



METHODE D' ANALYSE

DÉTERMINATION DE LA TENEUR EN TÉTRACHLORÉTHYLÈNE DANS LES HUILES D'OLIVE PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

1.0 OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

La présente Norme décrit une méthode pour la détermination de la teneur en tétrachloroéthylène dans les huiles d'olive, à un intervalle de concentration de 0,02 - 0,3 mg/kg. Elle peut être utilisée également pour la détermination de certains autres chlorohydrocarbures (Note 8.1).

2.0 PRINCIPE

Incubation de l'échantillon dans une fiole fermée et analyse de l'espace de tête par chromatographie en phase gazeuse en utilisant un détecteur à capture d'électrons. Évaluation quantitative du tétrachloroéthylène après calibrage avec un étalon externe. A titre alternatif, analyse de l'huile après injection directe dans la colonne.

3.0 APPAREILLAGE

- 3.1 Fioles en verre, capacité 15-20 ml, susceptibles d'être fermées hermétiquement, munies d'un bouchon en aluminium contenant une garniture (septum) en téflon/caoutchouc (Note 8.2).
- 3.2 Pipette automatique, pour prélever des volumes de 40 µl, de préférence à déplacement positif.
- 3.3 Seringue à gaz, capacité 2500 µl (Note 8.3). A titre alternatif, pour l'analyse après injection directe, seringue ordinaire, capacité 10 µl.
- 3.4 Appareil de chromatographie en phase gazeuse, équipé d'un détecteur à capture d'électrons et d'un intégrateur.
- 3.5 Colonne capillaire ou remplie (Note 8.4), s'adaptant à l'appareil de chromatographie (3.4), avec une phase stationnaire permettant la séparation des chlorohydrocarbures (Note 8.5). Pour emploi en cas d'injection directe de l'échantillon d'essai, une pré-colonne devrait être adaptée à l'appareil de chromatographie. Conditions opératoires recommandées (Note 8.6): injecteur : 150 °C ; détecteur : 350 °C ; four : 35 °C- 85 °C.

- 3.6 Gaz vecteurs et auxiliaires : azote, hydrogène, hélium ou argon/ méthane (Note 8.7) pour chromatographie en phase gazeuse et pouvant être utilisés pour la détection par capture d'électrons.

4.0 RÉACTIFS

- 4.1 Tétrachloroéthylène pour chromatographie.
- 4.2 Dékaline (décahydronaphtalène), ou diméthylformamide ou N,N diméthylacétamide, pour chromatographie.
- 4.3 Tétrachloroéthylène, solution dans la dékaline ou tout autre solvant approprié (4.2).

Préparation :

- 4.3.1 Solution A (concentration équivalent à 10g/kg) :
Peser 1,00 g de tétrachloroéthylène (4.1) dans un flacon jaugé de 100 ml et diluer avec le solvant (4.2) jusqu'au trait de jauge.
- 4.3.2 Solution B (concentration équivalent à 100 mg/kg) : Transférer à l'aide de la pipette 1 ml de la Solution A dans un flacon jaugé de 100 ml et diluer avec le solvant (4.2) jusqu'au trait de jauge.
- 4.3.3 Solution e (concentration équivalent à 5 mg/kg) :
Transférer à l'aide de la pipette 5 ml de la Solution B dans un flacon jaugé de 100 ml et diluer avec le solvant (4.2) jusqu'au trait de jauge.
- 4.3.4 Solution D (concentration équivalent à 10mg/kg) :
Transférer à l'aide de la pipette 10 ml de la Solution B dans un flacon jaugé de 100 ml et diluer avec le solvant (4.2) jusqu'au trait de jauge.

5.0 MODE OPERATOIRE

- 5.1 Peser exactement à 10 mg près, environ 2 g de l'échantillon d'essai dans chacune des trois fioles (3.1) et ajouter, à l'aide de la pipette automatique (4.3) à la :

Fiole 1 - 40 µl du solvant (4.2)

Fiole 2 - 40 µl de la Solution C (4.3.3)

Fiole 3 - 40 µl de la Solution D (4.3.4)

Note : Les prises d'essai dans les fioles 2 et 3 doivent contenir, à des fins pratiques, des concentrations en tétrachloroéthylène égales à 0,1 et 0,2 mg/kg respectivement (Note 8.9).

- 5.2. Boucher les fioles hermétiquement, mélanger (Note 8.10) leur contenu en les agitant légèrement plusieurs fois ; en cas d'utilisation de l'analyse de l'espace de tête, introduire les fioles dans l'étuve à incubation à 70 °C pendant 60 minutes.

5.3 Chromatographie

5.3.1 Analyse de l'espace de tête : A l'aide de la seringue a gaz (3.4), injecter des volumes de 250 - 2000 μ l environ de l'espace de tête prélevés de chacune des fioles (5.1) qui ont été incubées pendant 60 minutes. Enregistrer les aires des pics obtenus pour le tétrachloroéthylène (TCE).

5.3.2 Analyse par injection directe : A l'aide de la seringue ordinaire (3.4) injecter, tour à tour, 5-10 μ l des solutions de chacune des fioles. Enregistrer les aires des pics obtenus pour le tétrachloroéthylène (TCE).

6.0 CALCUL ET EXPRESSION DES RESULTATS

6.1 Tracer une courbe d'étalonnage à partir des aires des pics enregistrés (5.4) par comparaison avec la concentration correspondante de TCE ajoutée en mg/kg.

6.2 Extrapoler la droite obtenue et enregistrer la concentration de TCE dans l'échantillon donnée par la valeur du point d'interception sur l'abscisse.

6.3 Exprimer les résultats en mg/kg pour le tétrachloroéthylène à la valeur la plus proche.

7.0 CONTRÔLE DE LA QUALITÉ ANALYTIQUE

Cf. Annexe I.

8.0 NOTES

8.1. La détermination du trichloréthylène et du chloroforme a un intervalle de concentration égal à 0.3 mg/kg s'est avérée satisfaisante à l'aide de la méthode décrite. Il en est de même pour le tétrachlorure de carbone, le 1,1,1 trichloroéthane, le dibromochlorométhane et le bromoforme.

8.2 Les fioles ne doivent être utilisées que pour une seule détermination.

8.3 La seringue doit être chauffée à une température d'environ 85 °C avant utilisation. A titre alternatif, on peut utilement employer un appareil automatique de prélèvement de l'espace de tête, une étuve thermorégulation intégrale et une seringue gaz chauffée à température contrôlée.

- 8.4 Dimensions appropriées des colonnes :
- Colonne capillaire : longueur 25 - 50 m et diamètre intérieur 0,25 - 0,35 mm (un rapport de fractionnement de 1:5 est jugé approprié).
 - Colonne remplie : longueur 2-3 m et diamètre intérieur 2 - 4 mm.
- 8.5 Phases stationnaires appropriées : SE 30, SE 52/54, OV 101, HP 5, CPSil 8, OV 17, OV 11, CPSil 13, DB 24.
- 8.6 La programmation de la température du four à 65 °C pendant 8 minutes, puis à 85 °C à raison de 3 °C/minute est jugée satisfaisante.
- 8.7 Le gaz vecteur consistant en un mélange d'argon à 10% dans le méthane augmente la sensibilité du détecteur.
- 8.8 Ces solvants sont hautement liposolubles, ils ont une pression de vapeur relativement basse, une densité et une viscosité similaires celles de l'huile d'olive.
- 8.9 A titre alternatif, le pentane peut être utilisé, mais il n'est pas recommandé.
- 8.10 Pour des concentrations de tétrachloroéthylène se situant hors de l'intervalle de 0,1 - 0,2 mg/kg, d'autres solutions étalon aux concentrations appropriées doivent être préparées.
- 8.11 Il est préférable de mélanger le contenu des fioles à l'aide d'un moyen électromécanique. Le mélange par retournement n'est pas recommandé car on risque d'introduire de l'huile dans la seringue au moment où l'aiguille perce la garniture (septum).

ANNEXE I

Contrôle de la qualité analytique

Répétabilité

Lorsque la valeur moyenne (m) des résultats de deux déterminations indépendantes, effectuées dans des conditions de répétabilité, se situe à l'intérieur de l'intervalle de valeurs figurant sur le tableau ci-après, la différence entre les résultats de ces deux déterminations ne doit pas dépasser, en valeur absolue, la limite de répétabilité (r), tirée par interpolation linéaire des données figurant sur la table précitée.

Conditions de répétabilité : les résultats de déterminations indépendantes sont obtenus avec la même méthode sur un matériel d'essai identique dans le même laboratoire, par le même opérateur, en utilisant le même appareil et dans un court intervalle de temps.

Reproductibilité

Lorsque les valeurs des résultats de deux déterminations indépendantes, effectuées dans des conditions de reproductibilité, se situent à l'intérieur de l'intervalle de valeurs figurant sur le tableau ci-après, la différence entre les résultats de ces deux déterminations ne doit pas dépasser, en valeur absolue, la limite de reproductibilité (r), tirée par interpolation linéaire des données figurant sur la table précitée.

Conditions de reproductibilité : les résultats de déterminations indépendantes sont obtenus avec la même méthode sur un matériel d'essai identique dans des laboratoires différents, par des opérateurs différents utilisant des appareils différents.

Fidélité (biais) : À la suite d'une étude collaborative (cf. tableau des données statistiques ci-après), il a été démontré que le biais de la méthode n'était pas significatif aux niveaux de tétrachloroéthylène se situant dans l'intervalle de 0,02 - 0,3 mg/kg.

Limite de détection : Au-dessous de 0,2 mg/kg en cas d'utilisation de colonnes capillaires.

Résultats statistiques et autres données obtenus à la suite de l'essai interlaboratoires

L'analyse circulaire réalisée au niveau international en 1989 dans le cadre de l'essai interlaboratoires sous la direction du Conseil oléicole international, à laquelle ont participé 7 laboratoires, a abouti aux résultats statistiques suivants, obtenus partir de deux essais sur chaque échantillon par laboratoire, évalués conformément à la Norme ISO 5725-1986:

ÉCHANTILLON	A	B	C
Nombre de laboratoires retenus après élimination de ceux rejetés	5	6	5
Nombre de laboratoires rejetés	2	1	2
Nombre de résultats acceptés	10	12	10
Valeur moyenne (en mg/kg d'échantillon)	0,02	0,1	0,3
Valeur vraie ou acceptée (mg/100 kg)	0,02	0,1	0,3
Ecart-type de répétabilité (S_r)*	0,002	0,01	0,01
Ecart-type relatif de répétabilité	9,7%	9,6%	3,9%
Limite de répétabilité (r)* $/2.8 \times S_r/$	0,006	0,027	0,032
Ecart-type de reproductibilité (S_R)*	0,009	0,023	0,025
Ecart-type relatif de reproductibilité	38,2%	23,2%	8,6%
Limite de reproductibilité (R)* $/2.8 \times S_R/$	0,025	0,066	0,070

* exprimé en mg de tétrachloroéthylène/kg d'échantillon.

Réf. bibl. : Document de travail, Conseil oléicole international, 1990.