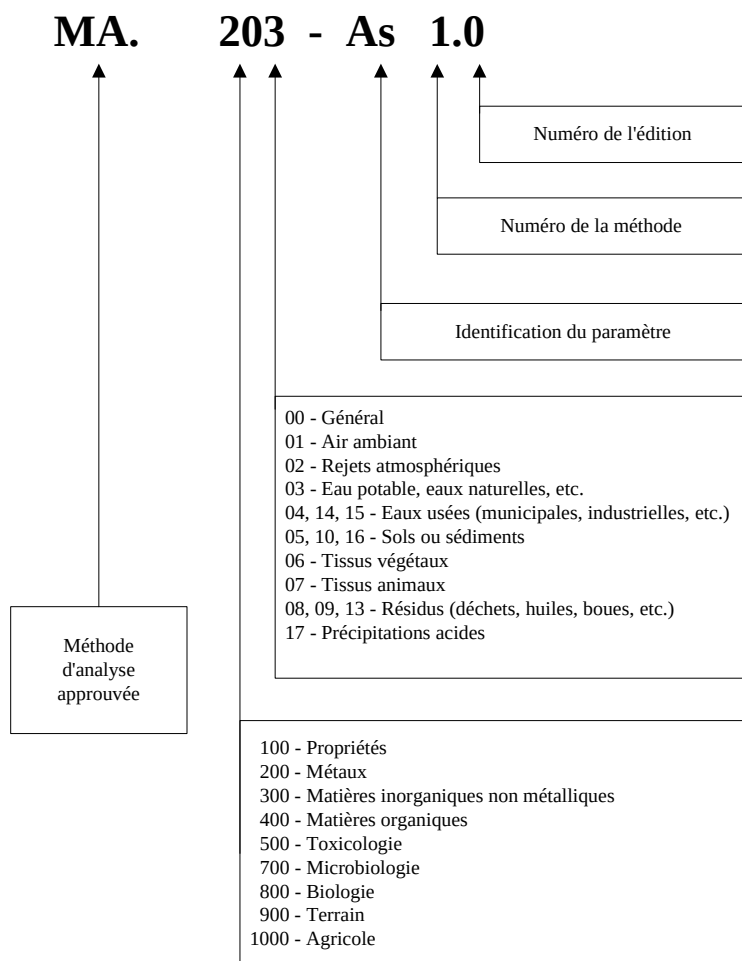


MA. 403 – THM 1.0
Édition : 2000-01-24
Révision : 2009-05-21 (3)

Méthode d'analyse

Détermination des trihalométhanes dans l'eau : dosage
par « Purge and Trap » couplé à un chromatographe en
phase gazeuse et 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 trihalométhanes dans l'eau : dosage par « Purge and Trap » couplé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse, MA. 403 – THM 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2009, 9 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	4
1. DOMAINE D'APPLICATION	4
2. PRINCIPE ET THÉORIE	4
3. FIABILITÉ	4
3.1. Interférences	5
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	5
5. APPAREILLAGE	5
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	5
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	7
7.1. Préparation de la verrerie	7
7.2. Préparation des échantillons et des solutions étalons	7
7.3. Dosage	7
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	8
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	8
10. BIBLIOGRAPHIE	9

INTRODUCTION

Les trihalométhanes sont des composés principalement générés lors de la désinfection de l'eau potable. Leur présence dans l'eau potable résulte principalement de la chloration des matières organiques naturelles qui se retrouvent dans les eaux de surface. Les trihalométhanes mesurés dans l'eau chlorée sont : le chloroforme (CHCl_3), le bromodichlorométhane (CHBrCl_2), le chlorodibromométhane (CHClBr_2) et le bromoforme (CHBr_3).

Parmi les trihalométhanes, le chloroforme est celui que l'on retrouve en plus grande concentration. Celui-ci est classé comme substance probablement cancérigène pour l'être humain. Le Règlement sur la qualité de l'eau potable du Québec spécifie que la concentration moyenne annuelle des trihalométhanes ne doit pas excéder 80 µg/l.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les trihalométhanes dans l'eau potable, l'eau de surface et l'eau souterraine.

Le domaine d'application se situe entre 0,02 et 300 µg/l.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination des trihalométhanes s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à transférer les trihalométhanes de l'échantillon aqueux à l'aide d'un système « Purge and Trap ».

Dans le système « Purge and Trap », un gaz inerte circule à travers l'échantillon dans un barboteur spécialement désigné à cet effet à la température ambiante. Les trihalométhanes sont ainsi transférés de l'échantillon aqueux sur une colonne contenant un adsorbant où les trihalométhanes sont captés. Dans la seconde étape, la colonne contenant l'adsorbant est chauffée et le courant de gaz inerte est inversé afin de désorber les trihalométhanes sur une colonne chromatographique.

La température du chromatographe en phase gazeuse est programmée afin de séparer les différents composés qui, par la suite, sont détectés avec un spectromètre de masse. Le système de détection utilisé est un détecteur de masse de type quadripolaire fonctionnant dans le mode d'acquisition de balayage des ions (SCAN). La gamme de masses balayées est de 35 à 350 unités de masse.

La concentration des trihalométhanes est déterminée par comparaison des surfaces à un temps de rétention donné obtenues pour l'échantillon et celles de chacune des solutions étalons des trihalométhanes.

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. INTERFÉRENCES

Toutes les impuretés contenues dans le gaz de purge et dans l'eau utilisée risquent de causer des problèmes majeurs. L'utilisation de caoutchouc ou de téflon doit être évitée et remplacée par du verre ou de l'acier inoxydable préalablement contaminé. Il est recommandé de faire l'analyse d'une solution témoin afin de vérifier s'il y a contamination du système.

Les données de validation et de performance méthodologique sont disponibles dans les documents qualité de la division.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif dans trois bouteilles de verre jetables de 40 ml contenant environ 40 mg de thiosulfate de sodium (2 grains) en prenant soin qu'il n'y ait aucune bulle d'air dans les bouteilles. Lors du prélèvement, soumettre aux mêmes conditions une eau de laboratoire préalablement échantillonnée afin d'obtenir un témoin de terrain.

Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 7 jours.

5. **APPAREILLAGE**

Les marques de commerce qui apparaissent ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

- 5.1. Système de « Purge and Trap » de marque Tekmar, modèle LSC-3100
- 5.2. Échantillonneur automatique de marque Tekmar, modèle Aquatek 70
- 5.3. Chromatographe en phase gazeuse de marque Hewlett Packard, modèle HP6890
- 5.4. Spectromètre de masse de marque Hewlett Packard, modèle 5973
- 5.5. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 30 m × 0,32 mm Di, de type Rtx- VMS, dont la phase est d'une épaisseur de 1,8 µm
- 5.6. Trappe Vocab 3000

6. **RÉACTIFS ET ÉTALONS**

Tous les solvants utilisés sont de qualité « Purge and Trap » ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS., à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée est de l'eau de source embouteillée. Cette eau est chauffée jusqu'à ébullition pendant environ 2 heures. Elle est ensuite filtrée au besoin sur un papier filtre de marque Whatman® n° 41, puis conservée à la température de la pièce dans un endroit exempt de solvant.

6.1. Méthanol, CH₃OH (CAS n° 67-56-1)

6.2. Solution étalon de trihalométhanes de 200 µg/ml (Mix-601-M1)

Ampoule contenant 200 µg/ml de bromodichlorométhane, bromoforme, chloroforme et dibromochlorométhane.

6.3. Solution étalon d'un mélange d'étalons internes de 2 000 µg/ml (Mix-624)

Ampoule contenant 2 000 µg/ml de chlorobenzène-d₅, difluoro-1,4 benzène, dichloro-1,4 benzène-d₄ et pentafluorobenzène.

6.4. Solution d'étalons analogues d'extraction de 250 µg/ml

Ampoule contenant 250 µg/ml de bromo-4 fluorobenzène, dichloro-1,2 éthane-d₄ et toluène-d₈.

6.5. Solution étalon de trihalométhanes de 20 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 10 ml, transférer 1,0 ml de l'ampoule de la solution étalon de trihalométhanes de 200 µg/ml (cf. 6.2) dans environ 6 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol. Cette solution est refaite aux trois mois.

6.6. Solution étalon de 10 µg/l pour l'étalonnage du GC-MS

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une microseringue 25 µl de la solution étalon combinée de trihalométhanes de 20 µg/ml (cf. 6.3) dans environ 40 ml d'eau traitée et compléter au trait de jauge avec de l'eau traitée.

NOTE - La solution précédente est préparée pour chaque série d'analyses effectuée. Elle ne peut être réutilisée.

6.7. Solution étalon d'un mélange de solutions d'étalons internes de 20 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, transférer 1,0 ml de la solution d'étalons internes de 2 000 µg/ml (cf. 6.3) dans environ 90 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

6.8. Solution d'étalons analogues d'extraction de 20 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire à l'aide d'une seringue 800 µl de la solution d'étalons analogues d'extraction « surrogate » de 250 µg/ml (cf. 6.4) dans environ 8 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

NOTE - Les solutions précédentes décrites aux paragraphes 6.7 et 6.8 sont utilisées jusqu'à épuisement.

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 DE LA VERRERIE

Toute la verrerie doit être rincée au méthanol grade « Purge and Trap » et traitée à l'étuve à environ 70 °C pendant au moins 2 heures et doit être conservée à l'étuve jusqu'à l'utilisation.

7.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS ET DES SOLUTIONS ÉTALONS

- Introduire à l'aide d'une microsiringue 5 µl de la solution d'étalons analogues d'extraction de 20 µg/ml (cf. 6.8) dans tous les échantillons et les solutions étalons en perforant le septum du microflacon (vial).
- Par la suite, introduire les échantillons et les solutions étalons dans l'échantillonneur automatique Aquatek 70. Remplir le réservoir de solutions étalons internes (cf. 6.7). Vérifier les conditions d'opération de tous les systèmes.

7.3. DOSAGE

Note – Pour connaître les conditions d'opération des différentes composantes de l'appareil, veuillez consulter le document de référence approprié dans la documentation qualité de la division de chimie organique.

- Vérifier le spectromètre de masse en exécutant le programme de mise au point automatique.
- Faire un test avec une solution témoin contenant de l'eau de source bouillie afin de vérifier la présence de contaminants dans la verrerie ou dans le système. De plus, lorsqu'un échantillon très contaminé est injecté, il faut toujours vérifier s'il y a encore des traces de contaminants dans le système à l'aide d'un échantillon témoin.
- Étalonner le chromatographe en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse à l'aide de la solution étalon de 2 µg/l (cf. 6.6) afin de déterminer les facteurs de réponse de chacun des trihalométhanes.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données par la méthode de calcul des solutions étalons internes.

Les résultats sont exprimés en µg/l pour chacun des composés d'après l'équation suivante :

$$C_e = \frac{A_x \times C_{is}}{A_{is} \times R_f} \times \frac{V_f}{V_i} \times F$$

où

$$R_f = \frac{A_s \times C_{ise}}{A_{ise} \times C_s}$$

où

C_e : concentration des sous-produits d'ozonation contenus dans l'échantillon (µg/l);
 A_x : aire du composé d'intérêt dans la solution dosée (échantillon);
 C_{is} : concentration de l'étalon interne dans l'échantillon (µg/l);
 A_{is} : aire de l'étalon interne dans l'échantillon;
 R_f : facteur de réponse de la solution étalon;
 A_s : aire du composé d'intérêt dans la solution étalon;
 C_s : concentration du composé d'intérêt dans la solution étalon (µg/l);
 V_i : volume initial (l);
 V_f : volume final (l);
 F : facteur de dilution, si nécessaire;
 C_{ise} : concentration de l'étalon interne dans la solution étalon (µg/l);
 A_{ise} : aire de l'étalon interne dans la solution étalon.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit.

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'intervalle de ± 2 écarts types calculés à partir de la moyenne de tous les résultats obtenus pour ces échantillons de contrôle ou à ± 35 % de la valeur attendue.
Duplicata	Les résultats sont acceptés à un écart de 35 % entre les 2 valeurs.
Étalon contrôle	Le résultat doit être à ± 25 % de la valeur attendue.
Blanc	Lorsqu'il y a un résultat positif pour un des composés, il est soustrait du résultat des échantillons.

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Étalon d'extraction	Le pourcentage de récupération doit être de 100 % $\pm$ 30 %. Cependant, 2 composés sur 3 peuvent être acceptables.
Solution étalon	Un écart moyen de 25 % est accepté entre les valeurs de la nouvelle et de l'ancienne solution étalon.

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

GOUVERNEMENT DU QUÉBEC, *Règlement sur la qualité l'eau potable*, Gazette officielle du Québec, Partie 2, Lois et règlements, 1^{er} mai 2009. [<http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/potable/brochure/index.htm>]

SANTÉ ET BIEN-ÊTRE SOCIAL DU CANADA, *Recommandations pour la qualité de l'eau potable au Canada*, 1996.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Determination of Organic Compounds in Finished Drinking Water, Method 551.2, PB89-220461, rev. 4, p. 169-200, August 1992.