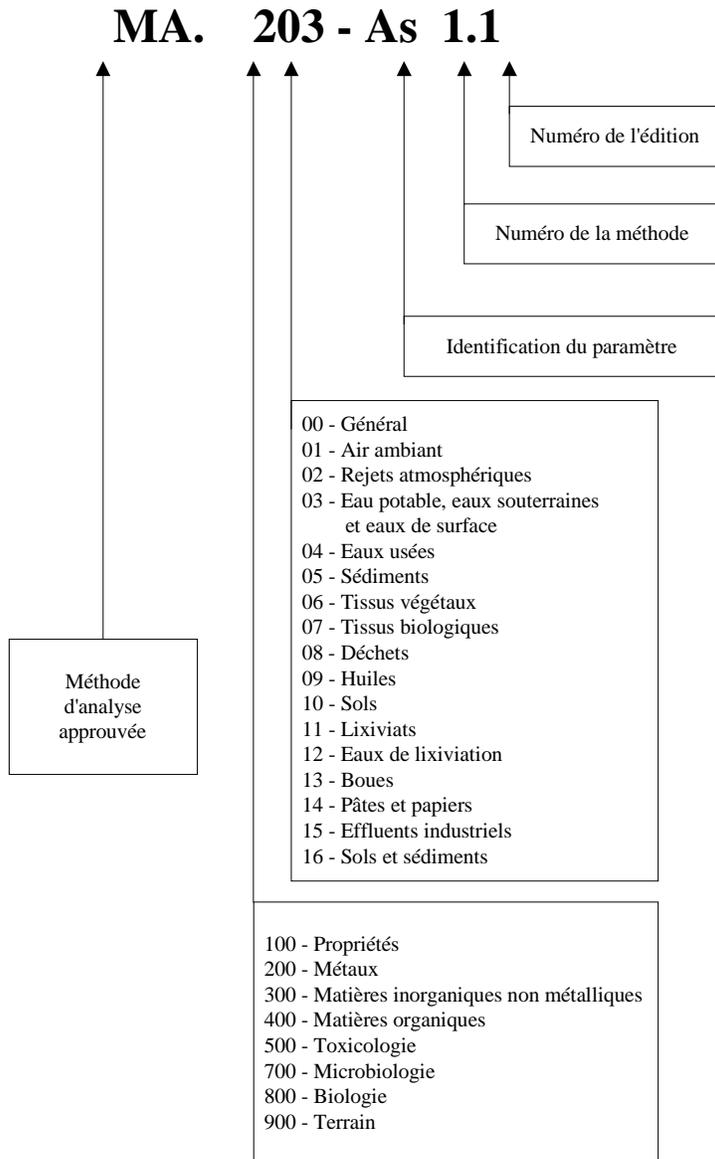


MA. 414 – Aci-g-r- 1.0
Édition : 2000-04-03
Révision : 2001-10-26 (1)

Méthode d'analyse

Détermination des acides gras et résiniques;
Dosage par chromatographie en phase gazeuse
couplée à un spectromètre de masse après
dérivation avec du BSTFA

Comment fonctionne la codification?



ÉDITION APPROUVÉE LE : 3 avril 2000

Historique de la méthode

Cette édition remplace la méthode MENVIQ. 88.01/414 - Aci. R. 1.3, publiée par le Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, en 1994.

Reproduction et traduction, même partielles, interdites sans l'autorisation du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère de l'Environnement du Québec.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Détermination des acides gras et résiniques; Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec du BSTFA. MA. 414 – Aci-g-r- 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2001, 21 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	8
3.1. Interférence	8
3.2. Limite de détection	8
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	9
3.6. Justesse	9
3.7. Pourcentage de récupération	10
4. CONSERVATION	10
5. APPAREILLAGE	10
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	11
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	13
7.1. Préparation du matériel	13
7.2. Extraction des acides gras et résiniques	13
7.3. Dérivation des acides gras et résiniques	15
7.4. Dosage	16
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	18
8.1. Critères d'identification des acides gras et résiniques	18
8.2. Calcul des résultats	18
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	19
10. BIBLIOGRAPHIE	19
ANNEXE 1	21

INTRODUCTION

Les acides gras sont des acides monocarboxyliques à chaîne avec ou sans insaturation, et les acides résiniques sont des acides monocarboxyliques tricycliques insaturés qui se trouvent dans l'oléorésine, un mélange de matières hydrophobes présentes dans les conifères et dans le tallöl, une résine contenant des sous-produits de préparation de la pâte kraft. Les oléorésines et le tallöl sont largement utilisés dans la fabrication du goudron, de la poix, de la térébenthine, du caoutchouc, des adhésifs, des enduits et des encres.

La présence de sels de nombreux acides résiniques a été identifiée dans les effluents de préparation de la pâte mécanique, dans l'eau collée non blanchie, dans les résidus de préparation du bois, dans l'effluent blanchi global des usines de préparation de papier kraft, dans les effluents du traitement au sulfite et dans les effluents des papeteries. Il existe peu de renseignements sur les concentrations présentes dans les effluents finaux rejetés dans le milieu aquatique.

Chez les poissons, la toxicité aiguë des effluents de préparation de la pâte mécanique a été attribuée dans environ 70 % des cas à la portion acide des effluents. Malgré leur toxicité aiguë, les sels d'acides gras et résiniques peuvent être dégradés par voie microbienne dans les boues activées et les eaux de surface.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet l'identification et la quantification d'une quinzaine d'acides gras et résiniques dans les effluents de pâtes et papiers.

La plage d'étalonnage utilisée au dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) se situe entre 5 et 80 ng/µl d'acides gras et résiniques.

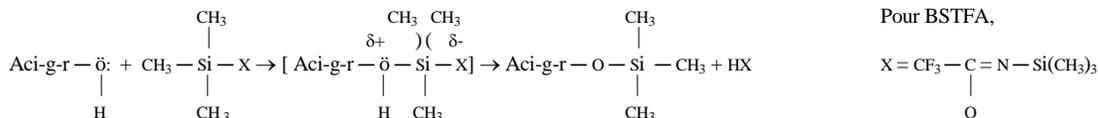
Le domaine d'application, exprimé en µg/l pour les effluents, varie en fonction des quantités extraites et des dilutions effectuées sur les extraits analysés.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination de la concentration des acides gras et résiniques s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à extraire les acides gras et résiniques à un pH 2 à l'aide de dichlorométhane puis, après concentration du dichlorométhane, à obtenir des esters triméthylsilylés par dérivation des acides à l'aide du N-O-bis-triméthylsilyle-trifluoroacétamide (« BSTFA »). De plus, un ajout d'étalons de recouvrement (« surrogates ») est effectué pour chacun des échantillons avant l'extraction et la purification.

Dans la seconde étape, les esters triméthylsilylés sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) fonctionnant dans le mode d'acquisition d'ions sélectifs (« SIM »).

La concentration des acides gras et résiniques est déterminée par comparaison des surfaces chromatographiques obtenues à un temps de rétention donné entre l'échantillon et chacune des solutions d'étalonnage des acides gras et résiniques, tout en tenant compte des surfaces obtenues pour les étalons volumétriques (hénéicosanoate de méthyle et heptadécanoate de méthyle).



Il est à souligner que lors de l'extraction, certains acides résiniques s'isomérisent. Cette isomérisation a un effet sur la concentration individuelle mais n'a aucun effet sur la concentration totale des acides résiniques.

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé « Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie ».

3.1. INTERFÉRENCE

Les interférences peuvent être causées par des contaminants coextraits contenus dans les solvants, les réactifs et la verrerie. Tous les solvants et les réactifs doivent être vérifiés régulièrement par l'analyse de blancs de méthode.

Les interférences causées par à une contamination peuvent survenir lorsqu'un échantillon qui contient une faible concentration d'acides gras et résiniques est dosé immédiatement après un échantillon dont la concentration en acides est plus élevée.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection de chacun des acides gras et résiniques contenus dans un échantillon liquide est de 15 µg/l.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification de chacun des acides gras contenus dans un échantillon liquide est de 50 µg/l.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité correspond au rapport entre le signal obtenu et la quantité de substance étalon injectée. Elle varie pour chacun des acides gras et résiniques et est fonction du spectromètre de masse, du voltage du multiplicateur, des conditions chromatographiques ainsi que de l'état de la colonne chromatographique utilisée. Selon les conditions chromatographiques présentées à la section 7.4.1, un microlitre d'une solution de 10 ng/µl donne une surface d'environ :

Composés	Ions de quantification (m/z)	Surface	Composés	Ions de quantification (m/z)	Surface
Heptadécanoate de méthyle	241	8,6 x 10 ⁵	Acide linoléique	337	3,0 x 10 ⁵
	284	1,4 x 10 ⁶		352	0,3 x 10 ⁵
Acide palmitoléique	311	8,8 x 10 ⁵	Acide linoléinique	350	0,7 x 10 ⁵
	326	0,9 x 10 ⁵		335	2,0 x 10 ⁵
Acide palmitique-d ₂	315	2,0 x 10 ⁶	Acide oléique	354	0,8 x 10 ⁵
	330	2,4 x 10 ⁵		339	7,7 x 10 ⁵
Acide palmitique	313	1,9 x 10 ⁶	Acide stéarique	341	1,4 x 10 ⁶
	328	2,3 x 10 ⁵		356	0,6 x 10 ⁵
Hénéicosanoate de méthyle	241	4,1 x 10 ⁵	Acide tricosanoïque	411	4,2 x 10 ⁵
	341	4,5 x 10 ⁵		426	0,9 x 10 ⁵
Acide pimarique	121	2,8 x 10 ⁵	Acide abiétique	256	7,7 x 10 ⁵
	359	1,8 x 10 ⁵		359	1,5 x 10 ⁵
	374	2,3 x 10 ⁵		374	1,8 x 10 ⁵
Acide sandaricopimarique	121	2,9 x 10 ⁵	Acide néoabiétique	135	1,7 x 10 ⁵
	359	4,1 x 10 ⁵		359	0,7 x 10 ⁵
	374	2,8 x 10 ⁵		374	2,4 x 10 ⁵
Acide isopimarique	241	6,1 x 10 ⁵	Acide chlorodéhydroabiétique-I	273	7,2 x 10 ⁵
	359	3,3 x 10 ⁵		275	2,4 x 10 ⁵
	374	0,8 x 10 ⁵		406	1,9 x 10 ⁵
Acide palustrique	241	6,2 x 10 ⁵	Acide chlorodéhydroabiétique-II	273	6,9 x 10 ⁵
	359	4,1 x 10 ⁵		275	2,4 x 10 ⁵
	374	3,6 x 10 ⁵		406	1,6 x 10 ⁵
Acide lévopimarique	121	0,5 x 10 ⁵	Acide dichloro-12,14-déhydroabiétique	307	4,6 x 10 ⁵
	359	0,7 x 10 ⁵		440	1,7 x 10 ⁵
	374	1,1 x 10 ⁵		442	1,2 x 10 ⁵
Acide déhydroabiétique	239	2,7 x 10 ⁶	Acide dichloro-9,10-stéarique	117	1,2 x 10 ⁵
	357	5,6 x 10 ⁵		262	0,4 x 10 ⁵
	372	5,2 x 10 ⁵		409	0,3 x 10 ⁴

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La replicabilité d'une série de mesures ($n_1 = 8$) à une concentration de 100 µg/l en acides gras et résiniques est présentée à l'annexe 1.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures avec des échantillons de contrôles de qualité à une concentration de 250 µg/l en acides gras et résiniques est présentée à l'annexe 1. Concernant les acides gras totaux et acides résiniques totaux, la répétabilité, à un niveau de 1780 et 2620 µg/l respectivement, est de 14 et 11 % pour les acides gras totaux et acides résiniques totaux.

3.6. JUSTESSE

La justesse d'une série de mesures ($n_1 = 8$) à une concentration de 100 µg/l en acides gras et résiniques est présentée à l'annexe 1.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le pourcentage de récupération basé sur une série de mesures ($n_1 = 8$) à une concentration de 100 µg/l en acides gras et résiniques est présentée à l'annexe 1.

4. CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre exempt de contaminants.

Conserver les échantillons à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un injecteur « split/splitless » et couplé à un échantillonneur automatique
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 30 m et d'un diamètre interne de 0,25 mm, de type DB-5.625 ou DB-5MS, dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 µm
- 5.3. Spectromètre de masse permettant l'impact électronique et fonctionnant dans le mode d'acquisition d'ions sélectifs « SIM »
- 5.4. Système informatique d'acquisition et de traitement de données couplé à une imprimante
- 5.5. Agitateur rotatif (de type « Rollacell »)
- 5.6. Évaporateur rotatif sous vide
- 5.7. Système d'évaporation sous jet d'azote
- 5.8. Microbalance dont la sensibilité est de 0,01 mg
- 5.9. Extracteur à plaque chauffante (de type « Soxhlet »)
- 5.10. Bloc chauffant pour la dérivation
- 5.11. Agitateur Vortex

NOTE – La verrerie (ampoules, colonnettes, bechers, etc.) doit être lavée, séchée et décontaminée selon le document de référence interne DR-09-04-COL-01, intitulé « Instructions de lavage ».

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les solvants utilisés sont de qualité « glass distilled » ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée est filtrée sur une membrane de 5 µm, traitée sur charbon activé, déminéralisée, puis distillée.

6.1. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9) 50 % V/V

Par exemple, diluer graduellement 500 ml d'H₂SO₄ concentré dans environ 400 ml d'eau en agitant après chaque addition, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.2. Sulfate de sodium, Na₂SO₄ (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le Na₂SO₄ en le chauffant à 650 °C pendant une nuit, laisser refroidir au dessiccateur, puis transférer dans un contenant en verre.

6.3. Laine de verre

Décontaminer la laine de verre avec du dichlorométhane avant son utilisation.

6.4. N-O-bis-triméthylsilyle-trifluoroacétamide (BSTFA), C₈H₁₈ONSi₂F₃ (CAS n° 25561-302)

6.5. Acétone, (CH₃)₂CO (CAS n° 67-64-1)

6.6. Hexane, C₆H₁₄ (CAS n° 110-54-3)

6.7. Dichlorométhane, CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)

6.8. Cartouches d'extraction

Décontaminer les cartouches avec l'extracteur à plaque chauffante à l'aide de dichlorométhane pendant un minimum de 4 heures.

6.9. Solution d'étalon de recouvrement à 200 ng/µl

Une solution mère, à environ 5 mg/ml de l'étalon de recouvrement, est préparée dans de l'acétone, puis une dilution est par la suite préparée dans l'acétone afin d'obtenir une concentration de 200 ng/µl.

Étalon de recouvrement	CAS n°	Conc. initiale (mg/ml)	Conc. finale (ng/µl)
Acide palmitique-d ₂	57-10-3	5	200

6.10. Solution combinée d'étalons volumétriques à 50 ng/µl et d'étalon de dérivation à 20 ng/µl

Une solution mère à environ 1,25 mg/ml de chacun des étalons volumétriques et une solution mère à environ 0,5 mg/ml de l'étalon de dérivation, sont préparées dans un mélange acétone : hexane (40 : 10). Un mélange de ces solutions est par la suite préparé dans l'acétone afin d'obtenir une concentration de 50 ng/μl de chacun des étalons volumétriques et de 20 ng/μl pour le standard de dérivation.

Étalons volumétriques	CAS n°	Conc. initiale (mg/ml)	Conc. finale (ng/μl)
Hénéicosanoate de méthyle	6064-90-0	1,25	50
Heptadécanoate de méthyle	1731-92-6	1,25	50

Étalon de dérivation	CAS n°	Conc. initiale (mg/ml)	Conc. finale (ng/μl)
Acide tricosanoïque	2433-96-7	0,5	20

6.11. Solution intermédiaire des étalons de dosage à 200 ng/μl

Une solution mère, à environ 5 mg/ml de chacun des étalons de dosage, est préparée dans de l'acétone, puis un mélange de ces solutions est par la suite préparé dans l'acétone afin d'obtenir une concentration de 200 ng/μl de chacun des étalons de dosage.

Étalons de dosage	CAS n°	Concentration (ng/μl)
Acide palmitoléique	373-49-9	200
Acide palmitique	57-10-3	200
Acide linoléique	60-33-3	200
Acide linoléique	463-40-1	200
Acide oléique	112-80-1	200
Acide stéarique	57-11-4	200
Acide dichloro-9,10-stéarique	5829-48-1	200
Acide pimarique	127-27-5	200
Acide sandaricopimarique	471-74-9	200
Acide isopimarique	5835-26-7	200
Acide palustrique	1945-53-5	200
Acide lévopimarique	79-54-9	200
Acide déhydroabiétique	1740-19-8	200
Acide abiétique	514-10-3	200
Acide néoabiétique	471-77-2	200
Acide chlorodéhydroabiétique-I	57055-38-6	200
Acide chlorodéhydroabiétique-II	57055-38-6	200
Acide dichloro-12,14-déhydroabiétique	57055-39-7	200

NOTE – Faire attention car cette solution est plus ou moins stable dans le temps.

6.12. Solution pour l'étalonnage du GC/MS à 20 ng/μl

Préparer cette solution à partir des solutions suivantes : solution d'étalon de recouvrement à 200 ng/μl (cf. 6.9) et solution intermédiaire des étalons de dosage à 200 ng/μl (cf. 6.11) en les diluant par un facteur 10; le solvant utilisé est l'acétone. Cette solution d'étalonnage doit subir l'étape de dérivation décrite à la section 7.3.2.

6.13. Solution de dilution

Cette solution est préparée en diluant 400 μl de la solution d'étalons volumétriques à 1,25 mg/ml (cf. 6.10) dans 10 ml de BSTFA.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-chimie », DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL

NOTE – Tout le matériel utilisé (verrerie, pinces, laine de verre, Na₂SO₄, etc.) doit préalablement être décontaminé avec les solvants appropriés.

7.2. EXTRACTION DES ACIDES GRAS ET RÉSINIQUES

- Homogénéiser l'échantillon et l'acidifier jusqu'à un pH 2 par ajout d'H₂SO₄ 50 % (V/V) s'il y a lieu.
- Introduire un volume connu d'échantillon (de préférence 800 ml) dans une bouteille de 1 litre à goulot étroit.
- Ajouter 500 μl de la solution d'étalon de recouvrement de 200 ng/μl (cf. 6.9). Agiter légèrement et laisser échapper la surpression. Bien sécher le goulot de la bouteille, y déposer un carré de téflon décontaminé ou utiliser les bouchons avec intérieur en téflon et fermer hermétiquement.
- Placer sur l'agitateur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant 30 à 60 minutes.
- Filtrer l'échantillon sur filtre Whatman 934-AH.
- Transférer le filtrat dans la même bouteille de 1 litre à goulot étroit.

Le filtre et le filtrat sont traités en deux étapes décrites dans les sections suivantes.

7.2.1. Traitement du filtre

Étape 1 (jour 1)

- Placer le filtre Whatman 934-AH dans une cartouche pour extracteur à plaque chauffante.
- Ajouter 300 ml de dichlorométhane dans le ballon à fond plat de l'extracteur et effectuer le montage de l'extracteur à plaque chauffante.
- Chauffer jusqu'à l'obtention d'un rythme d'environ 20 cycles/heure pendant une nuit.

Étape 2 (jour 2)

- Laisser refroidir et transférer tout le dichlorométhane contenu dans le siphon ainsi que celui restant dans la cartouche dans le ballon à fond plat.
- Rincer l'extracteur avec du dichlorométhane et transférer le matériel de rinçage dans le ballon à fond plat.
- À l'aide d'un évaporateur rotatif, évaporer sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 10 ml.
- Assécher sur la même colonnette de Na_2SO_4 et recueillir dans le même ballon de 500 ml ayant servi pour le traitement du filtrat.

7.2.2. Traitement du filtrat

Étape 1 (jour 1)

- Rincer le Büchner et l'erlenmeyer ayant servi à la filtration avec 100 ml de dichlorométhane et transférer le solvant dans la bouteille contenant le filtrat. Fermer et agiter vigoureusement, puis laisser échapper la surpression. Bien sécher le goulot de la bouteille et fermer hermétiquement. Placer sur l'agitateur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant une nuit (après environ 15 minutes, s'assurer que la bouteille ne coule pas).

Étape 2 (jour 2)

- Transférer le liquide dans une ampoule à décantation et laisser décanter.
- Récupérer et assécher la phase organique (phase inférieure) en la faisant passer sur une colonnette de Na_2SO_4 et la recueillir dans un ballon à évaporation de 500 ml.
- Remettre la phase aqueuse dans la bouteille à goulot étroit et extraire de nouveau avec 50 ml de dichlorométhane pendant une heure à l'aide de l'agitateur rotatif.
- Séparer et assécher la phase organique comme précédemment, puis rincer la colonnette avec du dichlorométhane.

- À l'aide d'un évaporateur rotatif, évaporer sous vide jusqu'à environ 10 ml.
- Combiner avec la portion filtre et évaporer à nouveau jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 ml.
- Transférer dans un tube (jaugé à 5 ml) et rincer le ballon avec au moins trois portions de dichlorométhane.
- Évaporer au n-Evap si nécessaire et compléter à 5 ml avec du dichlorométhane. Effectuer la dérivation tel que décrite à la section 7.3.1.

7.3. DÉRIVATION DES ACIDES GRAS ET RÉSINIQUES

- Décontaminer les vials de dérivation 2 ou 3 fois avec de l'acétone et/ou du dichlorométhane avant l'utilisation.

7.3.1. Dérivation des échantillons

- Introduire 100 µl d'extrait¹ et 100 µl de la solution combinée d'étalons volumétriques à 50 ng/µl et d'étalon de dérivation à 20 ng/µl (*cf.* 6.10) dans un vial de 2 ml et évaporer à sec.

NOTE – La présence d'eau inhibe la dérivation.

- Ajouter 100 µl de BSTFA, mettre un bouchon de téflon, agiter au vortex puis chauffer le mélange à 80 °C² pendant 15 minutes.
- Laisser refroidir et transférer dans des microvials d'injection.
- Si nécessaire, faire des dilutions en utilisant la solution de dilution (*cf.* 6.13). Par exemple, une dilution de 5x est préparée en prenant 20 µl de l'extrait dérivé et 80 µl de la solution de dilution (*cf.* 6.13). Cependant, il faut s'assurer de conserver au moins 100 µl d'extrait non dilué pour l'injection de ce dernier si nécessaire.
- Décontaminer les vials de dérivation à l'acétone et/ou au dichlorométhane après usage.

7.3.2. Dérivation des étalons pour la courbe d'étalonnage

- Pour la dérivation des étalons, introduire les volumes présentés dans le tableau suivant et procéder à la dérivation telle qu'indiquée précédemment.

¹ Si des dilutions sont prévues, introduire 200 µl d'extrait et 200 µl de la solution combinée d'étalons volumétriques à 50 ng/µl et d'étalon de dérivation à 20 ng/µl (*cf.* 6.10), évaporer à sec et ajouter 200 µl de BSTFA.

² La température est un facteur très important; elle doit être maintenue à au moins 80 °C pendant 15 minutes pour que la dérivation soit complète. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons dans le bloc chauffant, la température baisse de plusieurs degrés.

Concentration de l'étalon de dosage (ng/μl)	Volume de la solution d'étalonnage à 20 ng/μl (μl)	Volume de la solution d'étalons volumétriques à 50 ng/μl et d'étalon de dérivation à 20 ng/μl (μl)	Volume de BSTFA (μl)
5	50*	200	200
10	50	100	100
20	200*	200	200
30	150	100	100
40	200	100	100
80	400	100	100

* Ces étalons sont dérivés en double car ils peuvent être injectés plus d'une fois dans la séquence de dosage.

– Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.4.

7.4. DOSAGE

7.4.1. Conditions instrumentales

Les conditions du chromatographe en phase gazeuse utilisé sont les suivantes :

INJECTEUR : « Splitless », température de l'injecteur : 250 °C

COLONNE : Colonne de type DB-5.625 ou DB-5MS d'une longueur de 30 m x 0,25 Di avec une phase stationnaire de 0,25 μm
Débit de 1 ml/min
Température initiale : 130 °C durant 2 minutes
1^{er} palier de programmation :
Taux : 10 °C/min
Final : 180 °C
2^e palier de programmation :
Taux : 3 °C/min
Final : 245 °C
3^e palier de programmation :
Taux : 15 °C/min
Final : 300 °C durant 5 minutes

VOLUME D'INJECTION : 1 μl

Les conditions du spectromètre de masse utilisé sont les suivantes :

Mode d'ionisation : impact électronique
Mode d'acquisition : ions sélectifs
Interface : directe à 250 °C
Multiplicateur : tel que requis
Délai pour le solvant (MS) : 3 minutes

Tableau récapitulatif des conditions d'analyse utilisées :

Nom du composé	Étalon volumétrique utilisé	Ions de quantification (m/z)			T. de réten. app. min.
	Heptadécanoate de méthyle	241,00	284,00		17,56
Acide palmitoléique	Idem	311,00	326,00		17,47
Acide palmitique-d ₂	Idem	315,00	330,00		17,96
Acide palmitique	Idem	313,00	328,00		18,02
Acide linoléique	Idem	337,00	352,00		22,27
Acide linoléique	Idem	350,00	335,00		22,44
Acide oléique	Idem	354,00	339,00		22,45
Acide stéarique	Idem	341,00	356,00		23,17
Acide dichlorostéarique	Idem	117,00	262,00	409,00	31,48
Acide pimarique	Idem	121,00	359,00	374,00	24,68
Acide sandaricopimarique	Idem	121,00	359,00	374,00	25,11
Acide isopimarique	Idem	241,00	359,00	374,00	25,59
Acide palustrique	Idem	241,00	359,00	374,00	26,00
	Hénécicosanoate de méthyle	241,00	341,00		28,09
Acide lévopimarique	Idem	374,00	359,00	121,00	26,47
Acide déhydroabiétique	Idem	239,00	357,00	372,00	26,84
Acide abiétique	Idem	256,00	359,00	374,00	27,70
Acide néoabiétique	Idem	135,00	374,00	359,00	29,71
Acide chlorodéhydroabiétique-I	Idem	273,00	275,00	406,00	30,82
Acide chlorodéhydroabiétique-II	Idem	273,00	275,00	406,00	31,21
Acide tricosanoïque	Idem	411,00	426,00		32,87
Acide dichlorodéhydroabiétique	Idem	307,00	440,00	442,00	33,07

7.4.2. Réglage du spectromètre de masse

Avant de procéder à toute série de dosage des échantillons, faire un « Autotune » du spectromètre de masse à l'aide du perfluorotributylamine (PFTBA). Ce composé est utilisé afin de calibrer le spectromètre de masse. L'intensité relative et la résolution des ions de masse (m/z) 69, 219 et 502 sont vérifiées et ajustées au besoin. La vérification de ce réglage est effectuée à chaque série d'analyse ou aux 24 heures si la série excède 24 heures.

7.4.3. Étalonnage

Étalonner le GC/MS à l'aide des solutions d'étalonnage à 5, 10, 20, 30, 40 et 80 ng/μl (cf. 7.3.2). Les courbes d'étalonnage pour chacun des acides gras et résiniques sont considérées comme acceptables si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995. Ces courbes d'étalonnage sont

refaites avant chaque nouvelle série d'analyse. En cours d'analyse, cet étalonnage est vérifié en injectant un ou deux étalons.

7.4.4. Séquence de dosage

Injecter les étalons, échantillons et élément de contrôle de la qualité selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est élaborée à titre indicatif.

- 1- Étalon de 20 ng/μl (conditionnement du système d'analyse)
 - 2- Étalon de 5 ng/μl
 - 3- Étalon de 10 ng/μl
 - 4- Étalon de 20 ng/μl
 - 5- Étalon de 30 ng/μl
 - 6- Étalon de 40 ng/μl
 - 7- Étalon de 80 ng/μl
 - 8- Blanc de méthode
 - 9- Éléments de contrôle de la qualité
 - 10- Série d'échantillons (entre 5 et 10)
 - 11- Étalon de 20 ng/μl
 - 12- Série d'échantillons (entre 5 et 10)
 - 13- Étalon de 20 ng/μl
- etc.

La valeur de la concentration de l'étalon injecté entre chaque série d'échantillons doit se situer à $\pm 20\%$ de la valeur attendue pour les composés détectés dans les échantillons analysés dans cette série.

8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES ACIDES GRAS ET RÉSINIQUES

Le rapport des temps de rétention obtenus pour chacun des deux premiers ions choisis par acides gras et résiniques doit être égal à $1 \pm 5\%$ et le temps de rétention ne doit pas être différent de plus de 0,2 minute par rapport au temps de rétention du même composé dans la solution d'étalonnage. Lorsqu'un échantillon est très chargé, les temps de rétention sont souvent déplacés. Normalement, en diluant cet échantillon, les temps de rétention se réajustent.

Le rapport des concentrations obtenues pour chacun des deux premiers ions choisis par acides gras et résiniques doit être égal à $1 \pm 20\%$.

8.2. CALCUL DES RÉSULTATS

Les acides gras et résiniques sont dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues pour l'analyse des solutions étalons. La réponse des différents acides gras et résiniques des solutions étalons est comparée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique. La section 7.4.1 décrit les acides gras et résiniques et leur étalon volumétrique correspondant.

Les résultats sont exprimés en µg/l d'acides gras et résiniques d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V \times 1000 \times F}{Q}$$

où

- C : concentration des acides gras et résiniques contenus dans l'échantillon (µg/l);
- A : concentration des acides gras et résiniques contenus dans l'extrait dosé (µg/ml);
- V : volume final (ml);
- Q : volume d'échantillon extrait (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés dans cette section sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

Le blanc de la méthode doit être inférieur à la limite de quantification.

Le pourcentage de récupération de l'étalon de recouvrement doit se situer dans les intervalles suivants :

Étalons de recouvrement	% de récupération attendu dans les échantillons aqueux
Acide palmitique-d ₂	50-140

Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicata ou replica ne doivent pas différer de plus de 30 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à la limite de quantification.

En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.

Le pourcentage de récupération du standard de dérivation doit se situer entre 70 et 130 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Instructions de lavage, DR-09-04-COL-01, ministère de l'Environnement, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-chimie, DR-12-SCA-01, ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

HING-BIU LEE, THOMAS E. PEART AND JOHN M. CARRON, Gas Chromatographic and Mass Spectrometric Determination of some Resin and Fatty Acids in Pulpmill Effluents as their Pentafluorobenzyl Ester Derivatives, Journal of Chromatography 498, Elsevier Sciences Publisher B.V., 1990, 367-379.

ONTARIO MINISTRY OF ENVIRONMENT, Method for Resin and Fatty Acids, Laboratory Services Branch Trace Organic, 1989.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Test Methods for Evaluating Solid Waste - Physical/Chemical Methods - Method 8270, SW-846, 1986.

KNAPP, DANIEL R., Handbook of Analytical Derivatization Reactions, Wiley Interscience, 1979.

ANNEXE 1

Validations statistiques pour les échantillons aqueux

Composés	LDM (µg/l)	LQM (µg/l)	Répétabilité (%)	Répliquabilité (µg/l)	Justesse (%)	Récupération (%)
Acide palmitoléique	10	33	7,5	101,6 ± 2,7	1,6	102
Acide palmitique	15	50	9,6	103,0 ± 4,1	3,0	103
Acide linoléique	11	36	18,0	105,7 ± 3,0	5,7	106
Acide linoléinique	8,3	28	31,8	103,6 ± 2,3	3,6	104
Acide oléique	8,8	29	21,7	105,5 ± 2,4	5,5	106
Acide stéarique	14	48	7,4	102,9 ± 3,9	2,9	103
Acide dichlorostéarique	10	34	18,1	113,1 ± 2,8	13	113
Acide pimarique	8,2	27	21,2	103,1 ± 2,2	3,1	103
Acide sandaricopimarique	8,6	29	19,9	106,0 ± 2,3	6,0	106
Acide isopimarique	6,2	21	14,0	104,9 ± 1,7	4,9	105
Acide palustrique	8,3	28	12,5	124,0 ± 2,3	24	124
Acide lévopimarique*	0,2	0,7	0,0	34,9 ± 0,1	45	35
Acide déhydroabiétique	13	44	56,2	88,3 ± 3,6	12	88
Acide abiétique	9,3	31	19,5	124,5 ± 2,5	25	125
Acide néoabiétique	0,5	1,5	15,8	175,8 ± 0,1	76	176
Acide chlorodéhydroabiétique-I	7,6	25	39	105,7 ± 2,1	5,7	106
Acide chlorodéhydroabiétique-II	8,0	27	39	108,5 ± 2,2	8,5	109
Acide dichlorodéhydroabiétique	13	43	36	126,4 ± 3,5	26	126

* : Cet acide s'isomérisé en acides abiétique et/ou néoabiétique.