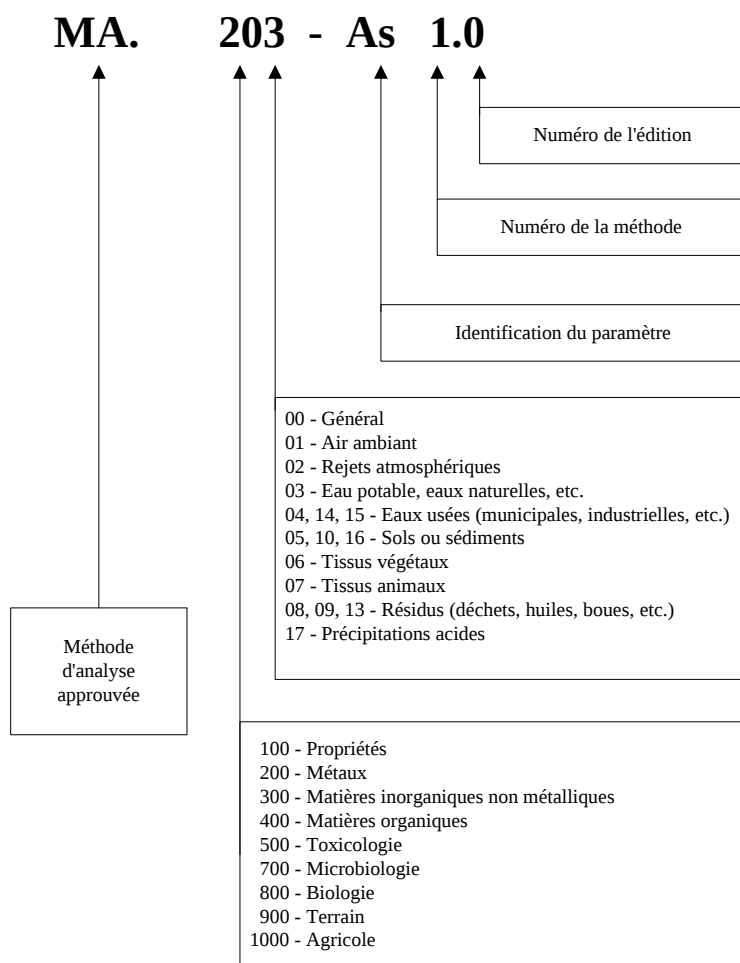


MA. 400 – Clbz 1.0
Édition : 2001-10-26
Révision : 2006-09-06 (2)

Méthode d'analyse
Détermination des chlorobenzènes;
Dosage par chromatographie en phase gazeuse
couplée à un spectromètre de masse

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des chlorobenzènes; Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, MA. 400 – Clbz 1.0, Rév.2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 23 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	5
3.1. Interférence	5
3.2. Limite de détection (LDM)	6
3.3. Limite de quantification (LQM)	6
3.4. Sensibilité	6
3.5. Fidélité	7
3.6. Justesse	7
3.7. Pourcentage de récupération	7
4. CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Extraction des échantillons	10
7.2. Purification des échantillons	14
7.3. Dosage	17
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	19
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	19
10. BIBLIOGRAPHIE	20
ANNEXE	21

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 – Sensibilité au dosage par GC-MS	6
Tableau 2 : Ajout des étalons volumétriques aux différents extraits	17
Tableau 3 : Ions utilisés pour l'acquisition des chlorobenzènes par GC-MS	18

INTRODUCTION

Les chlorobenzènes sont des composés constitués d'un atome de benzène avec des atomes de chlore dont le nombre peut aller de un à six. Les chlorobenzènes sont principalement utilisés dans la synthèse de pesticides et autres produits chimiques. Les trichlorobenzènes et tétrachlorobenzènes plus particulièrement étaient surtout utilisés dans la confection de fluides diélectriques. L'hexachlorobenzène, quant à lui, est généré dans l'environnement à partir de différentes sources dont certains pesticides chlorés, des procédés de combustion incomplète, de vieux sites ayant servi à l'enfouissement de déchets domestiques, etc.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet la détermination des chlorobenzènes (tri, tétra, penta et hexachlorés) dans les quatre groupes de matrices suivantes : matières liquides aqueuses, matières solides (sols, sédiments, matières dangereuses solides, boues, etc.), matières liquides organiques (telles que huiles, solvants, matières dangereuses liquides organiques, etc.) et frottis.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 5 et 1 000 pg/μl pour chacun des chlorobenzènes.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les chlorobenzènes contenus dans l'échantillon sont extraits avec de l'hexane. Dans le cas des solides et des frottis, l'extraction est faite à l'aide d'un bain à ultrason. L'extraction à l'agitateur rotatif et l'extraction à l'ampoule sont utilisées pour les eaux. La mise en contact est utilisée pour les matières liquides organiques telles que les huiles, solvants, etc.

L'extrait est ensuite purifié en deux étapes : un traitement à l'acide sulfurique pour éliminer les substances polaires, et une purification sur colonne d'alumine afin d'éliminer les hydrocarbures. Après concentration de l'extrait, celui-ci est dosé par GC-MS. La concentration des différents isomères de tri, tétra penta et hexa chlorobenzènes est rapportée individuellement.

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 contenus dans les solvants, les réactifs, la verrerie ou les appareils de préparation. Ces derniers sont vérifiés par l'analyse d'un blanc de méthode qui subit les mêmes étapes qu'un échantillon réel.

D'autres composés organiques peuvent interférer avec les chlorobenzènes lors du dosage en MS. La procédure de purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION (LDM)

Les données pour la limite de détection des chlorobenzènes sont fournies en annexe.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION (LQM)

Les données pour la limite de quantification des chlorobenzènes sont fournies en annexe.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité correspond au rapport entre le signal obtenu et la concentration de l'étalon injecté. Ce rapport est en fait la pente d'une droite de régression linéaire. Lorsqu'un étalon volumétrique est utilisé, la pente devient le quotient du ratio de réponses sur le ratio de concentrations. Cette pente varie pour chacun des chlorobenzènes et est fonction du spectromètre de masse, du voltage du multiplicateur, des conditions chromatographiques ainsi que de l'état de la colonne chromatographique utilisée. Les données relatives à la sensibilité sont incluses dans le tableau ci-dessous. L'étalon utilisé est à une concentration moyenne de 500 pg/μl par chlorobenzène et le volume injecté est de 1 μl.

Tableau 1 – Sensibilité au dosage par GC-MS

Nom de la famille	Ion de quantification (m/z)	Surface
3-Bromobiphényle	234	44241
Trichlorobenzène- ¹³ C ₆	190	14992
Tétrachlorobenzène- ¹³ C ₆	224	23819
Pentachlorobenzène- ¹³ C ₆	258	29366
Hexachlorobenzène- ¹³ C ₆	294	12835
1,3,5-Trichlorobenzène	180	60768
1,2,4-Trichlorobenzène	180	53315
1,2,3-Trichlorobenzène	180	54870
1,2,3,5-Tétrachlorobenzène	216	53584
1,2,4,5-Tétrachlorobenzène	216	62970
1,2,3,4-Tétrachlorobenzène	216	60618
Pentachlorobenzène	250	71166
Hexachlorobenzène	284	49731
Composés semi-quantitatifs		
Pentachloropyridine*	248,8	26295
Octachlorostyrène*	379,7	20890

* Ces composés sont dosés uniquement à titre semi-quantitatif et ne sont pas visés par une portée d'accréditation du laboratoire.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

Les données pour la répliquabilité sont fournies en annexe.

3.5.2. Répétabilité

Les données pour la répétabilité sont fournies en annexe.

3.6. JUSTESSE

Les données pour la justesse sont fournies en annexe.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Les données pour le pourcentage de récupération sont fournies en annexe.

4. CONSERVATION

Pour les eaux, prélever environ un litre d'échantillon représentatif dans un contenant de verre exempt de contaminant. Acidifier l'échantillon à $\text{pH} \leq 2$ par l'ajout d'environ 1 ml d'acide sulfurique 50 % (V/V) par litre d'échantillon. Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Toutes les matières solides peuvent être conservées pendant 6 mois à 4 °C. Cependant, les sols peuvent être conservés pendant 2 semaines à environ 4 °C et indéfiniment à environ -15 °C et moins.

Toutes les matières liquides organiques et les frottis peuvent être conservés pendant 6 mois à environ 4 °C.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse, muni d'un injecteur capillaire split/splitless
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire « fused silica » d'une longueur de 30 m x 0,25 mm Di, de type DB-5MS (ou l'équivalent) dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 μm
- 5.3. Spectromètre de masse basse résolution permettant l'impact électronique
- 5.4. Colonnets de verre
- 5.5. Évaporateur rotatif de type « Rotavap »

- 5.6. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,0001 g
- 5.7. Agitateur Vortex
- 5.8. Système d'évaporation sous jet d'azote
- 5.9. Colonnes en verre d'environ 30 cm x 2,5 cm Di munies d'un robinet en téflon
- 5.10. Centrifugeuse pour tubes de 50 ml et bouteilles de 250 ml
- 5.11. Échantillonneur automatique couplé au chromatographe en phase gazeuse
- 5.12. Logiciel permettant l'acquisition et le traitement de données
- 5.13. Agitateur culbuteur (de type « Réax »)
- 5.14. Agitateur rotatif (de type « Rollacell »)
- 5.15. Bain à ultrasons

Note – Toute la verrerie est lavée 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 « pesticide » ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs est de l'eau déminéralisée, traitée sur charbon activé et filtrée sur une membrane de 5 µm.

- 6.1. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.3. Acétone, CH_3COCH_3 (CAS n° 67-64-1)
- 6.4. Hexane, C_6H_{14} (CAS n° 110-54-3)
- 6.5. Dichlorométhane (CAS n° 75-09-2)
- 6.6. Bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (CAS n° 144-55-8)
- 6.7. Chlorure de sodium, NaCl (CAS n° 7647-14-5)

6.8. Solution d'acide sulfurique 50 % (V/V), H_2SO_4

Diluer avec précaution l'acide sulfurique (cf. 6.1) dans des proportions 1 : 1 (V/V) avec de l'eau, et laisser refroidir.

6.9. Solution d'acide chlorhydrique 1,0 N

Diluer 83 ml de l'acide chlorhydrique (cf. 6.2) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml.

6.10. Solution saturée de chlorure de sodium

Dissoudre du chlorure de sodium (cf. 6.7) dans de l'eau jusqu'à sursaturation.

6.11. Sulfate de sodium anhydre, 12 - 60 Mesh, Na_2SO_4

Traiter le Na_2SO_4 en le chauffant à 650 °C pendant une nuit afin d'éliminer les impuretés et l'eau.

6.12. Mélange d'hexane et d'acétone (1 : 1) (V/V)

Mélanger un volume d'hexane (cf. 6.4) et d'acétone (cf. 6.3) dans des proportions 1 : 1 (V/V) et bien homogénéiser.

6.13. Mélange d'hexane et de dichlorométhane (80 : 20) (V/V)

Mélanger un volume d'hexane (cf. 6.4) et de dichlorométhane (cf. 6.5) dans des proportions respectives de 80 : 20 (V/V) et bien homogénéiser.

6.14. Mélange de NaHCO_3 et Na_2SO_4 traité (2 : 1) (P/P)

Mélanger dans un contenant une quantité de NaHCO_3 (cf. 6.6) correspondant à un poids deux fois plus grand que celui du Na_2SO_4 traité (cf. 6.11) et bien homogénéiser.

6.15. Oxyde d'aluminium activité I (70 à 230 Mesh), Al_2O_3 (CAS n° 1344-28-1)

Note – Éviter de laisser l'alumine à l'air libre car elle s'hydrate facilement. Conserver au dessiccateur lorsque le contenant est ouvert puisque l'atmosphère d'azote aura été brisée.

6.16. Solution mère d'étalons de recouvrement à précisément environ 2 000 pg/μl chacun.

Cette solution est préparée à partir d'une solution de 100 μg/ml de chacun des chlorobenzènes- $^{13}\text{C}_6$ dans l'hexane (cf. 6.4).

6.17. Solution mère de l'étalon volumétrique (étalon interne) à précisément environ 4 000 pg/μl

Cette solution est préparée à partir du 3-Bromobiphényle dans l'hexane (cf. 6.4).

6.18. Solution de chacun des chlorobenzènes à 5 000 pg/μl dans l'hexane (cf. 6.4)

6.19. Solutions de chlorobenzènes pour l'étalonnage

À titre indicatif, des solutions de 5, 50, 200, 500 et 1 000 pg/μl sont préparées dans l'hexane (cf. 6.4) à partir de la solution à 5 000 pg/μl (cf. 6.18).

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des « Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en 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. EXTRACTION DES ÉCHANTILLONS

Cette étape peut différer selon la nature des échantillons. C'est pourquoi des paragraphes distincts à l'intérieur de cette section seront décrits pour les quatre grands groupes de matrices visés par cette méthode.

Note – Les échantillons congelés sont mis au réfrigérateur (environ 4 °C) le soir précédant la journée de l'extraction.

Note – Dans le cas d'un échantillon aqueux contenant des particules (plus d'environ 1 cm dans un pot d'un litre), les deux phases sont traitées séparément sauf si l'intervenant-client fait la demande inverse.

7.1.1. Eaux (eaux potables, eaux usées, effluents, matières dangereuses liquides aqueuses, etc.)

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et laisser reposer à la température ambiante pendant 30 minutes.
- Homogénéiser et prélever un volume connu d'échantillon d'environ 800 ml.
- Acidifier l'échantillon à $\text{pH} \leq 2$ (si nécessaire) à l'aide de H_2SO_4 50 % V/V (cf. 6.8).
- Ajouter 250 μl de la solution mère des étalons de recouvrement à 2 000 pg/μl (cf. 6.16) dans une fiole jetable contenant environ 1 ml d'acétone (cf. 6.3).
- Ajouter à l'échantillon la totalité de la fiole et rincer celle-ci à deux reprises avec environ 1 ml d'acétone. Verser ce rinçage dans l'échantillon. La concentration finale visée est précisément environ 250 pg/μl pour chaque étalon de recouvrement dans l'extrait (2 ml final). Agiter manuellement pendant environ 10 secondes et laisser reposer environ 10 minutes

- S’assurer que le goulot des bouteilles est propre et sec.
- Ajouter 60 ml d’hexane (*cf.* 6.4); si l’extraction est faite dans un contenant différent de celui dans lequel il était conservé, il faut rincer le contenant de l’échantillon avec trois portions de 20 ml d’hexane et transférer le solvant de rinçage dans la bouteille servant à l’extraction.
- Ajouter 20 ml d’une solution saturée de chlorure de sodium (*cf.* 6.10) dans la bouteille.
- Si nécessaire, mettre un morceau de téflon rincé à l’hexane dans le fond du bouchon et fermer les bouteilles d’extraction.
- S’assurer que les bouteilles ne coulent pas.
- Déposer sur l’agitateur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant au moins 8 heures.
- Après cette première extraction, transférer l’échantillon dans une ampoule à décanter de 2 litres.
- Laisser les phases se séparer.
- Transférer la phase aqueuse (phase inférieure) dans la bouteille d’extraction. Au besoin, faire passer la phase organique (phase supérieure) sur une colonnette de Na_2SO_4 (*cf.* 6.11) et la récupérer dans un ballon de 500 ml.
- Remettre la phase aqueuse dans l’ampoule.
- Rincer la bouteille d’extraction avec deux portions de 15 ml d’hexane (*cf.* 6.4) et ajouter le matériel de rinçage dans l’ampoule à décanter de 2 litres. Procéder à la deuxième extraction manuellement en agitant pendant environ 1 minute par échantillon.
- Laisser décanter et séparer les phases. Transférer la phase aqueuse dans la bouteille d’extraction et transférer la phase organique dans le ballon de 500 ml.
- Répéter l’extraction une troisième fois avec les mêmes conditions que lors de la deuxième extraction.
- Jeter la phase aqueuse.
- Transférer la phase organique (3^e extrait) dans le ballon de 500 ml.
- Évaporer la phase organique à l’aide de l’évaporateur rotatif jusqu’à un volume d’environ 2 ml.
- Transférer quantitativement le volume d’hexane dans une éprouvette de 30 ml (bouchon en téflon) et bien rincer.

- Concentrer sous jet d'azote le contenu de l'éprouvette jusqu'à environ 9 ml.
- Procéder à la purification par traitement à l'acide selon l'instruction décrite à la section 7.2.1 (si nécessaire).

7.1.2. Matières solides (sols, sédiments, boues, matières dangereuses solides, etc.)

Dans le cas où les résultats doivent être exprimés sur base sèche, effectuer une perte à 105 °C pour l'échantillon concerné.

Note – Dans le cas d'un échantillon aqueux contenant des particules (plus d'environ 1 cm dans un pot d'un litre), les deux phases sont traitées séparément sauf si l'intervenant-client fait la demande inverse.

- Sortir les échantillons congelés et laisser au réfrigérateur pendant une nuit. Lorsque les échantillons sont conservés au réfrigérateur, il faut les sortir et les laisser reposer à la température ambiante pendant 30 minutes.
- Homogénéiser et peser précisément environ 5,00 g d'échantillon (10,00 g dans le cas des contrôles de qualité et des évaluations de performance) dans une bouteille à centrifugation de 250 ml.
- Ajouter 250 µl de la solution mère d'étalons de recouvrement à 2 000 pg/µl (*cf.* 6.16), et laisser évaporer l'hexane. La concentration finale visée est précisément environ 250 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement dans l'extrait (volume final de 2 ml).
- Ajouter ensuite 100 ml d'un mélange hexane-acétone 1 : 1 (V/V) (*cf.* 6.12) et agiter avec une tige de verre.
- Placer ce mélange dans un bain à ultrasons et extraire pendant 2 minutes.
- Centrifuger si nécessaire à une vitesse d'environ 2 000 tr/min pendant environ 10 minutes. Au besoin, décanter la phase organique au travers une colonnette de Na₂SO₄ (*cf.* 6.11) puis la recueillir dans un ballon de 500 ml.
- Décanter ensuite la phase organique dans un ballon de 500 ml.
- Répéter l'extraction deux autres fois avec des portions fraîches de 100 ml de la solution d'extraction.

Note – Évaporer les extraits 1 et 2 avant d'ajouter le volume du troisième extrait afin d'éviter d'avoir un trop grand volume dans le ballon de 500 ml.

- Évaporer l'extrait résultant des multiples extractions jusqu'à environ 3 ml et transférer quantitativement dans une éprouvette vissable de 30 ml (bouchon en téflon). Un total d'environ 10 ml d'hexane (*cf.* 6.4) est nécessaire pour le transfert quantitatif.
- Concentrer sous jet d'azote jusqu'à environ 9 ml.

- Procéder à la purification par traitement à l'acide selon l'instruction décrite à la section 7.2.1 (si nécessaire).

7.1.3. Matières liquides organiques (huiles, solvants, matières dangereuses liquides organiques, etc.)

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et laisser reposer à la température ambiante pendant 30 minutes.
- Agiter l'échantillon afin d'obtenir un mélange le plus homogène possible.
- Peser précisément environ 1,00 g d'échantillon dans une éprouvette de 30 ml vissable (bouchon en téflon).
- Ajouter 250 µl de la solution mère d'étalons de recouvrement à 2000 pg/µl (cf. 6.16). Bien agiter au vortex. La concentration finale visée est précisément environ 250 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement dans l'extrait (volume final de 2 ml). Un volume final de 1 ml peut être visé mais les étalons de recouvrement et volumétriques doivent être ajoutés en conséquence. De plus, l'analyste doit indiquer sur le gabarit de calcul ce facteur étant donné son impact sur les LDM et LQM.
- Ajouter environ 8 ml d'hexane (cf. 6.4) à l'éprouvette et mélanger au vortex.
- Procéder à la purification par traitement à l'acide selon l'instruction décrite à la section 7.2.1 (si nécessaire).

7.1.4. Frottis

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et laisser reposer à la température ambiante pendant 30 minutes.
- Transférer le ou les frottis dans une bouteille à centrifuger de 250 ml par exemple.
- Ajouter 250 µl de la solution mère d'étalons de recouvrement à 2 000 pg/µl (cf. 6.16). La concentration finale visée est précisément environ 250 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement dans l'extrait (volume final de 2 ml). Laisser reposer environ 2 minutes.
- Si nécessaire, rincer le contenant d'origine des frottis avec trois portions de 20 ml d'hexane (cf. 6.4) et les transférer dans la bouteille à centrifuger. Ajouter en sus 40 ml (cf. 6.4) d'hexane afin d'obtenir approximativement 100 ml. S'assurer que les frottis sont bien immergés. Sinon, ajouter de l'hexane (cf. 6.4).
- Placer la bouteille à centrifuger dans un bain à ultrasons pendant deux minutes. Au besoin, centrifuger et ensuite décanter la phase organique au travers une colonnette de Na₂SO₄ (cf. 6.11) puis la recueillir dans un ballon de 500 ml.

- Répéter l'extraction deux autres fois avec des portions fraîches de 100 ml d'hexane (ou plus si nécessaire).

Note – Évaporer les extraits 1 et 2 avant d'ajouter le volume du troisième extrait afin d'éviter d'avoir un trop grand volume dans le ballon de 500 ml.

- Évaporer le contenu du ballon de 500 ml jusqu'à environ 3 ml et transférer quantitativement dans une éprouvette vissable de 30 ml. Rincer le ballon avec des portions d'hexane (total d'environ 10 ml).
- Ramener ensuite ce volume à environ 9 ml d'hexane dans l'éprouvette en évaporant sous jet d'azote.
- Procéder à la purification par traitement à l'acide selon l'instruction décrite à la section 7.2.1 (si nécessaire).

7.2. PURIFICATION DES ÉCHANTILLONS

Note – Les échantillons dont l'apparence indique clairement qu'il n'est pas nécessaire de procéder à toutes les purifications pour obtenir un dosage adéquat peuvent être exemptés de ces étapes. Cependant, si un effet de matrice est constaté au dosage (voir étalons volumétriques) ou si la récupération des étalons de recouvrement dans ces échantillons est jugée inacceptable, les extraits devront subir toutes les étapes de purification.

7.2.1. Purification par traitement à l'acide

Note – Suivre les mesures de sécurité appropriées à l'égard de l'utilisation de l'acide sulfurique.

- Ajouter 20 ml d'acide sulfurique 50% (V/V) (cf. 6.8) à l'éprouvette.

Note – Cet ajout doit se faire précautionneusement puisqu'il est possible que l'échantillon contienne de l'eau.

- Les éprouvettes des échantillons sont mises sur l'agitateur culbuteur et l'agitation est démarrée pour une nuit (minimum 8 heures) à environ 60 tr/min.
- Arrêter l'agitateur culbuteur et laisser reposer jusqu'à séparation des phases.
- Centrifuger les échantillons (à environ 2 000 tr/min pendant 10 minutes).

7.2.2. Purification sur colonne d'alumine

7.2.2.1 Étalonnage de l'alumine

Cette étape est souvent réalisée en solo avant d'utiliser l'alumine d'un lot donné. Pour la préparation de la colonne d'alumine, se référer à la section 7.2.2.2.

- Avec une seringue, déposer au-dessus du sulfate de sodium 100 µl de la solution mère d'étalons de recouvrement (cf. 6.16 pour étalonner l'alumine).
- Ajouter 180 ml d'hexane et éluer à vitesse maximale.
- Disposer de cette fraction (F1).
- Éluer à vitesse maximale les chlorobenzènes retenus sur l'alumine avec 160 ml d'un mélange hexane : dichlorométhane 80 : 20 (V/V) (cf. 6.13) dans un ballon de 500 ml (fraction F2).
- Concentrer cette fraction (F2) jusqu'à environ 1 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif. Transférer quantitativement dans une éprouvette préalablement jaugée à 2 ml.
- Ajouter 200 µl de la solution d'étalons volumétriques à 4 000 pg/µl (cf. 6.17) et compléter à 2 ml avec de l'hexane (cf. 6.4). L'analyse de cette fraction se fait par GC-MS. Le pourcentage de récupération de chacun des étalons de recouvrement doit se situer entre 80 et 120 % de la valeur attendue. Dans l'éventualité où il est impossible d'obtenir des récupérations se situant dans l'intervalle énuméré ci-dessus, malgré des ajustements faits au niveau des volumes de solvant pour les fractions F1 et F2, un nouveau contenant d'alumine doit être utilisé et l'alumine de celui-ci doit être étalonnée.

Note – L'alumine ainsi étalonnée est utilisable pour une période de 3 mois, après quoi, si celle-ci est encore en utilisation, un nouvel étalonnage devra être refait.

7.2.2.2 Élution des chlorobenzènes contenus dans l'échantillon

Note – Cette étape de purification peut être omise. Il faut cependant s'assurer qu'aucun effet de matrice ne résulte de cette omission (voir « Lorsque la purification sur alumine n'est pas nécessaire » à la fin de cette section).

- Dans une colonne de verre (30 cm × 2,5 cm Di) munie d'un robinet de téflon, introduire un morceau de laine de verre. Verser ensuite environ 70 ml d'hexane.
- Peser 50 g d'alumine activée à 100 % et verser dans la colonne. Taper légèrement celle-ci afin d'obtenir une surface plane et un volume uniforme de l'adsorbant. Ajouter environ 4 cm d'un mélange de bicarbonate de sodium-sulfate de sodium 2 : 1 (V/V) (cf. 6.12). Ajouter ensuite environ 0,5 cm de sulfate de sodium (cf. 6.11) en tête de la colonne.
- Laisser ensuite l'hexane s'écouler jusqu'à égalité du Na₂SO₄.

Note – Ne pas laisser sécher la colonne.

- Recueillir tout l'hexane surnageant au-dessus de l'acide (cf. 7.2.1) et transférer sur la colonne d'alumine. Éluer la solution jusqu'à égalité du Na₂SO₄.
- Mesurer 180 ml d'hexane (cf. 6.4) ou le volume déterminé à la section 7.2.2.1, dans un cylindre.

- Rincer l'interface acide avec 1 à 2 ml de ce volume d'hexane (cf. 6.4) et transférer sur la colonne d'alumine. Éluer de nouveau jusqu'à égalité du Na_2SO_4 .
- Répéter cette étape une seconde fois.
- Éluer l'échantillon avec le reste du volume d'hexane.
- Disposer de cette fraction (F1).
- Éluer à vitesse maximale les chlorobenzènes retenus sur l'alumine avec 160 ml d'un mélange hexane-dichlorométhane 80 : 20 V/V (cf. 6.13) ou avec le volume déterminé à la section 7.2.2.1, dans un ballon de 500 ml (fraction F2).
- Concentrer à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à un volume d'environ 3 ml. Le bain-marie est à la **température ambiante**.

Transférer quantitativement dans un tube de 10 ml préalablement jaugé au volume approprié en se référant au tableau 2 (cf. 7.2.3) pour connaître le volume final de l'extrait et l'ajout des étalons volumétriques.

Lorsque la purification sur alumine n'est pas nécessaire.

- Dans une colonnette d'environ 2,5 à 3 cm de diamètre, introduire un morceau de laine de verre.
- Ajouter environ 5 cm du mélange bicarbonate de sodium-sulfate de sodium 2 : 1 (P/P) (cf. 6.14) et environ 1 cm de sulfate de sodium (cf. 6.11).
- Mouiller la colonnette avec environ 10 ml d'hexane (cf. 6.4) et laisser s'écouler jusqu'à égalité du sulfate de sodium.
- Placer un ballon de 250 ml sous la colonnette.
- Recueillir tout l'hexane surnageant au-dessus de l'acide (cf. 7.2.1) et transférer sur la colonnette de bicarbonate de sodium/sulfate de sodium. Éluer jusqu'à égalité du sulfate de sodium.
- Mesurer 50 ml d'hexane (cf. 6.4) dans un cylindre.
- Rincer l'interface acide avec 1 à 2 ml de ce volume d'hexane (cf. 6.4) et transférer sur la colonne d'alumine. Éluer de nouveau jusqu'à égalité du sulfate de sodium.
- Répéter cette étape une seconde fois.
- Rincer ensuite la colonnette avec 2 portions d'environ 15 ml du volume d'hexane et finalement avec le reste du volume. Laisser éluer jusqu'à égalité du sulfate de sodium entre chaque rinçage.

- Dans le ballon, ajouter 60 ml d'acétone pour former un azéotrope et accélérer l'évaporation.

Évaporer les solvants du ballon jusqu'à un volume d'environ 1 ml et transférer quantitativement dans un tube de 10 ml préalablement jaugé au volume approprié en se référant au tableau 2 (cf. 7.2.3). Évaporer sous jet d'azote et jauger.

7.2.3. Ajout des étalons volumétriques

Le tableau 2 énumère les volumes typiques de la solution mère d'étalons volumétriques (cf. 6.17) à ajouter pour atteindre les concentrations des étalons volumétriques pour différentes matrices. Les volumes finaux typiques de l'extrait sont aussi énumérés.

Tableau 2 : Ajout des étalons volumétriques aux différents extraits

Type de matrice	Quantité d'échantillon	Volume final typique (ml)	Volume étalon volumétrique (µl)
Frottis	sans objet	2	200
Matières liquides organiques	1 g	2	200
Matières solides	5 g	2	200
Eaux	0,8 litre	2	200

Note – Des volumes finaux différents peuvent être ciblés selon les exigences analytiques et la réglementation visées.

Les étalons volumétriques (étalons internes) sont ajoutés en fonction du volume final avec l'objectif d'atteindre une concentration précisément d'environ 400 pg/µl par étalon volumétrique.

Les échantillons sont, par la suite, agités au vortex et conservés à environ 4 °C ou moins jusqu'au dosage.

7.3. DOSAGE

7.3.1. Conditions chromatographiques

INJECTEUR : Mode splitless, Isotherme 280 °C

COLONNE : Colonne DB5-MS d'une longueur de 30 m x 0,25 mm Di avec une phase stationnaire de 0,25 µm ou l'équivalent
Débit de colonne : 1,0 ml/min (37 cm/s)

Température initiale : 60 °C durant 1 minute

1^{er} palier de programmation :

Taux : 6 °C/min

Final : 220 °C durant 0 minute

2^e palier de programmation :
Taux : 40 °C/min
Final : 310 °C durant 2 minutes

DÉTECTEUR : MS : 280 °C
Mode d'ionisation : Impact électronique

VOLUME D'INJECTION : 1 µl

7.3.2. Dosage au GC-MS

La résolution de l'appareil est vérifiée ou ajustée avec le PFTBA (Perfluoro ter-Butyle amine) : l'intensité relative et la résolution des ions de masse (m/z) 69, 219 et 502 sont vérifiées et ajustées au besoin. À noter que la résolution est ajustée à l'unité près. Cette vérification est faite avant chaque séquence et est répétée si celle-ci excède 24 heures.

Les injections sont effectuées en mode d'acquisition d'ions sélectifs pour chacun des chlorobenzènes analysés. Le tableau 3 énumère les ions choisis pour l'acquisition en GC-MS.

Tableau 3 : Ions utilisés pour l'acquisition des chlorobenzènes par GC-MS

Nom de la famille	Ion de quantification (m/z)	Ion de confirmation (m/z)	Rapport ionique	Code*
3-Bromobiphényle	234	232	99,7	SI
Trichlorobenzène- ¹³ C ₆	190	188	314	RÉCUP
Tétrachlorobenzène- ¹³ C ₆	224	222	218	RÉCUP
Pentachlorobenzène- ¹³ C ₆	258	256	166	RÉCUP
Hexachlorobenzène- ¹³ C ₆	294	292	238	RÉCUP
1,3,5-Trichlorobenzène	180	182	95,4	ET
1,2,4-Trichlorobenzène	180	182	98,3	ET
1,2,3-Trichlorobenzène	180	182	101,9	ET
1,2,3,5-Tétrachlorobenzène	216	214	76,6	ET
1,2,4,5-Tétrachlorobenzène	216	214	82,0	ET
1,2,3,4-Tétrachlorobenzène	216	214	78,6	ET
Pentachlorobenzène	250	248	58,7	ET
Hexachlorobenzène	284	286	80,8	ET
Composés semi-quantitatifs				
Pentachloropyridine**	248,8	250,8 252,8	160,6 102,6	ET
Octachlorostyrène**	379,7	377,7 307,8	91,0 131,0	ET

* Code pour usage interne.

** Ces composés sont dosés uniquement à titre semi-quantitatif et ne sont pas visés par une portée d'accréditation du laboratoire.

Les étalons de vérification, soit le niveau 1 et deux autres niveaux de la courbe, sont injectés. Lorsqu'ils ne respectent plus les critères d'acceptabilité, injecter toutes les solutions étalons (5 à 1 000 pg/µl) afin d'établir une nouvelle courbe d'étalonnage. Le facteur de réponse moyen ou la régression linéaire sont utilisés et on doit obtenir un minimum de trois points d'étalonnage, idéalement quatre.

Procéder à l'injection des échantillons et des éléments de contrôle de qualité. La séquence suivante est élaborée à titre indicatif :

- 1- Étalon niveau 3 (2 fois)
- 2- Étalon niveau 1
- 3- Étalon niveau 4
- 4- Éléments de contrôle (blanc, matériau de référence, duplicata, réplikat, etc.)
- 5- Extraits des solutions (maximum 10)
- 6- Étalons de vérification (étalon des niveaux non injectés au début)
- 7- Reprendre les étapes 5 et 6 pour les autres injections

Note – Il n'est pas nécessaire de refaire toutes les courbes, mais il faut refaire celles des « analytes » qui n'ont pas été validés et qui sont présents dans les échantillons analysés.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats pour chacun des chlorobenzènes sont rapportés avec leur limite de détection méthodologique (LDM). Les valeurs sont corrigées en fonction des étalons de recouvrement. Les trichlorobenzènes sont corrigés avec le trichlorobenzène- $^{13}\text{C}_6$, les tétrachlorobenzènes avec le tétrachlorobenzène- $^{13}\text{C}_6$, le pentachlorobenzène avec le pentachlorobenzène- $^{13}\text{C}_6$ et l'hexachlorobenzène avec l'hexachlorobenzène- $^{13}\text{C}_6$. Le pentachloropyridine et l'octachlorostyrène sont rapportés non corrigés et semi-quantitativement.

La récupération des étalons de recouvrement est rapportée en sus des résultats corrigés. Il faut mentionner que si les dilutions de l'extrait sont telles qu'il n'est pas possible de doser les étalons de recouvrement, les résultats sont rapportés non corrigés et une mention est ajoutée au rapport. Des interférences au dosage des étalons de recouvrement peuvent aussi faire en sorte que la correction ne puisse être faite.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

Le coefficient de corrélation de la courbe de régression linéaire devrait être 0,995 au minimum pour 90 % des composés. L'utilisation d'un facteur de réponse moyen au lieu de la régression linéaire est acceptable si l'écart type, exprimé en pourcentage, est de 20 % et moins. Il faut aussi un minimum de trois points pour l'utilisation d'un facteur de réponse moyen. La régression quadratique peut être utilisée seulement sur des composés qui ne peuvent être évalués à l'aide de

la régression linéaire ou le facteur de réponse moyen. De plus, il faut un minimum de quatre points pour la régression quadratique.

Les étalons de vérification dosés en inconnus ne doivent pas dévier de plus de 20 % par rapport à la valeur attendue pour 90 % des composés, sauf pour le bas niveau, qui peut aller jusqu'à 30 %.

En ce qui concerne les matériaux de référence et matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis en fonction de l'historique des résultats obtenus pour l'analyse de ces matrices.

Les duplicata et les répliquats ne doivent pas différer de plus de 30 % entre eux, quelle que soit la matrice, si le résultat est supérieur à 10 fois la LDM.

La concentration individuelle en chlorobenzène présent dans le blanc ne doit pas atteindre l'équivalent de la limite de quantification (LQM).

Les étalons de recouvrement utilisés doivent générer des récupérations à l'intérieur de 30 à 110 %. Dans le cas où la récupération d'un étalon de recouvrement est en dehors de ces plages, les résultats ne sont pas corrigés et une mention est inscrite sur le certificat d'analyse. Dans certains cas, le chimiste qui émet le certificat d'analyse peut utiliser la récupération de l'étalon de recouvrement du groupe précédent afin de corriger les chlorobenzènes du groupe suivant. Lorsque cette action est mise de l'avant, la raison motivant cette action est documentée sur le rapport technique (version papier ou électronique).

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Détermination des biphenyles polychlorés - Méthode par congénères, MA. 400 - BPC 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

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

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses, DR-09-01, 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.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE, Guide de caractérisation des échantillons contaminés par des biphenyles polychlorés, Direction des laboratoires, 1996.

ANNEXE
RÉPÉTABILITÉ

CHLOROBENZÈNES

Matières solides			
Composés	Répétabilité (mg/kg)	Répétabilité (%)	Niveau (mg/kg)
1,2,4-Trichlorobenzène	0,032	32	0,100
1,2,3-Trichlorobenzène	0,016	16	0,100
1,2,3,5-Tétrachlorobenzène	0,032	32	0,099
1,2,4,5-Tétrachlorobenzène	0,032	32	0,101
1,2,3,4-Tétrachlorobenzène	0,021	21	0,100
Pentachlorobenzène	0,012	12	0,099
Hexachlorobenzène	0,025	26	0,096

Matières liquides aqueuses			
Composés	Répétabilité (µg/l)	Répétabilité (%)	Niveau (µg/l)
1,2,4-Trichlorobenzène	0,26	10	2,54
1,2,3-Trichlorobenzène	0,35	14	2,53
1,2,3,5-Tétrachlorobenzène	0,32	13	2,47
1,2,4,5-Tétrachlorobenzène	0,28	11	2,53
1,2,3,4-Tétrachlorobenzène	0,38	15	2,49
Pentachlorobenzène	0,31	13	2,46
Hexachlorobenzène	0,28	12	2,41

VALIDATION STATISTIQUE DES CHLOROBENZÈNES

Matières liquides organiques							
Composé	Récupération %	LDM µg/kg	LQM µg/kg	Réplicabilité µg/kg	Justesse %	Conc. attendue µg/kg	Moyenne µg/kg
1,3,5-Trichlorobenzène	15	21,0	69,9	4,49	21	50	10,3
1,2,4-Trichlorobenzène	111	20,6	68,7	4,42	115	50	57,7
1,2,3-Trichlorobenzène	81	10,4	34,7	2,23	92	50	45,9
1,2,3,5-Tétrachlorobenzène	50	8,6	28,7	1,85	52	50	25,8
1,2,4,5-Tétrachlorobenzène	74	11,7	39,0	2,51	73	50	36,5
1,2,3,4-Tétrachlorobenzène	77	7,1	23,5	1,51	85	50	42,4
Pentachlorobenzène	76	8,4	27,8	1,79	83	50	41,6
Hexachlorobenzène	82	13,3	44,3	2,85	81	50	40,6

Matières solides							
Composé	Récupération %	LDM µg/kg	LQM µg/kg	Réplicabilité µg/kg	Justesse %	Conc. attendue µg/kg	Moyenne µg/kg
1,3,5-Trichlorobenzène	45	1,55	5,16	0,33	50	10,0	4,988
1,2,4-Trichlorobenzène	40	3,46	11,54	0,74	53	10,0	5,301
1,2,3-Trichlorobenzène	45	1,55	5,16	0,33	50	10,0	4,988
1,2,3,5-Tétrachlorobenzène	42	1,31	4,36	0,28	46	10,0	4,575
1,2,4,5-Tétrachlorobenzène	46	1,25	4,16	0,27	50	10,0	5,019
1,2,3,4-Tétrachlorobenzène	55	0,61	2,03	0,13	60	10,0	6,005
Pentachlorobenzène	57	0,98	3,26	0,21	62	10,0	6,207
Hexachlorobenzène	67	1,09	3,63	0,23	67	10,0	6,739

Matières liquides aqueuses							
Composé	Récupération %	LDM µg/l	LQM µg/l	Réplicabilité µg/l	Justesse %	Conc. attendue µg/l	Moyenne µg/l
1,3,5-Trichlorobenzène	106	0,009	0,031	0,0024	106	0,0625	0,066
1,2,4-Trichlorobenzène	106	0,003	0,009	0,0007	106	0,0625	0,066
1,2,3-Trichlorobenzène	108	0,007	0,023	0,0018	108	0,0625	0,068
1,2,3,5-Tétrachlorobenzène	101	0,015	0,049	0,0038	101	0,0625	0,063
1,2,4,5-Tétrachlorobenzène	101	0,009	0,029	0,0022	101	0,0625	0,063
1,2,3,4-Tétrachlorobenzène	108	0,004	0,012	0,0009	108	0,0625	0,067
Pentachlorobenzène	105	0,002	0,007	0,0005	105	0,0625	0,065
Hexachlorobenzène	118	0,001	0,004	0,0003	118	0,0625	0,073