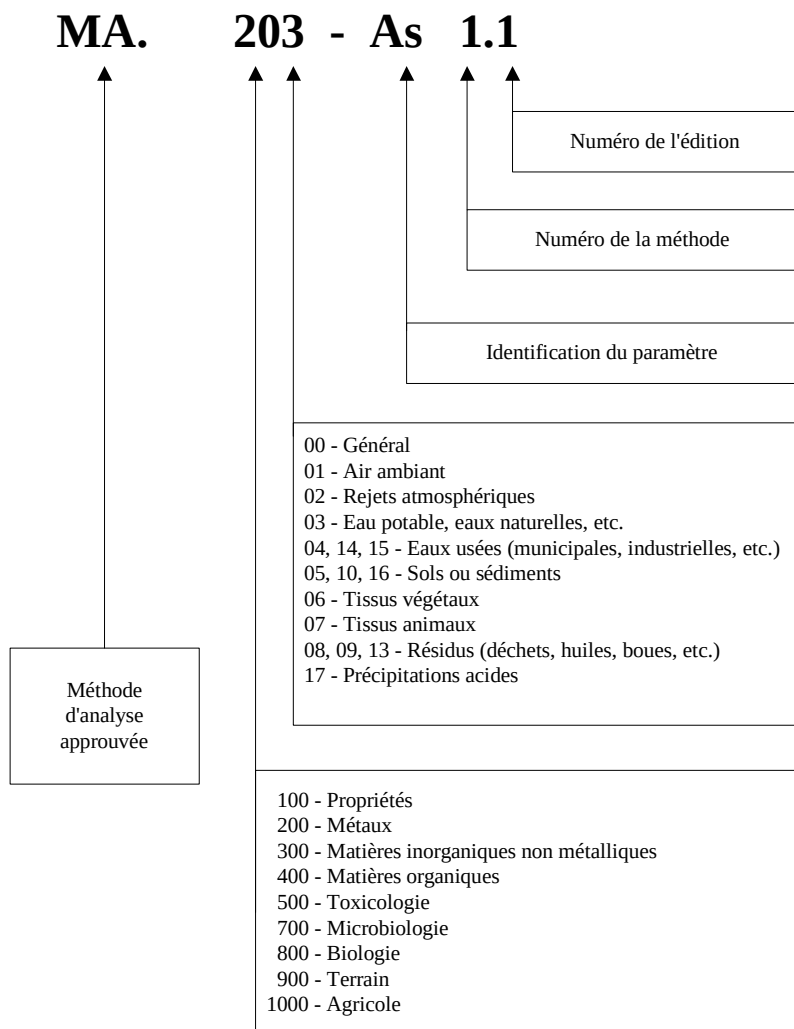


MA. 400-COSVc 1.0
Édition : 2003-06-18
Révision : 2003-10-14 (1)

Méthode d'analyse

Détermination des composés organiques semi-volatils
complémentaires; dosage par chromatographie en
phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 18 juin 2003

Historique de la méthode

Cette méthode a été rédigée à la suite de l'adoption du Règlement sur l'enfouissement de sols contaminés. Elle est aussi utile dans l'application de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés et du règlement afférent. Elle peut servir à analyser divers milieux environnementaux dont les eaux (eaux usées, rejets liquides aqueux, matières liquides aqueuses, etc.) et les matières solides (sols, sédiments, etc.).

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 composés organiques semi-volatils complémentaires; dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 400 – COSVc 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 22 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférence	7
3.2. Limite de détection	8
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	9
3.6. Justesse	10
3.7. Pourcentage de récupération	10
4. CONSERVATION	10
5. APPAREILLAGE	10
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	11
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	14
7.1. Préparation du matériel	14
7.2. Extraction des COSVc	14
7.3. Dosage	16
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	19
8.1. Critères d'identification des COSVc	19
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	20
10. BIBLIOGRAPHIE	20
Annexe 1 – Validations statistiques	21

INTRODUCTION

Le terme « composé organique semi-volatil » (COSV) désigne plusieurs classes de composés, dont les composés phénoliques, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les BPC, les phtalates, etc.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet d'identifier et de quantifier une vingtaine de composés organiques semi-volatils (COSV) dans les deux groupes de matrices suivants : matières solides (sols, sédiments, boues, matières dangereuses solides, etc.) et matières liquides aqueuses (eaux usées, rejets liquides, matières liquides aqueuses dangereuses, etc.). Le domaine d'étalonnage utilisé pour le dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) se situe entre 0,5 et 20 µg/ml de COSV.

Les COSV visés par cette méthode excluent les HAP, BPC, phénols et chlorobenzènes. Ceux qui sont visés par cette méthode sont les phtalates, certains éthers, certains composés nitrés (dont le TNT), certains alcènes ainsi que certains amines. C'est ainsi qu'on les qualifie de « complémentaires » (COSVc), puisque les autres COSV non ciblés par cette méthode sont couverts par des méthodes spécifiques à chacune de ces familles.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination de la concentration des COSVc s'effectue principalement en trois étapes.

La première étape consiste à extraire les COSVc à l'aide d'un solvant après l'ajout d'étalons de recouvrement (« surrogates »).

L'extrait est ensuite concentré, puis analysé 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 COSVc est déterminée par comparaison des surfaces chromatographiques obtenues à un temps de rétention donné entre l'échantillon et celles de chacun des étalons de COSVc, tout en tenant compte des surfaces obtenues pour les étalons volumétriques (standards internes). Le résultat obtenu est rapporté non corrigé. La récupération des étalons de recouvrement est rapportée en sus de ces résultats à titre indicatif de l'efficacité de l'extraction.

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 l'échantillon, les solvants, les réactifs et la verrerie. Tous les solvants et les réactifs sont vérifiés régulièrement par l'analyse de blancs de méthode.

Les interférences causées par une contamination peuvent survenir lorsqu'un échantillon qui contient une faible concentration de COSVc est dosé immédiatement après un échantillon dont la concentration en COSVc est plus élevée.

La présence en trace de phtalates dans les solvants ou sur la verrerie est une réalité avec laquelle il faut composer. Il est donc important de bien suivre les protocoles de décontamination et de comparer le blanc de méthode avec les échantillons analysés.

Certaines substances se dégradent très rapidement. Il convient donc de porter une attention particulière aux avertissements présents dans cette méthode.

NOTE – Toute la verrerie est lavée selon le document de référence interne DR-09-04-COL-01, intitulé « Instructions de lavage ».

Mises en garde concernant certains composés visés par cette analyse :

Phtalates : Certains composés de cette famille sont parfois présents dans les solvants d'extraction. L'utilisation du blanc de méthode est donc extrêmement importante.

Hexachlorocyclopentadiène : Ce composé est sujet à la décomposition thermique dans le port d'injection; il faut donc tenir compte de cette particularité lors de la détermination de cet analyte au moyen de la chromatographie en phase gazeuse.

4-chloroaniline : Ce composé est sujet à des comportements chromatographiques irréguliers.

TNT : Ce composé est instable à faible concentration. Lorsque la réponse chromatographique des étalons de cet analyte a trop diminué dans le temps, il faut refaire la préparation des étalons. Afin de minimiser la dégradation causée par la chaleur lors de l'extraction du TNT, il est recommandé d'utiliser un bain à ultrasons à température ambiante.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection de chacun des COSVc a été évaluée pour les matières liquides aqueuses et les matières solides respectivement. Les statistiques qui soutiennent ces données figurent à l'annexe 1.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification de chacun des COSVc a été évaluée pour les matières liquides aqueuses et les matières solides respectivement. Les statistiques qui soutiennent ces données figurent à l'annexe 1.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité correspond au rapport entre le signal obtenu et la quantité de substance étalon injectée. Elle varie pour chacun des COSVc 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 de 20 µg/ml par COSVc et le volume injecté est de 1 µl.

Composés	Ions de quantification (m/z)	Surface
Pentachloroéthane	117	263638
1,4-Dichlorobenzène-d4 (étalon volumétrique)	152	587348
Bis(2-chloroéthyl) éther	93	627798
Bis(2-chloroisopropyl) éther	121	244289
n-Nitrosodi-n-propylamine	70	436254
Hexachloroéthane	117	309036
Nitrobenzène-d5 (étalon de récupération)	82	636712
Nitrobenzène	77	650107
Isophorone	82	958133
Dichlorométhyle benzène	125	1046384
Bis(2-chloroéthoxy) méthane	93	754968
Naphtalène-d8 (étalon volumétrique)	136	2050009
4-Chloroaniline	127	407489
Hexachloropropène	213	331407
Hexachlorobutadiène	225	428355
Hexachlorocyclopentadiène	237	240821
2-Fluorobiphényle (étalon de récupération)	172	1540097
Diméthyle phtalate	163	1468547
2,6-Dinitrotoluène	165	335282
Acénaphène-d10 (étalon volumétrique)	164	1207696
2,4-Dinitrotoluène	165	392184
Diéthyle phtalate	149	1745511
4-Chlorophényle phényle éther	204	812305
Azobenzène	77	1229724
Trinitro-2,4,6-toluène (TNT)	210	250975
4-Bromophényle phényle éther	248	487953
Pentachloronitrobenzène	237	198235
Phénanthrène-d10 (étalon volumétrique)	188	1883239
Di-n-butyle phtalate	149	2403225
4-Terphényle-d14 (étalon volumétrique)	244	1553188
Butylbenzyle phtalate	149	993904
Chrysène-d12 (étalon volumétrique)	240	1435765
3,3'-Dichlorobenzidine	252	394809
Méthylène-4,4-bis(chloro-2-aniline)	231	202162
Bis(2-éthylhexyle) phtalate	149	198586
Di-n-octyle phtalate	149	1840593

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures est présentée en annexe 1 (matières solides et matières liquides aqueuses).

3.5.2. Répétabilité

La répliquabilité d'une série de mesures est présentée en annexe 1 (matières solides à environ 4 mg/kg et matières liquides aqueuses à environ 40 µg/l).

3.6. JUSTESSE

La justesse d'une série de mesures est présentée à l'annexe 1 pour les matières solides et pour les matières liquides aqueuses.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le pourcentage de récupération basé sur une série de mesures est présenté en annexe 1 pour les matières solides et les matières liquides aqueuses.

4. **CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre. Placer une feuille d'aluminium sur le goulot afin d'empêcher tout contact entre l'échantillon et le bouchon de plastique.

Les échantillons sont conservés selon le mode suivant :

- les matières solides peuvent être conservées 6 mois à 4 °C. Cependant, les sols peuvent être conservés 14 jours à 4 °C et indéfiniment à –20 °C;
- les eaux peuvent être conservées 28 jours à 4 °C et l'extrait peut être conservé 40 jours à 4 °C si l'extraction a été effectuée à l'intérieur des 28 premiers jours.

5. **APPAREILLAGE**

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un contrôleur de pression électronique et d'un injecteur « split-splitless » 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 l'équivalent) 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. Logiciel permettant l'acquisition et le traitement des données provenant de l'instrument
- 5.5. Extracteur rotatif (de type « Rollacell »)
- 5.6. Évaporateur rotatif sous vide (de type « Rotavap »)
- 5.7. Système d'évaporation sous jet d'azote (de type « N-evap »)
- 5.8. Balance dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.9. Bain à ultrasons

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S., ou l'équivalent.

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

6.1. Sulfate de sodium anhydre, 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.

6.2. Laine de verre

Décontaminer la laine de verre à l'aide de dichlorométhane (*cf.* 6.5) pendant au moins quatre heures (une nuit de préférence).

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

6.4. Hexane

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

6.6. Solution d'étalons de recouvrement à 50 µg/ml (surrogates)

À partir d'une solution commerciale à environ 5000 µg/ml, une solution est préparée dans le méthanol afin d'obtenir une concentration d'environ précisément 50 µg/ml de chacun des étalons de recouvrement.

Étalons de recouvrement	CAS n°	Conc. initiale (µg/ml)	Conc. finale (µg/ml) dans le méthanol
Nitrobenzène-D ₅	4165-60-0	5000	50
P-Terphényle-D ₁₄	1718-51-0	5000	50
2-Fluorobiphényle	321-60-8	5000	50

6.7. Solution d'étalons volumétriques (standards internes) à 200 µg/ml

À partir d'une solution commerciale à environ 2000 µg/ml, une solution dans le dichlorométhane à environ 200 µg/ml de chacun des étalons volumétriques est préparée selon le tableau suivant.

Étalons volumétriques	CAS n°	Conc. initiale (µg/ml)	Conc. finale (µg/ml) dans le dichlorométhane
Naphtalène-D ₈	1146-65-2	2000	200
Acénaphène-D ₁₀	15067-26-2	2000	200
Phénanthrène-D ₁₀	1517-22-2	2000	200
Chrysène-D ₁₂	1719-03-5	2000	200
1,4-Dichlorobenzène-D ₄	3855-82-1	2000	200

6.8. Solution mère des étalons de dosage à 100 µg/ml

Cette solution est préparée à l'aide de mélanges de COSV et de la solution d'étalons de recouvrement disponibles dans le commerce.

Étalons de dosage	CAS n°
Pentachloroéthane	76-01-7
Bis(2-chloroéthyl) éther	111-44-4
Bis(2-chloroisopropyl) éther	108-60-1
n-Nitrosodi-n-propylamine	621-64-7
Hexachloroéthane	67-72-1
Nitrobenzène-d5 (étalon de récupération)	4165-60-0
Nitrobenzène	98-95-3
Isophorone	78-59-1
Dichlorométhyle benzène	98-87-3
Bis(2-chloroéthoxy) méthane	111-91-1
4-Chloroaniline	106-47-8
Hexachloropropène	1888-71-7
Hexachlorobutadiène	87-68-3
Hexachlorocyclopentadiène	77-47-4
2-Fluorobiphényle (étalon de récupération)	321-60-8
Diméthyle phtalate	131-11-3
2,6-Dinitrotoluène	606-20-2
2,4-Dinitrotoluène	121-14-2
Diéthyle phtalate	84-66-2
4-Chlorophényle phényle éther	7005-72-3
Azobenzène	103-33-3
Trinitro-2,4,6-toluène (TNT)*	118-96-7
4-Bromophényle phényle éther	101-55-3
Pentachloronitrobenzène	82-68-8
Di-n-butyle phtalate	84-74-2
4-Terphényle-d14 (étalon de récupération)	1718-51-0
Butylbenzyle phtalate	85-68-7
3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1
Méthylène-4,4-bis (chloro-2-aniline)	101-14-4
Bis(2-éthylhexyle) phtalate	117-81-7
Di-n-octyle phtalate	117-84-0

* Ce composé n'est pas inclus dans le mélange commercial.

6.9. Solutions pour l'étalonnage du GC/MS

Préparer six solutions à partir des solutions suivantes : la solution d'étalons volumétriques à 200 µg/ml (cf. 6.7) et la solution mère des étalons de dosage à 100 µg/ml (cf. 6.8). Le solvant utilisé est le dichlorométhane. La concentration indiquée pour les différents niveaux d'étalonnage est approximative et à titre indicatif. Chaque solution contient les étalons de dosage et les étalons de recouvrement aux concentrations indiquées ainsi que 20 µg/ml des étalons volumétriques.

Étalons de dosage	Concentration (µg/ml) à titre indicatif					
Pentachloroéthane	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Bis(2-chloroéthyl) éther	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Bis(2-chloroisopropyl) éther	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
n-Nitrosodi-n-propylamine	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Hexachloroéthane	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Nitrobenzène	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Isophorone	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Dichlorométhyle benzène	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Bis(2-chloroéthoxy) méthane	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
4-Chloroaniline	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Hexachloropropène	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Hexachlorobutadiène	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Hexachlorocyclopentadiène	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Diméthyle phtalate	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
2,6-Dinitrotoluène	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
2,4-Dinitrotoluène	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Diéthyle phtalate	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
4-Chlorophényle phényle éther	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Azobenzène	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Trinitro-2,4,6-toluène (TNT)	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
4-Bromophényle phényle éther	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Pentachloronitrobenzène	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Di-n-butyle phtalate	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Butylbenzyle phtalate	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
3,3'-Dichlorobenzidine	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Méthylène-4,4-bis(chloro-2-aniline)	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Bis(2-éthylhexyle) phtalate	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
Di-n-octyle phtalate	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20

Étalons de recouvrement	Concentration (µg/ml) à titre indicatif					
Nitrobenzène-D ₅	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
P-Terphényle-D ₁₄	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20
2-Fluorobiphényle	0,5	1,0	2,0	5,0	10	20

Étalons volumétriques	Concentration (µg/ml) à titre indicatif				
Naphtalène-D ₈	20	20	20	20	20
Acénaphène-D ₁₀	20	20	20	20	20
Phénanthrène-D ₁₀	20	20	20	20	20
Chrysène-D ₁₂	20	20	20	20	20
1,4-Dichlorobenzène-D ₄	20	20	20	20	20

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. PRÉPARATION DU MATÉRIEL

- Tout le matériel utilisé (verreries, pinces, laine de verre, Na_2SO_4 , etc.) doit préalablement être décontaminé avec les solvants appropriés.

7.2. EXTRACTION DES COSVc

7.2.1. Échantillons solides

- Peser précisément environ 10 g d'échantillon dans un contenant de 250 ml et ajouter 200 μl de la solution d'étalons de recouvrement de 50 $\mu\text{g/ml}$ (cf. 6.6). Mélanger l'échantillon et laisser reposer environ 10 minutes.
- Ajouter 100 ml d'un mélange acétone : hexane (1 : 1) (cf. 6.3 et 6.4) dans le contenant et effectuer l'extraction aux ultrasons à la température ambiante pendant 5 minutes.
- Filtrer sur colonnette de Na_2SO_4 (cf. 6.1).
- Récupérer dans un ballon à évaporation de 500 ml.
- Faire une deuxième extraction et récupérer le solvant de la même manière.
- À la fin, rincer la colonnette et le contenant d'extraction au dichlorométhane et l'ajouter à l'extrait.
- Évaporer l'extrait jusqu'à environ 1 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas environ 26 °C.
- Concentrer l'extrait recueilli sous un jet d'azote jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 400 μl dans une fiole jaugée à 500 μl .
- Ajouter 50 μl de la solution d'étalons volumétriques à 200 $\mu\text{g/ml}$ (cf. 6.7) et compléter à 500 μl avec le dichlorométhane.
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

7.2.2. Matières liquides aqueuses

- Introduire un volume connu d'échantillon (de préférence 800 ml) à pH neutre dans une bouteille de 1 litre à goulot étroit.
- Ajouter 200 µl de la solution d'étalons de recouvrement de 50 ng/µl (cf. 6.6), homogénéiser et faire tourner sur extracteur rotatif durant environ 30 minutes.
- Ajouter 60 ml de dichlorométhane (cf. 6.5) à la bouteille contenant l'échantillon.
- 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 revers en téflon et fermer hermétiquement.
- Placer sur l'extracteur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant une nuit.
- Transférer le liquide dans une ampoule à décantation de 1 litre et laisser décanter.
- Assécher la phase organique (phase inférieure) en la faisant passer à travers une colonnette de Na₂SO₄ (cf. 6.1), et récupérer dans un ballon à évaporation de 500 ml.
- Refaire une deuxième extraction à l'ampoule sur la phase aqueuse pendant une minute avec 60 ml de dichlorométhane et récupérer comme précédemment.
- Acidifier la phase aqueuse et refaire une troisième extraction à l'ampoule avec 60 ml de dichlorométhane pendant 1 minute ou sur l'extracteur rotatif pendant environ 1 heure lorsqu'il y a présence d'émulsion.
- Séparer et assécher la phase organique comme précédemment, puis rincer la colonnette de sulfate de sodium avec du dichlorométhane.
- Évaporer le contenu du ballon de 500 ml sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas 26 °C.
- Concentrer l'extrait recueilli sous jet d'azote jusqu'à l'obtention d'un volume approximatif de 400 µl dans une fiole jaugée à 500 µl.
- Ajouter 50 µl de la solution d'étalons volumétriques à 200 µg/ml (cf. 6.7) à l'extrait et compléter à 500 µl avec du dichlorométhane.
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

7.3. DOSAGE

7.3.1. Conditions d'utilisation des instruments

Les conditions d'utilisation du chromatographe en phase gazeuse sont les suivantes :

INJECTEUR :	« Split-Splitless » en mode « pulsed »
COLONNE :	Colonne de type DB-5.625 d'une longueur de 30 m × 0,25 mm Di avec une phase stationnaire de 0,25 µm
	Débit constant de 1 ml/min
	Température initiale : 40 °C durant 1,5 minute
	1 ^{er} palier de programmation :
	Taux : 10 °C/min
	Final : 270 °C pendant 10 minutes
	2 ^e palier de programmation :
	Taux : 100 °C/min
	Final : 310 °C pendant 5 minutes
VOLUME D'INJECTION :	1 µl

Les conditions d'utilisation du spectromètre de masse sont les suivantes :

Mode d'ionisation : impact électronique
Mode d'acquisition : ions sélectifs
Interface : directe à 280 °C
Multiplicateur : tel que requis

Tableau récapitulatif des conditions d'analyse

Nom du composé	Étalon de recouvrement	Étalon volumétrique utilisé	Ions de quantification (m/z)		Temps de rétention approximatif (min)
		1,4-Dichlorobenzène-D ₄	152,00	150,00	7,77
	Nitrobenzène-D ₅	Idem	82,10	128,10	8,95
Pentachloroéthane	Idem	Idem	116,90	118,90	7,19
Bis(2-chloroéthyle)éther	Idem	Idem	93,10	63,10	7,30
Bis(2-chloroisopropyle)éther	Idem	Idem	121,10	77,10	8,40
n-Nitrosodi-n-propylamine	Idem	Idem	70,10	130,10	8,69
Hexachloroéthane	Idem	Idem	116,90	200,90	8,79
		Naphtalène-D ₈	136,20	68,10	10,52
Nitrobenzène	Idem	Idem	77,10	123,10	9,00
Isophorone	Idem	Idem	82,10	138,10	9,54
Dichlorométhyle benzène	Idem	Idem	125,10	127,10	9,80
Bis(2-chloroéthoxy) méthane	Idem	Idem	93,10	95,10	10,10
4-Chloroaniline	Idem	Idem	127,10	129,10	10,77
Hexachloropropène	Idem	Idem	212,90	214,90	10,77
Hexachlorobutadiène	Idem	Idem	224,90	226,90	10,89
		Acénaphène-D ₁₀	164,20	162,20	14,65
	2-Fluorobiphényle	Idem	172,10	171,10	13,11
Hexachlorocyclopentadiène	Idem	Idem	236,90	234,90	12,57
Diméthyle phtalate	Idem	Idem	163,10	194,10	14,16
2,6-Dinitrotoluène	Idem	Idem	165,10	89,10	14,28
2,4-Dinitrotoluène	Idem	Idem	165,10	89,10	15,24
Diéthyle phtalate	Idem	Idem	149,10	177,10	15,89
4-Chlorophényle phényle éther	Idem	Idem	204,10	141,10	16,05
Azobenzène	Idem	Idem	77,10	182,10	16,41
		Phénanthrène-D ₁₀	188,20	94,10	18,20
Trinitro-2,4,6-toluène (TNT)	Idem	Idem	210,00	89,00	17,16
4-Bromophényle phényle éther	Idem	Idem	248,00	250,00	17,20
Pentachloronitrobenzène	Idem	Idem	236,90	142,00	17,80
Di-n-butyle phtalate	Idem	Idem	149,10	150,10	19,85
		Chrysène-D ₁₂	240,20	120,10	24,55
	4-Terphényle-D ₁₄	Idem	244,30	122,10	22,15
Butylbenzyle phtalate	Idem	Idem	149,10	91,10	22,15
3,3'-Dichlorobenzidine	Idem	Idem	252,00	254,00	23,44
Méthylène-4,4bis(chloro-2-aniline)	Idem	Idem	231,10	266,10	24,61
Bis(2-éthylhexyle) phtalate	Idem	Idem	149,10	167,10	24,93
Di-n-octyle phtalate	Idem	Idem	149,10	150,1 et 167,1	26,89

7.3.2. Réglage du spectromètre de masse

Avant de procéder à toute série de dosage des échantillons, faire une calibration 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. Ce réglage est effectué lors de l'analyse de toute nouvelle séquence d'échantillons à moins que plus d'une séquence ne soit réalisée à l'intérieur de 24 heures.

7.3.3. Étalonnage

Étalonnage lorsque les conditions instrumentales ont changé :

Étalonner le GC/MS à l'aide des six solutions d'étalonnage 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10 et 20 µg/ml (niveaux 1 à 6) (cf. 6.9). Pour ce faire, la régression quadratique ou linéaire ou le facteur de réponse moyen est utilisé selon la meilleure justesse obtenue lors de la relecture de l'étalon de plus bas niveau. La régression linéaire est préférable, le facteur de réponse moyen vient en second lieu et la régression quadratique doit servir en dernier lieu.

À noter que les points utilisés pour la construction des courbes de régression linéaire doivent être le plus près possible de celle-ci. Dans le cas de la courbe de régression linéaire, le facteur de corrélation doit être supérieur à 0,99 pour au moins 90 % des composés présents dans le mélange des étalons de COSVc. Pour l'utilisation du facteur de réponse moyen, l'écart type ne doit pas être supérieur à 25 % pour 90 % des composés. Un minimum de quatre points est nécessaire pour la régression linéaire et quadratique.

Vérification de la courbe d'étalonnage lorsque les conditions instrumentales n'ont pas changé :

Injecter les étalons de COVSc de niveau 6, 4 et 1. L'étalon de niveau 1 ne sert qu'à s'assurer que l'instrument peut détecter ce niveau sans problème. Lorsque les étalons de niveau 4 ou 6 ne répondent pas aux critères d'acceptabilité, il faut réinjecter tous les étalons afin d'établir une nouvelle courbe d'étalonnage.

7.3.4. Séquence de dosage

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

- 1- Étalon de 6 µg/ml (2 x)
- 2- Étalon de 4 µg/ml
- 3- Étalon de 0,5 µg/ml
- 4- Blanc de méthode
- 5- Éléments de contrôle de la qualité
- 6- Série d'échantillons (entre 1 et 8)
- 7- Étalon de vérification au choix
- 8- Série d'échantillons (entre 1 et 8)
- 9- Étalon de vérification au choix
- etc.

La valeur de la concentration de l'étalon injecté entre chaque série d'échantillons doit se situer à $\pm 25 \%$ de la valeur attendue pour 90 % des composés présents dans ce mélange.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES COSVc

Le rapport des temps de rétention obtenus pour chacun des deux ions choisis par COSVc doit être égal à $1 \pm 5 \%$ et le temps de rétention de chaque COSVc 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.

Le rapport ionique ou isotopique des concentrations obtenues pour chacun des deux ions choisis par COSVc doit être égal à $1 \pm 20 \%$.

Calcul des résultats

Les COSVc sont dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues par l'analyse de quatre à six solutions étalons. La réponse des différents COSVc parmi les solutions étalons est comparée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique. La section 7.3.1 associe chacun des COSVc et leur étalon volumétrique correspondant. Il est à noter que les résultats ne sont pas corrigés en fonction de la récupération des étalons de recouvrement (surrogates).

À l'occasion de dilutions élevées de l'extrait, il peut arriver que la détermination des étalons de recouvrement ne soit pas possible. Dans ce cas, une mention est inscrite sur le certificat d'analyse.

Pour les échantillons solides et les matières dangereuses solides, les résultats sont exprimés en mg/kg de COSVc (sur une base sèche au besoin*) d'après l'équation suivante :

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

où

C : concentration des COSVc contenus dans l'échantillon (mg/kg);

A : concentration des COSVc contenus dans l'extrait injecté ($\mu\text{g/ml}$);

V : volume final de l'extrait analysé (ml);

Q : poids d'échantillon analysé sur base sèche (g);

F : facteur de dilution, si nécessaire;

* : le pourcentage d'humidité est déterminé sur un autre sous-échantillon.

Pour les échantillons liquides aqueux, les résultats sont exprimés en µg/l de COSVc d'après l'équation suivante :

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

où

- C : concentration des COSVc contenus dans l'échantillon (µg/l);
- A : concentration des COSVc contenus dans l'extrait injecté (µg/ml);
- V : volume final de l'extrait analysé (ml);
- Q : volume d'échantillon analysé (l);
- 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 des étalons de recouvrement doit se situer entre 25 et 120 %.

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 au moins dix fois la limite de détection.

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 composés dans une matrice donnée.

10. BIBLIOGRAPHIE

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, Édition en cours.

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 en cours.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Method 8270C: Semivolatile organic compounds by gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS), Revision 3, December 1996.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Method 8095: Explosives by gas chromatography, Revision 0, November 2000.

ANNEXE 1

VALIDATIONS STATISTIQUES

Matières liquides aqueuses								
Composé	Récupération %	LDM µg/l	LQM µg/l	Répétabilité (%)	Réplicabilité µg/l	Justesse %	Conc. attendue µg/l	Moyenne µg/l
Pentachloroéthane	65	0,489	1,631	32.8	0,117	65	3,125	2,017
Bis(2-chloroéthyl) éther	84	0,682	2,274	36.1	0,163	84	3,125	2,635
Bis(2-chloroisopropyl) éther	80	0,641	2,137	34.1	0,153	80	3,125	2,506
n-Nitrosodi-n-propylamine	73	0,845	2,818	36.1	0,202	73	3,125	2,278
Hexachloroéthane	65	0,489	1,629	33.2	0,117	65	3,125	2,024
Nitrobenzène	95	0,705	2,351	33.3	0,168	95	3,125	2,964
Isophorone	95	0,602	2,008	26.6	0,144	91	3,125	2,842
Dichlorométhyle benzène	2	0,117	0,391	26.9	0,030	2	6,210	0,105
Bis(2-chloroéthoxy) méthane	99	0,725	2,417	33.4	0,173	99	3,125	3,082
4-Chloroaniline	71	1,570	5,233	12.2	0,402	71	6,290	4,495
Hexachloropropène	50	0,999	3,331	23.0	0,256	50	6,260	3,116
Hexachlorobutadiène	60	1,130	3,767	30.1	0,290	60	6,200	3,714
Hexachlorocyclopentadiène	131	1,371	4,569	32	0,351	131	6,200	8,150
Diméthyle phtalate	107	0,453	1,511	32.1	0,108	107	3,125	3,335
2,6-Dinitrotoluène	109	0,482	1,608	33.1	0,115	109	3,125	3,417
2,4-Dinitrotoluène	112	0,400	1,333	33.6	0,095	112	3,125	3,493
Diéthyle phtalate	18	0,362	1,207	23.5	0,093	18	6,280	1,100
4-Chlorophényle phényle éther	105	0,450	1,499	32.4	0,107	105	3,125	3,275
Azobenzène	110	0,338	1,125	33.1	0,080	110	3,125	3,436
Trinitro-2,4,6-toluène (TNT)	104	0,236	0,796	32.3	0,056	104	3,125	3,239
4-Bromophényle phényle éther	111	0,301	1,003	34	0,072	111	3,125	3,480
Pentachloronitrobenzène	118	0,093	0,309	34.4	0,022	118	3,125	3,698
Di-n-butyle phtalate	129	0,473	1,576	34.8	0,113	129	3,125	4,020
Butylbenzyle phtalate	130	0,165	0,549	33.2	0,039	130	3,125	4,058
3,3'-Dichlorobenzidine	88	0,764	2,545	29	0,182	88	3,125	2,750
Méthylène-4,4-bis(chloro-2-aniline)	85	0,800	2,666	21.6	0,191	85	3,125	2,651
Bis(2-éthylhexyle) phtalate	146	1,210	4,033	33.5	0,288	146	3,125	4,569
Di-n-octyle phtalate	134	1,077	3,592	28.6	0,257	134	3,125	4,183

VALIDATIONS STATISTIQUES

Matières solides								
Composé	Récupération %	LDM mg/kg	LQM mg/kg	Répétabilité (%)	Réplicabilité mg/kg	Justesse %	Conc. attendue mg/kg	Moyenne mg/kg
Pentachloroéthane	24	0,016	0,054	9,8	0,005	24	0,251	0,060
Bis(2-chloroéthyl) éther	32	0,017	0,058	8,6	0,005	32	0,250	0,080
Bis(2-chloroisopropyl) éther	30	0,015	0,051	8,7	0,004	30	0,251	0,074
n-Nitrosodi-n-propylamine	40	0,026	0,086	7,3	0,007	40	0,252	0,101
Hexachloroéthane	22	0,015	0,051	10,2	0,004	22	0,252	0,056
Nitrobenzène	33	0,018	0,058	7,0	0,005	33	0,251	0,082
Isophorone	38	0,022	0,073	4,9	0,006	38	0,250	0,094
Dichlorométhyle benzène	35	0,018	0,060	13,7	0,005	35	0,249	0,087
Bis(2-chloroéthoxy) méthane	48	0,022	0,072	5,8	0,006	48	0,252	0,120
4-Chloroaniline	14	0,029	0,098	5,5	0,008	14	0,252	0,037
Hexachloropropène	31	0,021	0,069	9,0	0,006	31	0,251	0,077
Hexachlorobutadiène	28	0,013	0,045	8,3	0,004	28	0,248	0,070
Hexachlorocyclopentadiène	49	0,044	0,147	12,0	0,012	49	0,248	0,121
Diméthyle phtalate	93	0,019	0,063	4,4	0,005	93	0,248	0,231
2,6-Dinitrotoluène	125	0,089	0,297	4,6	0,025	125	0,253	0,316
2,4-Dinitrotoluène	132	0,122	0,407	4,3	0,034	132	0,253	0,333
Diéthyle phtalate	113	0,019	0,065	2,7	0,0054	113	0,252	0,285
4-Chlorophényle phényle éther	88	0,017	0,055	4,1	0,005	88	0,250	0,220
Azobenzène	103	0,029	0,095	5,3	0,008	103	0,249	0,257
Trinitro-2,4,6-toluène (TNT)	117	0,128	0,427	6,8	0,036	117	0,252	0,295
4-Bromophényle phényle éther	86	0,023	0,077	3,9	0,006	86	0,250	0,214
Pentachloronitrobenzène	90	0,028	0,093	3,9	0,008	90	0,251	0,227
Di-n-butyle phtalate	180	0,056	0,186	4,5	0,016	180	0,251	0,451
Butylbenzyle phtalate	141	0,070	0,234	5,1	0,020	141	0,251	0,354
3,3'-Dichlorobenzidine	59	0,087	0,289	11,8	0,024	59	0,250	0,147
Méthylène-4,4-bis(chloro-2-aniline)	34	0,056	0,186	5,4	0,016	34	0,253	0,086
Bis(2-éthylhexyle) phtalate	215	0,447	1,491	14,0	0,125	215	0,252	0,541
Di-n-octyle phtalate	122	0,079	0,264	8,2	0,022	122	0,251	0,307