et d'air, une fenêtre optique, un filtre optique pour sélectionner les longueurs d'onde de lumière émise, et un électromètre pour mesurer le courant de sortie d'un photomultiplicateur. Par une sélection judicieuse du filtre, de la géométrie du brûleur et des débits du gaz porteur, le détecteur photométrique peut être conçu pour répondre sélectivement aux émissions optiques de certains types de molécules de l'échantillon tout en ne répondant pas aux émissions en provenance d'autres types.

4.2.4.4. TID - Le détecteur thermoionique [15] consiste en une électrode de verre alcalin ou de matière réfractaire qui, chauffée, ionise sélectivement les composants de l'échantillon contenant de l'azote et du phosphore. Les ions collectés produisent une variation du signal qui est fonction du débit massique de ces composants de l'échantillon.

4.2.4.5. ELCD - Le détecteur à conductivité électrolytique [16] consiste en un four de réduction et une cellule de conductivité pour liquide. Les composants de l'échantillon sont oxydés ou réduits par un gaz réactif (tel que l'air ou l'hydrogène) dans un four à haute température. Les composés chimiques formés sont dissous dans un solvant dans la cellule de conductivité. La variation de la conductivité de la cellule avec le temps est fonction du débit massique des composants de l'échantillon. Grâce à un choix approprié du gaz réactif, du dispositif de lavage et du solvant, le détecteur à conductivité électrolytique est sélectif pour les composants de l'échantillon contenant des halogènes, de l'azote ou du soufre.

Note: On désigne également ce détecteur sous le nom de détecteur à conductivité électrolytique Hall (HECD) en référence à un de ses inventeurs, R.C. Hall.

4.2.4.6. PID - Le détecteur à photoionisation [11] ionise les composants de l'échantillon élués à travers la colonne en utilisant une source scellée de rayons ultraviolets dans une chambre d'ionisation. Les composants dans l'effluent qui ont une énergie d'ionisation inférieure à l'énergie photonique de la source de lumière ultraviolette sont ionisés et collectés sur une électrode. La variation de courant qui en résulte est mesurée avec un électromètre et est fonction de la concentration des composants de l'échantillon.

4.2.4.7. TCD - Le détecteur à conductivité thermique [17] utilise en général soit des fils chauds, soit des thermistances en tant qu'éléments sensibles. Les deux types utilisent deux éléments, l'un situé dans le courant de référence du gaz porteur pur et l'autre dans les gaz élués par la colonne. La variation dans le refroidissement, et donc de la résistance entre les éléments sensibles, produit une variation du signal qui est fonction de la concentration des composants de l'échantillon.

Note: Le détecteur à conductivité thermique a une sensibilité très faible comparée aux autres types de détecteurs décrits et n'est pas approprié pour les mesurages de pollutions faibles.

4.2.5. Le système de traitement de données peut comprendre un ou plusieurs des trois éléments suivants: affichage direct, enregistreur graphique, dispositif intérateur et de calcul.

Un système peut incorporer les fonctions des trois éléments et enregistre en général le signal de sortie du détecteur en fonction du temps.

## 5. Exigences métrologiques

### 5.1. Température du four de colonne et de la zone d'injection

5.1.1. La stabilité isothermique du four de colonne doit être de  $\pm 0,5$  °C entre 10 °C au-dessus de la température ambiante et 350 °C. Des applications spéciales peuvent exiger une stabilité de température au-delà de cette étendue de température. Pendant l'analyse, la stabilité devrait être maintenue dans toute l'étendue de température pour des variations de la température ambiante de 10 °C ou de la tension d'alimentation de 10 %.

Note: L'exigence sur la stabilité de température des colonnes capillaires devrait être considérée aussi bien du point de vue de la dépendance entre le débit du gaz porteur et la température de la colonne que de l'influence des variations de la température sur la répétabilité du temps de rétention pour les composants de l'échantillon. En vue d'obtenir les meilleures performances, l'instabilité de la température doit par conséquent être aussi faible que possible et peut dans des conditions appropriées ne pas dépasser  $\pm 0,1$  °C [11].

5.1.2. Les gradients de température dans le four de colonne, mesurés autour de la colonne, ne doivent pas dépasser la plus grande de ces deux valeurs:  $\pm 1$  °C ou  $\pm 1$  % de la température isothermique choisie.

5.1.3. Des variations programmées de la température doivent pouvoir s'effectuer entre  $1$  °C · min<sup>-1</sup> et  $25$  °C · min<sup>-1</sup> dans l'étendue de température de 50 à 200 °C et entre au moins  $1$  °C · min<sup>-1</sup> et  $15$  °C · min<sup>-1</sup> dans l'étendue de température de 200 à 350 °C. L'écart-type de la répétabilité de la température pour toute variation programmée doit être inférieur à la plus grande de ces deux valeurs:  $\pm 1$  °C ou  $\pm 1$  %.

5.1.4. Dans l'étendue allant de la température ambiante à 375 °C, les températures de la zone d'injection doivent être ajustables par échelons de 10 °C et avoir un écart-type de répétabilité ne dépassant pas la plus grande de ces deux valeurs:  $\pm 1$  °C ou  $\pm 1$  %.

Note: Un dispositif d'injection chauffé peut être considéré comme ayant trois zones de température: la zone d'injection, un gradient de température par rapport à l'ambiance et un gradient de température par rapport au four. Il en résulte que la température du dispositif le long de la zone d'injection variera en fonction de la température ambiante et de celles du point d'injection et du four.

### 5.2. Gaz porteur

5.2.1. Pour les colonnes remplies, le débit du gaz porteur doit pouvoir être réglé dans l'étendue allant de 5 à 75 mL · min<sup>-1</sup>; pour les colonnes capillaires, la pression du gaz porteur doit pouvoir être réglée dans l'étendue 3 à 170 kPa. Les valeurs choisies pour le débit ou la pression du gaz doivent être régulées à  $\pm 1$  %.

5.2.2. La pureté du gaz porteur affecte les performances du chromatographe. Le degré de pureté exigé dépend du détecteur utilisé et de l'application (Voir point 6.1.).

### 5.3. Détecteurs

Les détecteurs doivent de préférence avoir les caractéristiques de performance types données ci-après.

Note: L'étendue dynamique n'est pas spécifiée pour un détecteur étant donné qu'elle n'est utile que lorsqu'on applique un étalonnage spécial ou une technique particulière de traitement des données. Bruit et dérive sont inclus dans les spécifications de limite de détection. Sauf dans le cas du point 5.3.7, le courant de sortie du détecteur entre en général dans un électromètre qui convertit le signal en une tension qui est appliquée au système de traitement de données ou d'enregistrement. En conséquence la sensibilité de la sortie du chromatographe dépend de l'électromètre utilisé.

#### 5.3.1. Détecteur à ionisation de flamme [12]

Sélectivité	composé carboné organique
Sensibilité	0,005 - 0,02 A · s/g
Limite de détection	1 - 10 pg/s
Etendue linéaire	$10^6$ - $10^7$
Composant d'essai	n-Butane

#### 5.3.2. Détecteur par capture d'électrons [13]

Sélectivité	affinité électronique
Sensibilité	2 - 200 A · mL/g (tension) 65 - 500 Hz · mL/pg (intensité)
Limite de détection	0,1 - 1,0 pg/mL
Etendue linéaire	$10^2$ (tension) $10^3$ - $10^4$ (intensité)
Composant d'essai	Lindane

Note: "Tension" signifie que le mode de fonctionnement est selon la méthode à tension continue constante et "intensité" selon la méthode dans laquelle une intensité constante régule une source d'impulsions à intervalles variables. Dans ce dernier cas un convertisseur fréquence-tension est utilisé pour transmettre le signal jusqu'au système de traitement de données ou d'enregistrement.

#### 5.3.3. Détecteur à photométrie de flamme [14]

Sélectivité	phosphore (P)/soufre (S)
Sensibilité	20 - 200 A · s/g (P) 2 - 20 A · s/g (S)
Limite de détection	0,5 - 5 pg/s (P) 10 - 100 pg/s (S)
Etendue linéaire	$10^3$ - $10^5$ (P) $10^2$ - $10^3$ (S)
Composants d'essai	Tributylphosphate (P) Hexafluorure de soufre (S)

Note: En ce qui concerne le soufre, le détecteur à photométrie de flamme a en général une réponse non linéaire sous forme d'une puissance du débit massique des atomes de soufre, en général selon une loi quadratique.

#### 5.3.4. Détecteur thermoionique [15]

Sélectivité	phosphore (P)/azote (N)
Sensibilité	0,4 A · s/g (P) 0,2 A · s/g (N)
Limite de détection	25 pg/s (P) 50 pg/s (N)
Etendue linéaire	$10^4$ (P) $10^5$ (N)
Composants d'essai	Malathion (P) Azobenzène (N)

### 5.3.5. Détecteur à conductivité électrolytique [16]

Sélectivité	azote (N)/soufre (S)/chlore (Cl)
Sensibilité	1 A · mL/g (Cl)
Limite de détection	2 - 4 pg/s (N) 2 pg/s (S) 0,5 pg/s (Cl)
Etendue linéaire	10 <sup>4</sup> (N) 10 <sup>4</sup> (S) 10 <sup>5</sup> - 10 <sup>6</sup> (Cl)
Composant d'essai	Tétrachloréthane

Note: Le fonctionnement et la sélectivité propres au détecteur dépendent de la combinaison gaz réactif-composition du four, de la température, du dispositif de lavage et du solvant. L'heptachlorure peut également être utilisé comme composant d'essai. La sensibilité spécifiée s'applique aux conditions suivantes: débit du gaz porteur = 30 mL/min, débit du gaz réactif (H<sub>2</sub>) = 100 mL/min, débit du solvant (méthanol) = 20 à 50 µL/min, température du réacteur = 850 °C. Ces conditions et le solvant spécifique peuvent varier selon le constructeur de l'instrument et selon que l'on utilise des colonnes remplies ou capillaires.

### 5.3.6. Détecteur à photoionisation [11]

Sélectivité	Hydrocarbure organique et quelques composants non organiques
Sensibilité	0,01 - 0,1 A · mL/g
Limite de détection	1 - 10 pg/mL
Etendue linéaire	10 <sup>4</sup>
Composant d'essai	Benzène
Conditions de la lampe	10,0 - 12,2 eV à 1 mA

Note: Les caractéristiques s'appliquent à l'utilisation d'hélium comme gaz porteur à un débit de 30 mL/min.

### 5.3.7. Détecteur à conductivité thermique

Sélectivité	_____
Sensibilité	5 × 10 <sup>3</sup> - 15 × 10 <sup>3</sup> V · mL/g
Limite de détection	300 - 10 <sup>4</sup> pg/mL
Etendue linéaire	10 <sup>3</sup> - 10 <sup>6</sup>
Composant d'essai	n-butane

## 5.4. Traitement de données

Le système de traitement de données doit pouvoir produire un enregistrement précis et conservable de la réponse du détecteur et des autres données essentielles de l'analyse.

## 6. Exigences techniques

### 6.1. Gaz porteurs

6.1.1. On doit utiliser un gaz porteur approprié à la méthode d'analyse et au détecteur du chromatographe. Les plus courants sont: hydrogène, hélium (He et méthane), azote, argon (Ar et méthane) et air.

6.1.2. Les traces de vapeurs et particules non souhaitables doivent être enlevées au moyen d'épurateurs à tamis moléculaire, de filtres et de filtres séchoirs qui doivent être placés dans la conduite d'alimentation de gaz aussi près que possible de la colonne.

## 6.2. Colonnes

6.2.1. L'instrument devrait permettre l'utilisation de colonnes remplies et/ou des colonnes capillaires. Le choix de la colonne dépend de l'échantillon et de la méthode d'analyse.

6.2.2. Les colonnes doivent être entièrement faites de verre ou de silice fondue afin de diminuer le risque de décomposition des pesticides par contact avec les surfaces métalliques chaudes, en particulier de cuivre.

6.2.3. On doit utiliser une phase stationnaire, liquide ou solide, qui permette la séparation du (des) composant(s) intéressant(s) de l'échantillon.

## 6.3. Systèmes de contrôle de température

6.3.1. La régulation de la température de la colonne doit pouvoir fournir des variations rapides de température qui peuvent être automatiquement programmées. Le niveau de température et les variations programmées dépendent des composants à analyser et de la méthode d'analyse.

Note: On utilise presque universellement un four à air forcé. Des réchauffeurs électriques isolés à température constante peuvent être utilisés mais ne sont habituellement utiles que dans des conditions ambiantes relativement constantes.

6.3.2. Les détecteurs et les dispositifs d'injection doivent avoir un système de contrôle des températures séparé de celui du four de colonne afin d'assurer une bonne répétabilité du signal de sortie.

## 6.4. Marquage

Tous les éléments principaux du chromatographe et du système de traitement des données doivent porter de manière visible les informations suivantes:

- nom du constructeur,
- type d'instrument et numéro de série,
- exigences relatives à la tension, à la fréquence et à l'intensité.

## 7. Instructions pratiques

7.1. Les chromatographes en phase gazeuse nécessitent l'utilisation de tensions élevées, de gaz comprimés, de températures élevées et peuvent également inclure des radiations ultraviolettes et des matériaux radioactifs. Des étiquettes d'avertissement doivent être placées de manière visible sur l'instrument afin d'avertir l'utilisateur des risques potentiels. Ces étiquettes doivent respecter les réglementations nationales de sécurité.

7.2. Les constructeurs de chromatographes en phase gazeuse doivent fournir un manuel qui décrit le fonctionnement et l'entretien de routine. Un manuel plus complet pour l'entretien et la réparation doit être disponible sur demande.

7.3. Avant l'installation d'un chromatographe, tous les facteurs d'environnement doivent être pris en considération. Les constructeurs doivent fournir les spécifications pour la consommation électrique, y compris les variations maximales pour la tension d'alimentation et la fréquence. Les spécifications doivent également inclure les conditions normales de fonctionnement pour la température ambiante, l'humidité, la pureté de l'air, les vibrations et les exigences relatives à la dissipation de chaleur.

Note: Des conseils pour les essais sous facteurs d'influence sont donnés dans le Document International OIML D11: "Exigences générales pour les instruments de mesure électroniques".

## 8. Contrôles métrologiques

### 8.1. Considérations générales

8.1.1. Un chromatographe est un instrument complexe qui peut comprendre, pour une analyse complète, un certain nombre de dispositifs d'injection, de colonnes et de détecteurs. Les éléments principaux utilisés dépendent de la méthode reconnue comme appropriée pour l'analyse d'un échantillon spécifique par l'organisme national responsable du contrôle de la pollution. En conséquence, les contrôles traditionnels de métrologie légale, qui comprennent l'essai et l'approbation de modèle et les vérifications primitives et ultérieures, peuvent ne pas être appropriés à ces instruments. Cependant le contrôle devrait de préférence inclure au moins les procédures de contrôle de qualité spécifiées au point 8.2, comme moyen d'assurer de manière continue l'intégrité métrologique des chromatographes en phase gazeuse.

8.1.2. Des procédures de contrôle de qualité pour les méthodes particulières d'analyse devraient également être établies par les organismes nationaux responsables. Les procédures peuvent inclure la manière de s'assurer du bien fondé des mesurages faits par les laboratoires utilisateurs, par une accréditation de ces laboratoires utilisateurs et par un contrôle de leurs aptitudes au moyen d'intercomparaisons.

### 8.2. Procédures de contrôle de qualité

8.2.1. A son installation, un chromatographe en phase gazeuse doit subir un essai initial avec un composant d'essai fourni par le constructeur pour chaque détecteur. Les résultats de cet essai doivent être conformes aux spécifications du constructeur.

8.2.2. Si à un moment quelconque le chromatographe montre des performances en dehors des spécifications du constructeur, il doit être remis dans les conditions de son essai initial et subir de nouveau un essai. Cette procédure peut permettre de déterminer si le chromatographe a besoin d'être réajusté ou si Un de ses éléments doit être remplacé, ou s'il nécessite un autre type de réparation.

8.2.3. Un essai du chromatographe complet, tel que décrit en Annexe A.2, doit être effectué de façon routinière en utilisant des matériaux de référence ou des échantillons spécialement préparés et appropriés vis-à-vis de la méthode d'analyse pour la catégorie des composants concernés.

Note: Des matériaux de référence certifiés, appropriés pour de tels essais, sont disponibles comme indiqué dans les références [4], [18], [19] et [20].

8.2.4. Les procédures de contrôle de qualité publiées par l'organisme national responsable devraient spécifier les essais de performance des chromatographes et les procédures d'étalonnage qui s'appliquent aux méthodes d'analyse pour des polluants spécifiques. Les intervalles de temps entre essais ou étalonnages doivent également être spécifiés si appropriés.

8.2.5. Pour chaque chromatographe en phase gazeuse, on doit conserver une fiche contenant les informations suivantes, par ordre chronologique:

- résultats des essais et des étalonnages, initiaux et ultérieurs de routine,
- identification, pour chaque analyse effectuée, des gaz porteurs, colonne(s), température(s) du four de colonne, détecteur(s) et système de traitement des informations,
- description des défauts de fonctionnement et des remèdes apportés,
- étendue des opérations de maintenance et/ou de réparation.

## REFERENCES

- [1] Grob, Robert L., Editor, *Modern Practice of Gas Chromatography*, John Wiley and Sons, New York (1985).
- [2] Perry, John A., *Introduction to Analytical Gas Chromatography: History and Practice*, Dekker, New York (1981).
- [3] Department of the Environment/National Water Council, Standing Committee of Analysts, *Gas Chromatography - An Essay Review 1982*, Her Majesty's Stationery Office, London.
- [4] Grob, R.L., Ed. *Chromatographic Analysis of the Environment*, 2nd Ed., Dekker, Inc., New York-Basel (1983).
- [5] Grob, R.L. and Kaiser M.A., *Environmental Problem Solving Using Gas and Liquid Chromatography*, Journal of Chromatography Library, Vol. 21, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam-Oxford-New York (1982).
- [6] IUPAC, *Compendium of Analytical Nomenclature*, Pergamon Press, Oxford (1978).
- [7] ASTM E355-77, *Practice for Gas Chromatography Terms and Relationships*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.01, ASTM, Philadelphia, PA (1985).
- [8] ASTM E260-73, *Practice for General Gas Chromatography Practices*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.01, ASTM, Philadelphia, PA (1985).
- [9] Bellar, T.A. and Lichtenberg, J.J., *Determining Volatile Organics at the Micro-gram-per-Litre Levels by Gas Chromatography*, Journal of the American Water Works Association, 66, 739 (1974).
- [10] ASTM 3871-84, Test Method for *Purgeable Organic Compounds in Water Using Headspace Sampling*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.02, ASTM, Philadelphia, PA (1985).
- [11] Lee, M.L., Yang, F.J., and Bartle, K.D., *Open Tubular Column Gas Chromatography: Theory and Practice*, John Wiley and Sons, New York, (1984).
- [12] ASTM E594-77, *Practice for Testing Flame Ionisation Detectors Used in Gas Chromatography*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.01, ASTM, Philadelphia, PA (1985).
- [13] ASTM E697-79, *Practice for Use of Electron-Capture Detectors in Gas Chromatography*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.01, ASTM, Philadelphia, PA (1985).
- [14] ASTM E840-81, *Practice for Using Flame Photometric Detectors in Gas Chromatography*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.01, ASTM, Philadelphia, PA (1985).
- [15] Patterson, P.L., *Journal of Chromatography*, Vol. 167, No. 381, (1978).
- [16] Farwell, S.O., Gage, D.R., and Kagel, R.A., *Journal of Chromatography Science*, Vol. 19, No. 358, (1981).
- [17] ASTM E516-74 (1981), *Practice for Thermal Conductivity Detectors Used in Gas Chromatography*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 14.01, ASTM, Philadelphia, PA (1985).
- [18] International Organization for Standardization, *ISO Directory of Certified Reference Materials*, Geneva, Switzerland.
- [19] Quality Assurance Division, Environmental Monitoring Systems Laboratory, Office of Research and Development, United States Environmental Protection Agency, *Analytical Reference Standards and Supplementary Data: Pesticides and Industrial Chemical*, EPA-600/4-84-082, October 1984.
- [20] United States National Bureau of Standards, *NBS Standard Reference Materials Catalogue*, NBS Special Publication 260, Gaithersburg, MD 20899, USA.

## ANNEXE A.1

### REFERENCES A DES METHODES D'ANALYSE

- A.1.1. Stremba, J., *Manual of Analytical Quality Control for Pesticides and Related Compounds in Human and Environmental Samples*, 2nd Revision, USA Environmental Protection Agency (1981).
- A.1.2. Journal of the Association of Official Analytical Chemists, Vol. 59, No. 2, (1976).
- A.1.3. United States Food and Drug Administration (FDA), *Pesticide Analytical Manual*.
- A.1.4. United States Environmental Protection Agency (EPA) Methods : *Test Methods for Organic Chemicals of Municipal and Industrial Waste Water*. EPA-600-14-82-057 and Method 608 : *Chlorinated Pesticides and PCB*.
- A.1.5. United Kingdom Health and Safety Executive (HSE), *Methods for Détermination of Hazardous Substances*, St. Hugh's Holise, Stanley Precinct, Bottle, L20 3QZ, England.
- A.1.6. Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists, 14th Ed., AOAC, Arlington, VA (1984).
- A.1.7. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, APHA-AWWA-WPFC, American Public Health Association, Washington, D.C., U.S.A., 16th Edition, (Revised every three years).
- A.1.8. ASTM D3086-79, *Test Method for Organochlorine Pesticides in Water*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 11.02, ASTM, Philadelphia, PA (1985).

## ANNEXE A.2

### ESSAI DE PERFORMANCE D'UN CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE COMPLET UTILISE POUR LA MESURE DES PESTICIDES

A.2.1. Cette procédure d'essai consiste en l'analyse d'une solution de référence contenant un mélange de pesticides halogènes dans l'eau.

A.2.2. Le but de cet essai est de s'assurer que le système chromatographique complet, comprenant le dispositif d'injection, la colonne, le détecteur et le système de traitement de données, est capable d'effectuer correctement la séparation et la détection avec la sélectivité et la répétabilité des aires de pics et de temps de rétention nécessaire. La non-sensibilité aux signaux non chromatographiques peut également être contrôlée.

A.2.3. Préparer une solution échantillon de référence en choisissant au moins 10 des pesticides halogènes suivants comme composants de l'échantillon:

- 1) Aldrine
- 2) Dichlorobényle
- 3) Heptachlore
- 4) Lindane (BHC)
- 5) Endosulfane I
- 6) Dieldrine
- 7) Endrine
- 8) DDD
- 9) DDT
- 10) Methoxychlore
- 11) Hexachlorobenzène
- 12) Tétrasil
- 13) Tétradifon
- 14) Chlordane

A.2.4. Préparer une solution concentrée contenant tous les composants choisis du point A.2.3 dans un solvant organique mélangeable à l'eau tel que acétone, méthanol ou isopropanol. La concentration de chaque composant de l'échantillon dans la solution concentrée doit être telle que lorsque 1 mL de la solution concentrée est ajoutée à de l'eau pure pour obtenir 1 l de solution de référence, les concentrations nominales finales des composants à analyser sont comprises entre 2 et 50 µg/L, comme indiqué dans le Tableau 2.

A.2.5. Choisir un dispositif d'injection, une colonne, un détecteur et un programme de température appropriés à l'instrument.

A.2.6. Effectuer 10 injections répétées de l'échantillon de référence préparé selon le point A.2.4. La répétabilité des temps de rétention pour chacun des composants de l'échantillon indiqués au point A.2.3 doit avoir un écart-type ne dépassant pas  $\pm 1$  %.

Note: La valeur du temps de rétention, pour un composant quelconque d'un échantillon, dépend des caractéristiques de la colonne utilisée; cependant, la répétabilité du temps de rétention dépend en général de la régulation de la température de la colonne et du débit du gaz porteur et est la meilleure dans les conditions de régulation optimales de ces paramètres de l'instrument (voir points 5.1 et 5.2). La rétention relative de deux colonnes similaires, pour un composant donné d'un échantillon, devrait être constante dans les limites de leur répétabilité combinée. Une concentration importante d'un composant d'un échantillon peut entraîner une dérive du temps de rétention.

A.2.7. Les performances de l'instrument sont acceptables si les exigences du point A.2.6 et du Tableau 2 sont satisfaites.

Note: Afin de vérifier l'influence de la matrice de l'échantillon sur les résultats de mesure, un échantillon de référence peut être ajouté à certains des échantillons soumis aux analyses. Si cet effet est étudié en utilisant l'échantillon de référence spécifié au point A.2.4, on devrait retrouver au moins 75 % de chacun des composants. La concentration de chaque composant dans l'échantillon d'essai devrait être au moins de une à cinq fois supérieure à la concentration du même composant dans l'échantillon soumis à l'analyse.

Tableau 2

REPETABILITE et EXACTITUDE de l'ESSAI

Composant de l'échantillon	Concentration nominale (a)	Répétabilité de l'aire du pic (b)	Rapport minimal signal/ bruit
1	2,0	10 %	500:1
2	–	”	”
3	2,0	”	”
4	–	”	”
5	–	”	”
6	2,0	”	”
7	–	”	”
8	10,0	”	1000:1
9	10,0	”	”
10	–	”	”
11	2,0	”	500:1
12	–	”	”
13	–	”	”
14	50,0	”	100:1

(a) Concentrations en µg/L des composants devant être contenus dans l'échantillon de référence du point A.2.4.

(b) Ecart-type relatif en pour-cent de l'aire du pic du signal de sortie associé à un composant de l'échantillon après 10 injections répétées de l'échantillon de référence.

## Sommaire

<i>Avant-propos</i> .....	2
1. Objet .....	3
2. Application.....	4
3. Terminologie .....	4
4. Description de l'instrument.....	6
5. Exigences métrologiques .....	9
6. Exigences techniques .....	11
7. Instructions pratiques .....	12
8. Contrôles métrologiques .....	13
Références .....	14
Annexe A.1 Références à des méthodes d'analyse .....	15
Annexe A.2 Essai de performance d'un chromatographe en phase gazeuse complet utilisé pour la mesure des pesticides .....	16