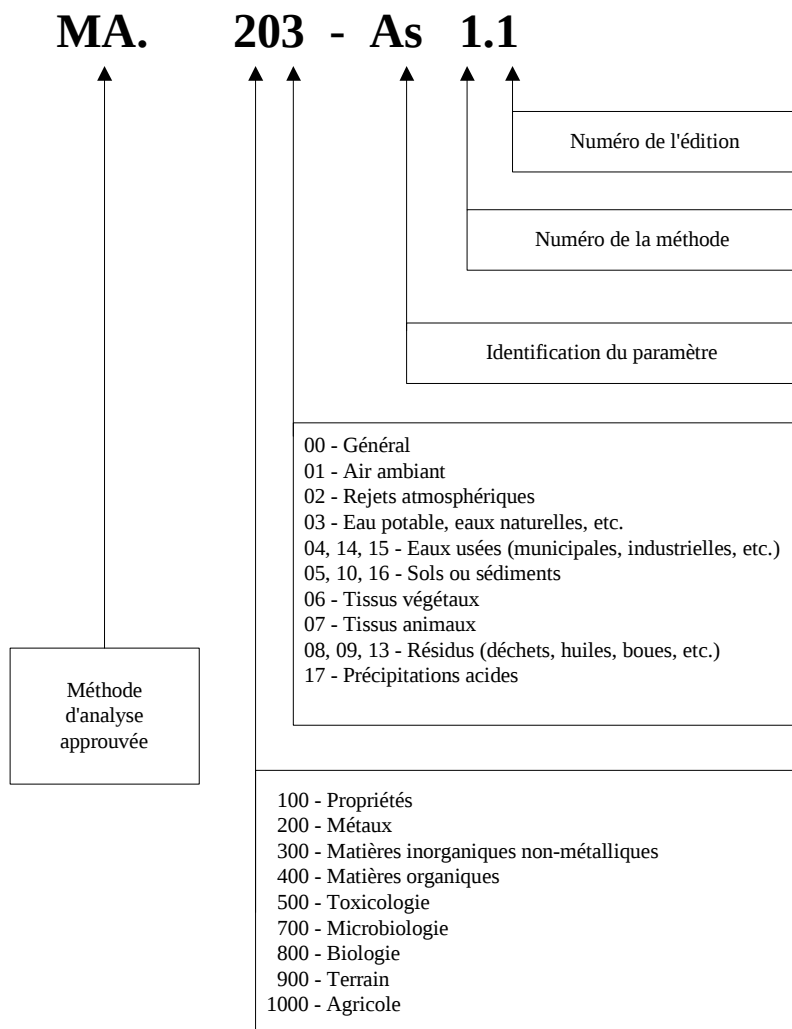


MA. 400 – COV 1.1
Édition : 2002-12-19

Méthode d'analyse

Détermination des composés organiques volatils :
dosage par « Purge and Trap » couplé à un chromatographe
en phase gazeuse et à un spectromètre de masse

Exemple de numérotation :



Historique de la méthode

Cette méthode a d'abord été rédigée dans le cadre de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Elle peut s'appliquer pour l'analyse de divers milieux environnementaux dont les matières solides et les matières liquides aqueuses. Depuis sa deuxième édition, ce document intègre la méthode d'analyse MA. 408-COV 1.0, élaborée pour le dosage de matrices visées par le *Règlement sur les matières dangereuses*.

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 volatils ; dosage par « Purge and Trap » couplé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse. MA. 400 – COV 1.1,
Ministère de l'Environnement du Québec, 2002, 36 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	9
3.5. Fidélité	12
3.6. Justesse	12
3.7. Pourcentage de récupération	13
4. CONSERVATION	13
5. APPAREILLAGE	13
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	14
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	17
7.1. Préparation du matériel	17
7.2. Extraction des composés organiques volatils	17
7.3. Dosage	18
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	22
8.1. Critères d'identification des composés organiques volatils	22
8.2. Calcul des résultats	22
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	23
10. BIBLIOGRAPHIE	24
 Annexe 1 – Validation statistique pour les matières solides	 25
Annexe 2 – Validation statistique pour les matières liquides aqueuses	27
Annexe 3 – Validation statistique pour les matières liquides organiques	29
Annexe 4 – Répétabilité pour les matières solides	31
Annexe 5 – Répétabilité pour les matières liquides aqueuses	33
Annexe 6 – Répétabilité pour les matières liquides organiques	35

INTRODUCTION

Le terme composé organique volatil (COV) désigne une famille de composés organiques dont les hydrocarbures monocycliques aromatiques (HMA) et les hydrocarbures halogénés (HHT) font partie. Les hydrocarbures monocycliques aromatiques tels que benzène, éthylbenzène, toluène, xylènes, etc. et les hydrocarbures halogénés (HHT) tels que chloroforme, trichloroéthène, etc. en sont quelques représentants.

Les principales sources de rejet de ces composés sont surtout reliées à des sources anthropiques (activité humaine). Ces composés ont de nombreuses applications industrielles (agents de nettoyage à sec, fabrication de plastiques, agents de dégraissage, réfrigérants, etc.), agricoles (fumigants, nématicides, etc.) et domestiques (emballage des aliments, arômes artificiels, etc.).

Peu de données sont disponibles sur la biodégradation, la photolyse, l'hydrolyse et l'oxydation de ces composés. Il existe peu de doute, dans la documentation pertinente, en ce qui concerne le pouvoir cancérogène et tératogène de certains composés organiques volatils chez l'humain. Cependant, il existe peu de preuves épidémiologiques ou cliniques.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet l'identification et la quantification d'une soixantaine de composés organiques volatils dans les trois grands groupes de matrices suivants : matières solides (sols, sédiments, boues, matières solides, etc.), matières liquides aqueuses (eaux en général, rejets liquides, matières liquides aqueuses dangereuses, etc.) et matières liquides organiques (huiles, matières liquides organiques dangereuses, etc.).

Le domaine d'étalonnage utilisé pour le dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse (GC-MS) se situe entre 3,0 et 300 ng total de chacun des composés organiques volatils pour les solutions d'étalonnage.

Le domaine d'application, exprimé en mg/kg pour les matières solides et les matières liquides organiques, et en µg/l pour les matières liquides aqueuses, varie en fonction des quantités extraites et des dilutions effectuées sur les échantillons analysés.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les composés organiques volatils contenus dans les matières solides et les matières liquides organiques sont extraits à l'aide de méthanol. Une fraction de cet extrait est par la suite ajoutée à de l'eau qui sera analysée comme les échantillons liquides aqueux à l'aide d'un système « Purge and Trap ».

Dans le système « Purge and Trap », un gaz inerte à la température ambiante circule au travers de l'échantillon dans un barboteur spécialement désigné à cet effet. Les composés organiques volatils sont ainsi transférés quantitativement de l'échantillon à une trappe contenant un adsorbant de type Vocab 3000 ou l'équivalent.

Par la suite, la trappe est chauffée afin de désorber les composés organiques volatils qui sont retransférés 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 fonctionnant dans le mode d'acquisition de tous les ions (« SCAN »). Ce mode d'acquisition nous permet de détecter la présence de composés qui ne font pas partie de nos étalons. Cependant, les résultats émis pour ces derniers ne seront que semi-quantitatifs. De plus, certaines classes de composés possèdent des profils spectraux spécifiques qui nous permettent d'identifier une classe générale de produits sans confirmation précise du composé (ex. : les alcanes).

La concentration des composés organiques volatils ciblés est déterminée par comparaison des surfaces chromatographiques obtenues à un temps de rétention donné entre l'échantillon et celles de chacune des solutions d'étalonnage des COV, tout en tenant compte des surfaces obtenues pour les étalons volumétriques (1,1-dichloroéthane-d₃, toluène-d₅, 1,3,5-triméthylbenzène-d₁₂, 1,2-dichlorobenzène-d₄). De plus, dans le cas de l'analyse des échantillons de sols, un ajout d'étalons de recouvrement (« surrogates ») est effectué pour chacun des échantillons analysés.

NOTE – Aucun ajout d'étalons de recouvrement (« surrogates ») n'est effectué pour l'analyse des matières dangereuses.

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

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

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

Les limites de détection de chacun des composés organiques volatils contenus dans des échantillons de matières solides et de matières liquides aqueuses sont présentées aux annexes 1 et 2.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification de chacun des composés organiques volatils contenus dans des échantillons de matières solides et matières liquides aqueuses sont présentées aux annexes 1 et 2.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité correspond au rapport entre le signal obtenu et la quantité de substance étalon injectée. Elle varie pour chacun des composés organiques volatils 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 7.3.1, une analyse d'un étalon contenant 300 ng total de chacun des COV donne une surface d'environ :

Composés	Ions de quantification (m/z)	Surface
1,1-Dichloroéthane-d ₃ (ét. vol.)	66	4,2 x 10 ⁵
	68	1,3 x 10 ⁵
Dichlorodifluorométhane	85	5,9 x 10 ⁵
	87	1,9 x 10 ⁵
Chlorométhane	50	6,4 x 10 ⁵
	52	2,1 x 10 ⁵
Chloroéthène (chlorure de vinyle)	62	5,2 x 10 ⁵
	64	1,7 x 10 ⁵
Bromométhane	94	1,4 x 10 ⁵
	96	1,5 x 10 ⁵
Chloroéthane	64	7,3 x 10 ⁵
	66	2,2 x 10 ⁵
Trichlorofluorométhane	101	8,7 x 10 ⁵
	103	5,6 x 10 ⁵
1,1-Dichloroéthène	96	2,9 x 10 ⁵
	98	4,6 x 10 ⁵
1,1-Dichloroéthène-d ₂	100	2,5 x 10 ⁵
	65	1,7 x 10 ⁵
1,1,2-Trichloro 1,2,2-Trifluoroéthane	153	2,4 x 10 ⁵
	151	3,8 x 10 ⁵
3-Chloropropylène	76	2,0 x 10 ⁵
	78	7,0 x 10 ⁴
Dichlorométhane	84	3,7 x 10 ⁵
	86	5,8 x 10 ⁵
Acrylonitrile	53	5,6 x 10 ⁴
	52	4,8 x 10 ⁴
1,2-Dichloroéthène-trans	96	5,0 x 10 ⁵
	98	3,1 x 10 ⁵
1,1-Dichloroéthane	63	9,2 x 10 ⁵
	65	3,1 x 10 ⁵
Chloroprène	88	9,6 x 10 ⁵
	90	3,1 x 10 ⁵
2,2-Dichloropropane	77	1,9 x 10 ⁶
	79	6,2 x 10 ⁵
1,2-Dichloroéthène-cis	96	1,7 x 10 ⁶
	98	1,1 x 10 ⁶
Bromochlorométhane	128	6,5 x 10 ⁵
	130	8,4 x 10 ⁵

Composés	Ions de quantification (m/z)	Surface
Chloroforme	83	$2,5 \times 10^6$
	85	$1,7 \times 10^6$
1,1,1-Trichloroéthane	97	$2,3 \times 10^6$
	99	$1,5 \times 10^6$
1,1-Dichloropropène	75	$2,1 \times 10^6$
	77	$6,7 \times 10^5$
Tétrachlorure de carbone	117	$2,0 \times 10^6$
	119	$2,0 \times 10^6$
Benzène-d ₆	84	$7,8 \times 10^6$
	56	$1,1 \times 10^6$
Benzène	77	$1,5 \times 10^6$
	78	$6,3 \times 10^6$
1,2-Dichloroéthane	62	$1,4 \times 10^6$
	64	$4,5 \times 10^5$
Trichloroéthène	130	$1,8 \times 10^6$
	132	$1,8 \times 10^6$
1,2-Dichloropropane	62	$1,0 \times 10^6$
	63	$1,4 \times 10^6$
Dibromométhane	172	$3,6 \times 10^5$
	174	$6,9 \times 10^5$
Bromodichlorométhane	83	$1,6 \times 10^6$
	85	$1,1 \times 10^6$
2-Chloroéthyl vinyl éther	108	$3,3 \times 10^4$
	106	$1,0 \times 10^5$
1,3-Dichloropropène-cis	75	$1,9 \times 10^6$
	110	$4,8 \times 10^5$
Toluène-d ₅ (ét. Vol.)	96	$2,0 \times 10^6$
	97	$2,2 \times 10^6$
Toluène	91	$7,6 \times 10^6$
	92	$4,5 \times 10^6$
1,3-Dichloropropène-trans	75	$1,5 \times 10^6$
	110	$4,0 \times 10^5$
1,1,2-Trichloroéthane	97	$9,2 \times 10^5$
	99	$5,7 \times 10^5$
1,1,2,2-Tétrachloroéthène	164	$1,6 \times 10^6$
	166	$2,0 \times 10^6$
1,3-Dichloropropane	76	$1,5 \times 10^6$
	78	$5,0 \times 10^5$
Dibromochlorométhane	127	$8,1 \times 10^5$
	129	$1,0 \times 10^6$
1,2-Dibromoéthane	107	$8,6 \times 10^5$
	109	$8,2 \times 10^5$
Éthylbenzène-d ₁₀	116	$3,4 \times 10^6$
	98	$1,1 \times 10^7$
Chlorobenzène	112	$4,9 \times 10^6$
	114	$1,6 \times 10^6$

Composés	Ions de quantification (m/z)	Surface
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	131	$1,4 \times 10^6$
	133	$1,4 \times 10^6$
Éthylbenzène	91	$9,0 \times 10^6$
	106	$2,9 \times 10^6$
m + p-Xylènes	91	$1,4 \times 10^7$
	106	$7,5 \times 10^6$
o-Xylène	91	$7,1 \times 10^6$
	106	$3,5 \times 10^6$
Styrène	103	$2,8 \times 10^6$
	104	$5,7 \times 10^6$
Bromoforme	171	$2,9 \times 10^5$
	173	$5,6 \times 10^5$
Isopropylbenzène	105	$9,5 \times 10^6$
	120	$2,6 \times 10^6$
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	83	$9,7 \times 10^5$
	85	$6,3 \times 10^5$
Bromobenzène	156	$2,2 \times 10^6$
	158	$2,1 \times 10^6$
1,2,3-Trichloropropane	75	$7,4 \times 10^5$
	110	$2,8 \times 10^5$
1,3,5-Triméthylbenzène-d ₁₂ (ét. Vol.)	114	$4,0 \times 10^6$
	132	$2,2 \times 10^6$
n-Propylbenzène	91	$1,1 \times 10^7$
	120	$2,8 \times 10^6$
1-Chloro-2-méthylbenzène	91	$7,1 \times 10^6$
	126	$2,5 \times 10^6$
1,3,5-Triméthylbenzène	105	$8,1 \times 10^6$
	120	$4,2 \times 10^6$
1-Chloro-4-méthylbenzène	91	$6,6 \times 10^6$
	126	$2,4 \times 10^6$
1,1-Diméthyléthylbenzène	91	$4,5 \times 10^6$
	119	$7,2 \times 10^6$
1,2,4-Triméthylbenzène	105	$7,9 \times 10^6$
	120	$3,9 \times 10^6$
1-Méthylpropylbenzène	105	$1,1 \times 10^7$
	134	$2,2 \times 10^6$
1,3-Dichlorobenzène	146	$4,7 \times 10^6$
	148	$3,0 \times 10^6$
p-Isopropyltoluène	119	$9,4 \times 10^6$
	134	$2,6 \times 10^6$
1,4-Dichlorobenzène	146	$2,9 \times 10^6$
	148	$4,5 \times 10^6$
1,2-Dichlorobenzène-d ₄ (ét. Vol.)	152	$1,3 \times 10^6$
	150	$2,4 \times 10^6$

Composés	Ions de quantification (m/z)	Surface
1,2-Dichlorobenzène	146	$4,0 \times 10^6$
	148	$2,6 \times 10^6$
n-Butylbenzène	91	$8,3 \times 10^6$
	92	$4,6 \times 10^6$
1,2-Dibromo-3-chloropropane	155	$1,4 \times 10^5$
	157	$1,8 \times 10^5$
1,2,4-Trichlorobenzène	180	$2,5 \times 10^6$
	182	$2,4 \times 10^6$
Hexachlorobutadiène	223	$1,1 \times 10^6$
	225	$1,7 \times 10^6$
Naphtalène	127	$4,1 \times 10^5$
	128	$3,3 \times 10^6$
1,2,3-Trichlorobenzène	180	$2,1 \times 10^6$
	182	$2,1 \times 10^6$

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Répliquabilité

La répliquabilité d'une série de mesures pour des matières solides ($n = 10$) à une concentration d'environ 0,25 mg/kg en composés organiques volatils est présentée à l'annexe 1.

La répliquabilité d'une série de mesures pour des matières liquides aqueuses ($n = 10$) à une concentration d'environ 0,33 µg/l en composés organiques volatils est présentée à l'annexe 2.

La répliquabilité d'une série de mesures pour des matières liquides organiques ($n = 10$) à une concentration d'environ 3,4 mg/kg en composés organiques volatils est présentée à l'annexe 3.

3.5.2. Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesures pour des matières solides ($n = 10$) à une concentration d'environ 0,25 mg/kg en composés organiques volatils est présentée à l'annexe 4.

La répétabilité d'une série de mesures pour des matières liquides aqueuses ($n = 10$) à une concentration d'environ 0,33 µg/l en composés organiques volatils est présentée à l'annexe 5.

La répétabilité d'une série de mesures pour des matières liquides organiques ($n = 10$) à une concentration d'environ 3,4 mg/kg en composés organiques volatils est présentée à l'annexe 6.

3.6. JUSTESSE

La justesse d'une série de mesures pour des matières solides ($n = 10$) à une concentration d'environ 0,25 mg/kg en composés organiques volatils est présentée à l'annexe 1.

La justesse d'une série de mesures pour des matières liquides aqueuses ($n = 10$) à une concentration d'environ 0,33 µg/l en composés organiques volatils est présentée à l'annexe 2.

La justesse d'une série de mesures pour des matières liquides organiques ($n = 10$) à une concentration d'environ 3,4 mg/kg en composés organiques volatils est présentée à l'annexe 3.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Le pourcentage de récupération d'une série de mesures pour des matières solides ($n = 10$) à une concentration d'environ 0,25 mg/kg en composés organiques volatils est présenté à l'annexe 1.

Le pourcentage de récupération d'une série de mesures pour des matières liquides aqueuses ($n = 10$) à une concentration d'environ 0,33 µg/l en composés organiques volatils est présenté à l'annexe 2.

Le pourcentage de récupération d'une série de mesures pour des matières liquides organiques ($n = 10$) à une concentration de 3,4 mg/kg en composés organiques volatils est présenté à l'annexe 3.

4. CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre jetable et le remplir complètement. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Les sols doivent être conservés à -20 °C à moins d'effectuer l'analyse en moins de 14 jours. Pour la décongélation on doit mettre l'échantillon à 4 °C pendant 24 heures. Un sol conservé à -20 °C peut l'être indéfiniment.

Il est recommandé de conserver les échantillons liquides à 4 °C à l'envers (bouchon vers le bas) afin d'éviter qu'il y ait un espace de tête (« head space »). Ceci évite d'avoir des pertes de COV lorsque le contenant est ouvert pour effectuer l'analyse.

Pour l'application du *Règlement sur les matières dangereuses*, les renseignements sur les modes de prélèvement et de conservation des échantillons sont présentés dans le document DR-09-01, intitulé « Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses ».

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Système de « Purge and Trap » couplé à un échantillonneur automatique
- 5.2. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un contrôleur de pression électronique
- 5.3. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 20 m et d'un diamètre interne de 0,18 mm, de type DB-624 dont la phase est d'une épaisseur de 1,0 µm

- 5.4. Spectromètre de masse permettant l'impact électronique et fonctionnant dans le mode d'acquisition de tous les ions « SCAN »
- 5.5. Système informatique d'acquisition et de traitement de données couplé à une imprimante
- 5.6. Trappe de type « Vocarb 3000 » ou l'équivalent
- 5.7. Balance dont la sensibilité est de 0,01 g
- 5.8. Agitateur Vortex

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 « glass distilled » ou l'équivalent.

L'eau utilisée est filtrée sur une membrane de 5 µm, traitée sur charbon activé, déminéralisée puis distillée. Cette eau est par la suite chauffée jusqu'à ébullition pendant environ 1 heure. Elle est ensuite conservée en faisant circuler continuellement un faible débit d'azote.

- 6.1. Méthanol, CH₃OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.2. Solution d'étalons volumétriques à 30 ng/µl

La solution mère à environ 2 mg/ml dans le méthanol (*cf.* 6.1) est préparée à partir de chacun des étalons volumétriques disponibles commercialement. Cette solution est par la suite diluée afin d'obtenir une concentration de 30 ng/µl de chacun des étalons volumétriques.

Étalons volumétriques	CAS n°	Conc. Initiale (mg/ml)	Conc. Finale (ng/µl)
1,2-Dichlorobenzène-d ₄	2199-69-1	2	30
1,1-Dichloroéthane-d ₃		2	30
Toluène-d ₅		2	30
1,3,5-Triméthylbenzène-d ₁₂	69441-16-3	2	30

- 6.3. Solutions d'étalons de recouvrement à 15 µg/µl

La solution mère à environ 100 mg/ml dans le méthanol (*cf.* 6.1) est préparée à partir de chacun des étalons de recouvrement disponibles commercialement. Cette solution est par la suite diluée afin d'obtenir une concentration d'environ 15 µg/µl de chacun des étalons de recouvrement.

Étalons de recouvrement	CAS n°	Conc. Initiale (mg/ml)	Conc. Finale (µg/µl)
1,1-Dichloroéthène-d ₂		100	15
Éthylbenzène-d ₁₀	25837-05-2	100	15
Benzène-d ₆	1076-43-3	100	15

6.4. Solutions intermédiaires des étalons de dosage de 0,25 à 25 ng/µl

Ces solutions sont préparées à l'aide de mélanges de composés organiques volatils disponibles dans le commerce.

Étalons de dosage	CAS n°	Concentration (ng/µl)
Dichlorodifluorométhane	75-71-8	0,25 – 2,5 – 25
Chlorométhane	74-87-3	0,25 – 2,5 – 25
Chloroéthène (chlorure de vinyle)	75-01-4	0,25 – 2,5 – 25
Bromométhane	74-83-9	0,25 – 2,5 – 25
Chloroéthane	75-00-3	0,25 – 2,5 – 25
Trichlorofluorométhane	75-69-4	0,25 – 2,5 – 25
1,1-Dichloroéthène	75-35-4	0,25 – 2,5 – 25
1,1,2-Trichloro 1,2,2-Trifluoroéthane		0,25-2,5-25
3-Chloropropylène	107-05-1	0,25 – 2,5 – 25
Dichlorométhane	75-09-2	0,25 – 2,5 – 25
Acrylonitrile	107-13-1	0,25 – 2,5 – 25
1,2-Dichloroéthène-trans	156-60-5	0,25 – 2,5 – 25
1,1-Dichloroéthane	75-34-3	0,25 – 2,5 – 25
Chloroprène	126-99-8	0,25 – 2,5 – 25
2,2-Dichloropropane	594-20-7	0,25 – 2,5 – 25
1,2-Dichloroéthène-cis	156-59-2	0,25 – 2,5 – 25
Bromochlorométhane	74-97-5	0,25 – 2,5 – 25
Chloroforme	67-66-3	0,25 – 2,5 – 25
1,1,1-Trichloroéthane	71-55-6	0,25 – 2,5 – 25
1,1-Dichloropropène	563-58-6	0,25 – 2,5 – 25
Tétrachlorure de carbone	56-23-5	0,25 – 2,5 – 25
Benzène	71-43-2	0,25 – 2,5 – 25
1,2-Dichloroéthane	107-06-2	0,25 – 2,5 – 25
Trichloroéthène	71-01-6	0,25 – 2,5 – 25
1,2-Dichloropropane	78-87-5	0,25 – 2,5 – 25
Dibromométhane	74-95-3	0,25 – 2,5 – 25
Bromodichlorométhane	75-27-4	0,25 – 2,5 – 25
2-Chloroéthyl vinyl éther	110-75-8	0,25 – 2,5 – 25
1,3-Dichloropropène-cis	10061-01-5	0,25 – 2,5 – 25
Toluène	108-88-3	0,25 – 2,5 – 25
1,3-Dichloropropène-trans	10061-02-6	0,25 – 2,5 – 25
1,1,2-Trichloroéthane	79-00-5	0,25 – 2,5 – 25
1,1,2,2-Tétrachloroéthène	127-18-4	0,25 – 2,5 – 25
1,3-Dichloropropane	142-28-9	0,25 – 2,5 – 25
Dibromochlorométhane	124-48-1	0,25 – 2,5 – 25

Étalons de dosage	CAS n°	Concentration (ng/µl)
1,2-Dibromoéthane	106-93-4	0,25 – 2,5 – 25
Chlorobenzène	108-90-7	0,25 – 2,5 – 25
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	630-20-6	0,25 – 2,5 – 25
Éthylbenzène	100-41-4	0,25 – 2,5 – 25
m-Xylène	108-05-4	0,25 – 2,5 – 25
p-Xylène	106-42-3	0,25 – 2,5 – 25
o-Xylène	95-47-6	0,25 – 2,5 – 25
Styrène	100-42-5	0,25 – 2,5 – 25
Bromoforme	75-25-2	0,25 – 2,5 – 25
Isopropylbenzène	98-82-8	0,25 – 2,5 – 25
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	79-34-5	0,25 – 2,5 – 25
Bromobenzène	108-86-1	0,25 – 2,5 – 25
1,2,3-Trichloropropane	96-18-4	0,25 – 2,5 – 25
n-Propylbenzène	103-65-1	0,25 – 2,5 – 25
1-Chloro-2-méthylbenzène	95-49-8	0,25 – 2,5 – 25
1,3,5-Triméthylbenzène	108-67-8	0,25 – 2,5 – 25
1-Chloro-4-méthylbenzène	106-43-4	0,25 – 2,5 – 25
1,1-Diméthyléthylbenzène	98-06-6	0,25 – 2,5 – 25
1,2,4-Triméthylbenzène	95-63-6	0,25 – 2,5 – 25
1-Méthylpropylbenzène	135-98-8	0,25 – 2,5 – 25
p-Isopropyltoluène	99-87-6	0,25 – 2,5 – 25
1,3-Dichlorobenzène	541-73-1	0,25 – 2,5 – 25
1,4-Dichlorobenzène	106-46-7	0,25 – 2,5 – 25
n-Butylbenzène	104-51-8	0,25 – 2,5 – 25
1,2-Dichlorobenzène	95-50-1	0,25 – 2,5 – 25
1,2-Dibromo-3-chloropropane	96-12-8	0,25 – 2,5 – 25
1,2,4-Trichlorobenzène	120-82-1	0,25 – 2,5 – 25
Hexachlorobutadiène	87-68-3	0,25 – 2,5 – 25
Naphtalène	91-20-3	0,25 – 2,5 – 25
1,2,3-Trichlorobenzène	87-61-6	0,25 – 2,5 – 25

6.5. Solutions pour l'étalonnage du GC/MS

Préparer ces différentes solutions dans 50 ml d'eau à partir des solutions intermédiaires d'étalons de dosage à 0,25, 2,5 et 25 ng/µl (cf. 6.4).

Solution intermédiaire Concentration initiale (ng/µl)	Volume ajouté de la solution intermédiaire (µl)	Volume de méthanol (µl) ajouté	Concentration finale (ng total) Solution pour l'étalonnage GC/MS
0,25	40	60	3,0
0,25	100	-	7,5
2,5	20	80	15
2,5	40	60	30

Solution intermédiaire Concentration initiale (ng/µl)	Volume ajouté de la solution intermédiaire (µl)	Volume de méthanol (µl) ajouté	Concentration finale (ng total) Solution pour l'étalonnage GC/MS
2,5	100	-	75
25	20	80	150
25	40	60	300

Il est à noter que l'on rajoute du méthanol (cf. 6.1) de façon à toujours avoir le même volume de méthanol dans les solutions étalons et les échantillons. Ces solutions ne peuvent être réutilisées; elles doivent être préparées pour chaque étalonnage du système.

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

Tout le matériel utilisé doit être préalablement décontaminé.

7.2. EXTRACTION DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS

7.2.1. Matières solides incluant les matières dangereuses solides

- Peser précisément environ 10 g d'échantillon dans un tube jetable et ajouter 10 µl de la solution des étalons de recouvrement à 15µg/µl (cf. 6.3) puis 15 ml de méthanol.
- Passer à l'agitateur pendant 2 minutes et laisser déposer.
- Prélever 30 µl de ce mélange afin de l'ajouter à 15 ml d'eau qui ont été préalablement prélevés à l'aide d'une seringue « gas tight ». Ajouter 5 µl de la solution des étalons volumétriques de 30 ng/µl (cf. 6.2) et faire l'analyse par « Purge and Trap » sur ces 15 ml d'eau.

7.2.2. Matières liquides aqueuses (excluant les matières dangereuses)

Prélever 15 ml d'échantillon à l'aide d'une seringue « gas tight » et ajouter 30 µl de méthanol (afin d'obtenir le même volume de méthanol que dans les étalons de calibration) et 5 µl de la solution des étalons volumétriques de 30 ng/µl (cf. 6.2), et faire l'analyse par « Purge and Trap » sur ces 15 ml d'échantillon.

7.2.3. Matières dangereuses liquides

- Quelle que soit la nature de la matière dangereuse (liquide organique ou aqueuses), le protocole analytique est le même.
- Peser précisément environ 1,00 g d'échantillon dans un tube jetable jaugé à 10 ml et compléter avec le méthanol (cf. 6.1).
- Brasser au Vortex pendant 2 minutes. Laisser déposer, prélever 100 µl de ce mélange et l'ajouter à 900 µl de méthanol dans un microflacon (vial) (dilution de 10 X). Cette étape peut être éliminée si des limites de détection plus basses sont requises.
- Prélever 15 µl de ce dernier mélange afin de l'ajouter à 15 ml d'eau qui ont été préalablement prélevés à l'aide d'une seringue « gas tight ». Ajouter 15 µl de méthanol et 5 µl de la solution des étalons volumétriques de 30 ng/µl (cf. 6.2), procéder à l'analyse par « Purge and Trap » de ces 15 ml d'eau fortifiée.

7.3. DOSAGE

7.3.1. Conditions instrumentales

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

COLONNE : Colonne DB-624 d'une longueur de 20 m × 0,18 mm Di
avec une phase stationnaire de 1,0 µm
Débit initial : 2,3 ml/min pendant 2,5 minutes
Diminution du débit à raison de 50 ml/min² jusqu'à
1,0 ml/min (28,2 min)
« Split ratio » : 40 : 1
Température initiale : 35 °C pendant 2,5 min
Palier de programmation :
Taux : 7 °C / min
Final : 180 °C pendant 5 minutes

Les conditions du « Purge and Trap » utilisées sont les suivantes :

Température de la ligne de transfert: 100 °C
Température de la valve : 80 °C
Température de la ligne MSC : 80 °C
Température de purge : 25 °C
Temps de purge : 11 minutes
Purge à sec (« Dry Purge ») : 3 minutes
Température de désorption du MSC : 45 °C
Température de préchauffage pour désorption : 255 °C
Temps de désorption : 2 minutes
Température de désorption : 260 °C

Temps de cuisson (« Bake ») : 13 minutes
 Température de cuisson (« Bake ») : 270 °C
 BGB : « on »
 BGB délai : 0,5 minute
 Température de cuisson (« Bake ») du MCS : 270 °C
 Contrôle de la pression de la trappe : 8 lb/po²
 Débit de purge : 40 ml/min

Les conditions du spectromètre de masse utilisées sont les suivantes :

Mode d'ionisation : impact électronique
 Mode d'acquisition : de 40 à 300 u.m.a.
 Température de l'interface : 250 °C
 Température de la source : 230 °C
 Température du quadrupole : 150 °C
 Multiplicateur : tel que requis

Tableau récapitulatif des conditions d'analyse utilisées

Nom du composé	Étalon volumétrique utilisé	Ions de quantification (m/z)		T. de réten. app. min
	1,1-Dichloroéthane-d ₃	66	68	2,30
Dichlorodifluorométhane	Idem	85	87	0,70
Chlorométhane	Idem	50	52	0,78
Chloroéthène (chlorure de vinyle)	Idem	62	64	0,83
Bromométhane	Idem	96	94	0,98
Chloroéthane	Idem	66	64	1,04
Trichlorofluorométhane	Idem	101	103	1,17
1,1-Dichloroéthène	Idem	98	96	1,46
1,1-Dichloroéthène-d ₂	Idem	100	65	1,45
1,1,2-Trichloro 1,2,2- Trifluoroéthane	Idem	153	151	1,47
3-Chloropropylène (allyl chloride)	Idem	76	78	1,69
Dichlorométhane	Idem	86	84	1,78
Acrylonitrile	Idem	53	52	1,97
1,2-Dichloroéthène-trans	Idem	98	96	1,98
1,1-Dichloroéthane	Idem	63	65	2,34
Chloroprène	Idem	88	90	2,44
2,2-Dichloropropane	Idem	77	79	3,16
1,2-Dichloroéthène-cis	Idem	98	96	3,19
Bromochlorométhane	Idem	128	130	3,55
Chloroforme	Idem	83	85	3,72
1,1,1-Trichloroéthane	Idem	97	99	3,93
1,1-Dichloropropène	Idem	75	77	4,20
Tétrachlorure de carbone	Idem	117	119	4,18
Benzène-d ₆	Idem	84	56	4,50
Benzène	Idem	77	78	4,51
1,2-Dichloroéthane	Idem	62	64	4,57

Nom du composé	Étalon volumétrique utilisé	Ions de quantification (m/z)		T. de réten. app. min
Trichloroéthène	Idem	130	132	5,59
1,2-Dichloropropane	Idem	62	63	5,94
Dibromométhane	Idem	172	174	6,13
Bromodichlorométhane	Idem	83	85	6,46
2-Chloroéthyl vinyl éther	Idem	108	106	7,07
1,3-Dichloropropène-cis	Idem	75	77	7,23
	Toluène-d ₅	96	97	7,72
Toluène	Idem	91	92	7,77
1,3-Dichloropropène-trans	Idem	75	77	8,24
1,1,2-Trichloroéthane	Idem	99	97	8,53
1,1,2,2-Tétrachloroéthène	Idem	164	166	8,71
1,3-Dichloropropane	Idem	76	78	8,80
Dibromochlorométhane	Idem	127	129	9,19
1,2-Dibromoéthane	Idem	107	109	9,32
Chlorobenzène	Idem	114	112	10,27
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	Idem	131	133	10,46
Éthylbenzène-d ₁₀	Idem	116	98	10,40
Éthylbenzène	Idem	91	106	10,54
m-Xylène	Idem	91	106	10,78
p-Xylène	Idem	91	106	10,78
o-Xylène	Idem	91	106	11,50
Styrène	Idem	103	104	11,55
Bromoforme	Idem	171	173	11,81
Isopropylbenzène	Idem	105	120	12,25
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	Idem	83	85	12,89
Bromobenzène	Idem	156	158	12,70
1,2,3-Trichloropropane	Idem	75	110	12,90
	1,3,5-Triméthylbenzène-d ₁₂	114	132	13,25
n-Propylbenzène	Idem	91	120	13,05
1-Chloro-2-méthylbenzène	Idem	91	126	13,13
1,3,5-Triméthylbenzène	Idem	105	120	13,44
1-Chloro-4-méthylbenzène	Idem	91	126	13,36
1,1-Diméthyléthylbenzène	Idem	91	119	14,04
1,2,4-Triméthylbenzène	Idem	105	120	15,15
1-Méthylpropylbenzène	Idem	105	134	14,48
1,3-Dichlorobenzène	Idem	146	148	14,59
p-Isopropyltoluène	Idem	119	134	14,82
1,4-Dichlorobenzène	Idem	148	146	14,78
	1,2-Dichlorobenzène-d ₄	152	150	15,45
1,2-Dichlorobenzène	Idem	146	148	15,49
n-Butylbenzène	Idem	91	92	15,63
1,2-Dibromo-3-chloropropane	Idem	155	157	17,07
1,2,4-Trichlorobenzène	Idem	180	182	18,75
Hexachlorobutadiène	Idem	223	225	19,18
Naphtalène	Idem	127	128	19,19
1,2,3-Trichlorobenzène	Idem	180	182	19,70

7.3.2. Réglage du spectromètre de masse

Avant de procéder à toute série de dosage des échantillons, calibrer (« Standard Autotune ») le 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.

7.3.3. Étalonnage

Étalonner le GC-MS à l'aide des sept solutions d'étalonnage 3, 7,5, 15, 30, 75, 150 et 300 ng total (cf. 6.5). Pour ce faire, la régression quadratique, 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. Un minimum de trois points d'étalonnage doivent être utilisés pour la régression linéaire ou le facteur de réponse moyen et un minimum de quatre points pour la régression quadratique. 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 0,995 (0,990 pour les composés bromés) pour au moins 90 % des composés présents dans le mélange de standards d'étalonnage et ce, lors de la confection de la courbe de régression. Pour l'utilisation du facteur de réponse moyen, l'écart type ne doit pas être supérieur à 20 % pour 90 % des composés.

Ces courbes d'étalonnage sont refaites lors de l'utilisation de nouvelles ampoules d'étalons. Cependant, les courbes sont vérifiées à tous les jours d'utilisation par l'injection de la solution intermédiaire de 150 ng total.

Dans le cas des étalons de recouvrement, un seul point de d'étalonnage est utilisé. De plus, ce mélange est analysé séparément dû au chevauchement des ions du 1,1-Dichloroéthène et du 1,1-Dichloroéthène- d_2 .

Pour étalonner le GC-MS, prélever 15 ml de la solution d'étalonnage (cf. 6.5) à l'aide d'une seringue « gas tight » de 25 ml en prenant soin d'éliminer l'air présent dans la seringue, et ajouter 5 μ l de la solution d'étalon volumétrique à 30 ng/ μ l (cf. 6.2). Effectuer l'analyse par « Purge and Trap ».

7.3.4. Séquence de dosage

Rincer chaque tube des différentes positions de l'échantillonneur automatique avec de l'eau et y introduire 5 ml d'eau qui est purgée environ 1 minute afin de décontaminer chacune des positions du système. Après cette étape, la trappe est chauffée pendant 15 minutes à 270 °C.

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- Blanc de méthode
- 2- Étalon de 150 ng (une à deux injections)
- 3- Étalon de 3, 7,5, 15, 30, 75, 150 ou 300 ng (au besoin)

- 4- Blanc de méthode
- 5- Éléments de contrôle de la qualité
- 6- Série d'échantillons

Il est à noter que la première injection de l'étalon à 150 ng peut être rejetée. Celle-ci sert de conditionnement préliminaire pour la trappe. Un blanc peut être analysé entre les échantillons afin de s'assurer que le système est exempt de contaminants. Des dilutions peuvent être effectuées si nécessaire. Dans ce cas il faut s'assurer que le volume de méthanol ajouté à l'échantillon est constant.

La valeur de la concentration de l'étalon injecté quotidiennement doit donner des résultats qui ne varient pas plus de $\pm 20 \%$ pour 80 % des composés par rapport à la valeur attendue de 150 ng.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES COMPOSÉS ORGANIQUES VOLATILS

Les temps de rétention obtenus pour chacun des deux ions choisis par composé organique volatil ne doivent pas différer de plus de 0,04 minute. Ce 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.

Le rapport des concentrations obtenues pour chacun des deux ions choisis par composé organique volatil doit être égal à $1 \pm 20 \%$.

8.2. CALCUL DES RÉSULTATS

Les composés organiques volatils sont dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues par l'analyse des sept solutions étalons. La réponse des différents composés organiques volatils des solutions étalons est comparée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique. Le tableau récapitulatif de la section 7.3.1 décrit les composés organiques volatils et leur étalon volumétrique correspondant. Il est à noter que les résultats des composés organiques volatils ne sont pas corrigés en fonction de la récupération des étalons de recouvrement.

Pour les échantillons solides et les matières dangereuse solides et liquides, les résultats sont exprimés directement en mg/kg (sur base sèche pour les sols et les sédiments)¹ de chacun des composés organiques volatils d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V_m}{V_e \times P} \times F$$

où

C : Concentration des composés organiques volatils contenus dans

¹ Le pourcentage d'humidité est déterminé sur un autre sous-échantillon.

- l'échantillon (mg/kg);
 A : Quantité de composés organiques volatils contenus dans la solution dosée (ng total);
 V_m : Volume de méthanol servant à l'extraction (15 ml);
 V_e : Volume d'échantillon dans l'eau analysée (30 µl);
 P : Poids d'échantillon analysé (10 g);
 F : Facteur de dilution si nécessaire;

Pour les échantillons liquides aqueux, les résultats sont exprimés directement en µg/l de chacun des composés organiques volatils d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A}{V_e} \times F$$

où

- C : Concentration des composés organiques volatils contenus dans l'échantillon (µg/l);
 A : Quantité de composés organiques volatils contenus dans la solution dosée (ng total);
 V_e : Volume d'échantillon analysée (15 ml).

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 dans les intervalles suivants :

Étalons de recouvrement	Pourcentage de récupération attendu pour les sols
1,1-Dichloroéthène- d_2	20 - 130
Benzène- d_6	35 - 130
Éthylbenzène- d_{10}	35 - 130

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.

La surface des étalons volumétriques ne doit pas varier de plus de ± 30 % d'une injection à l'autre.

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

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION, Standard Methods for the Examination of Water Wastewater, 18th Edition, 1992.

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, 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.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, Test Methods for Evaluating Solid Waste - Physical/Chemical Methods - Method 8240, SW-846, 1986.

ANNEXE 1 – Validation statistique pour les matières solides

Composés	LDM (mg/kg)	LQM (mg/kg)	Répliquabilité (mg/kg)	Justesse (%)	Récupération (%)
Dichlorodifluorométhane	0,10	0,34	0,19 ± 0,02	76	76
Chlorométhane	0,04	0,15	0,25 ± 0,01	100	91
Chloroéthène (chlorure de vinyle)	0,04	0,13	0,20 ± 0,01	80	80
Bromométhane	0,02	0,08	0,22 ± 0,01	87	87
Chloroéthane	0,05	0,15	0,24 ± 0,01	96	95
Trichlorofluorométhane	0,03	0,11	0,21 ± 0,01	86	86
1,1-Dichloroéthène	0,04	0,14	0,23 ± 0,01	92	92
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroéthane	0,08	0,26	0,02	95	95
3-Chloropropylène	0,04	0,15	0,23 ± 0,01	92	92
Dichlorométhane	20	60			
Acrylonitrile	0,05	0,16	0,26 ± 0,01	102	93
1,2-Dichloroéthène-trans	0,03	0,11	0,25 ± 0,01	100	99
1,1-Dichloroéthane	0,03	0,10	0,24 ± 0,01	95	94
Chloroprène	0,04	0,14	0,21 ± 0,01	87	87
2,2-Dichloropropane	0,03	0,09	0,20 ± 0,01	82	81
1,2-Dichloroéthène-cis	0,06	0,19	0,21 ± 0,01	85	83
Bromochlorométhane	0,03	0,10	0,21 ± 0,01	85	78
Chloroforme	0,03	0,11	0,21 ± 0,01	87	87
1,1,1-Trichloroéthane	0,03	0,10	0,20 ± 0,01	81	80
1,1-Dichloropropène	0,03	0,08	0,18 ± 0,01	72	73
Tétrachlorure de carbone	0,03	0,11	0,17 ± 0,01	70	70
Benzène	0,04	0,15	0,21 ± 0,01	83	83
1,2-Dichloroéthane	0,03	0,10	0,23 ± 0,01	92	85
Trichloroéthène	0,05	0,16	0,19 ± 0,01	77	77
1,2-Dichloropropane	0,04	0,13	0,21 ± 0,01	83	83
Dibromométhane	0,05	0,16	0,20 ± 0,01	79	72
Bromodichlorométhane	0,04	0,12	0,20 ± 0,01	81	81
2-Chloroéthyl vinyl éther	0,50	1,50	0,20 ± 0,05	79	74
1,3-Dichloropropène-cis	0,03	0,09	0,16 ± 0,01	67	66
Toluène	0,05	0,18	0,25 ± 0,01	103	102
1,3-Dichloropropène-trans	0,05	0,16	0,20 ± 0,01	83	83
1,1,2-Trichloroéthane	0,04	0,13	0,24 ± 0,01	96	89
1,1,2,2-Tétrachloroéthène	0,08	0,27	0,23 ± 0,02	90	90
1,3-Dichloropropane	0,03	0,11	0,24 ± 0,01	97	89
Dibromochlorométhane	0,09	0,29	0,23 ± 0,02	93	92
1,2-Dibromoéthane	0,05	0,17	0,22 ± 0,01	89	82
Chlorobenzène	0,03	0,10	0,22 ± 0,01	87	87
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	0,04	0,12	0,23 ± 0,01	92	92
Éthylbenzène	0,03	0,10	0,18 ± 0,01	73	73
m+p-Xylènes	0,03	0,09	0,38 ± 0,01	76	76
o-Xylène	0,04	0,14	0,19 ± 0,01	75	75
Styrène	0,04	0,15	0,18 ± 0,01	72	71
Bromoforme	0,07	0,23	0,20 ± 0,01	81	74

Composés	LDM (mg/kg)	LQM (mg/kg)	Répliquabilité (mg/kg)	Justesse (%)	Récupération (%)
Isopropylbenzène	0,03	0,09	0,18 ± 0,01	71	70
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	0,04	0,15	0,26 ± 0,01	106	98
Bromobenzène	0,04	0,13	0,21 ± 0,01	86	86
1,2,3-Trichloropropane	0,08	0,28	0,25 ± 0,02	102	93
n-Propylbenzène	0,04	0,12	0,16 ± 0,01	63	63
1-Chloro-2-méthylbenzène	0,01	0,05	0,20 ± 0,01	81	82
1,3,5-Triméthylbenzène	0,02	0,06	0,20 ± 0,01	81	81
1-Chloro-4-méthylbenzène	0,02	0,06	0,24 ± 0,01	96	96
1,1-Diméthyléthylbenzène	0,02	0,08	0,18 ± 0,01	73	73
1,2,4-Triméthylbenzène	0,03	0,11	0,17 ± 0,01	69	69
1-Méthylpropylbenzène	0,03	0,10	0,17 ± 0,01	67	67
1,3-Dichlorobenzène	0,04	0,13	0,21 ± 0,01	84	84
p-Isopropyltoluène	0,03	0,10	0,15 ± 0,01	61	61
1,4-Dichlorobenzène	0,03	0,11	0,22 ± 0,01	87	87
1,2-Dichlorobenzène	0,02	0,07	0,25 ± 0,01	100	91
n-Butylbenzène	0,03	0,11	0,16 ± 0,01	64	64
1,2-Dibromo-3-chloropropane	0,07	0,25	0,19 ± 0,02	79	72
1,2,4-Trichlorobenzène	0,30	0,90	0,13 ± 0,02	51	51
Hexachlorobutadiène	0,04	0,12	0,22 ± 0,01	88	88
Naphtalène	0,30	0,90	0,12 ± 0,03	48	46
1,2,3-Trichlorobenzène	0,30	0,90	0,13 ± 0,03	52	51

ANNEXE 2 – Validation statistique pour les matières liquides aqueuses

Composés	LDM (µg/l)	LQM (µg/l)	Réplicabilité (µg/l)	Justesse (%)	Récupération (%)
Dichlorodifluorométhane	0,40	1,20	0,16 ± 0,04	48	48
Chlorométhane	0,10	0,32	0,25 ± 0,02	74	74
Chloroéthène (chlorure de vinyle)	0,11	0,38	0,22 ± 0,03	65	65
Bromométhane	0,10	0,33	0,32 ± 0,02	97	97
Chloroéthane	0,14	0,46	0,29 ± 0,03	88	8
Trichlorofluorométhane	0,07	0,22	0,26 ± 0,02	79	79
1,1-Dichloroéthène	0,08	0,28	0,29 ± 0,02	86	86
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroéthane	0,11	0,35	0,02	122	122
3-Chloropropylène	0,12	0,39	0,34 ± 0,03	103	103
Dichlorométhane	30	100			
Acrylonitrile	0,15	0,49	0,27 ± 0,03	81	81
1,2-Dichloroéthène-trans	0,05	0,17	0,31 ± 0,01	92	92
1,1-Dichloroéthane	0,08	0,26	0,32 ± 0,02	95	95
Chloroprène	0,05	0,16	0,29 ± 0,01	88	88
2,2-Dichloropropane	0,05	0,16	0,29 ± 0,01	89	89
1,2-Dichloroéthène-cis	0,08	0,27	0,30 ± 0,02	90	90
Bromochlorométhane	0,06	0,21	0,30 ± 0,01	90	90
Chloroforme	0,03	0,11	0,30 ± 0,01	92	92
1,1,1-Trichloroéthane	0,03	0,11	0,28 ± 0,01	86	86
1,1-Dichloropropène	0,12	0,41	0,25 ± 0,03	76	76
Tétrachlorure de carbone	0,05	0,17	0,24 ± 0,01	74	74
Benzène	0,04	0,14	0,29 ± 0,01	88	88
1,2-Dichloroéthane	0,06	0,20	0,30 ± 0,01	90	90
Trichloroéthène	0,03	0,09	0,27 ± 0,01	82	82
1,2-Dichloropropane	0,04	0,13	0,28 ± 0,01	85	85
Dibromométhane	0,06	0,21	0,27 ± 0,01	80	80
Bromodichlorométhane	0,06	0,22	0,27 ± 0,01	82	82
2-Chloroéthyl vinyl éther	0,37	1,24	0,32 ± 0,08	98	98
1,3-Dichloropropène-cis	0,05	0,18	0,24 ± 0,01	72	72
Toluène	0,03	0,11	0,33 ± 0,01	101	101
1,3-Dichloropropène-trans	0,05	0,16	0,26 ± 0,01	81	81
1,1,2-Trichloroéthane	0,05	0,17	0,31 ± 0,01	94	94
1,1,2,2-Tétrachloroéthène	0,03	0,11	0,31 ± 0,01	92	92
1,3-Dichloropropane	0,04	0,14	0,30 ± 0,01	91	91
Dibromochlorométhane	0,04	0,15	0,29 ± 0,01	86	86
1,2-Dibromoéthane	0,04	0,14	0,28 ± 0,01	85	85
Chlorobenzène	0,03	0,09	0,29 ± 0,01	87	87
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	0,04	0,14	0,30 ± 0,01	91	91
Éthylbenzène	0,03	0,19	0,25 ± 0,01	76	76
m+p-Xylènes	0,02	0,06	0,54 ± 0,01	40	81
o-Xylène	0,03	0,09	0,26 ± 0,01	79	78
Styrène	0,04	0,12	0,23 ± 0,01	69	69
Bromoforme	0,07	0,23	0,24 ± 0,02	74	74

Composés	LDM (µg/l)	LQM (µg/l)	Réplicabilité (µg/l)	Justesse (%)	Récupération (%)
Isopropylbenzène	0,03	0,09	0,24 ± 0,01	72	72
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	0,07	0,24	0,32 ± 0,02	98	98
Bromobenzène	0,03	0,11	0,28 ± 0,01	83	83
1,2,3-Trichloropropane	0,07	0,22	0,32 ± 0,01	97	97
n-Propylbenzène	0,04	0,13	0,21 ± 0,01	63	63
1-Chloro-2-méthylbenzène	0,03	0,09	0,28 ± 0,01	85	85
1,3,5-Triméthylbenzène	0,03	0,09	0,27 ± 0,01	82	82
1-Chloro-4-méthylbenzène	0,03	0,11	0,33 ± 0,01	99	99
1,1-Diméthyléthylbenzène	0,03	0,11	0,25 ± 0,01	76	76
1,2,4-Triméthylbenzène	0,03	0,10	0,23 ± 0,01	70	70
1-Méthylpropylbenzène	0,03	0,11	0,23 ± 0,01	69	69
1,3-Dichlorobenzène	0,04	0,13	0,28 ± 0,01	84	84
p-Isopropyltoluène	0,03	0,10	0,20 ± 0,01	61	61
1,4-Dichlorobenzène	0,03	0,11	0,27 ± 0,01	81	81
1,2-Dichlorobenzène	0,03	0,09	0,33 ± 0,01	100	100
n-Butylbenzène	0,05	0,18	0,19 ± 0,01	57	57
1,2-Dibromo-3-chloropropane	0,14	0,47	0,21 ± 0,013	65	65
1,2,4-Trichlorobenzène	0,40	1,20	0,07 ± 0,03	20	20
Hexachlorobutadiène	0,05	0,16	0,28 ± 0,01	85	85
Naphtalène	0,40	1,20	0,08 ± 0,06	25	25
1,2,3-Trichlorobenzène	0,40	1,20	0,06 ± 0,03	19	19

ANNEXE 3 – Validation statistique pour les matières liquides organiques

Composés	LDM (mg/kg)	LQM (mg/kg)	Réplicabilité (mg/kg)	Justesse (%)	Récupération (%)
Dichlorodifluorométhane	1,20	3,99	3,03 ± 0,25	90	89
Chlorométhane	1,03	3,44	3,73 ± 0,22	111	111
Chloroéthène (chlorure de vinyle)	0,78	2,59	3,04 ± 0,16	90	90
Bromométhane	0,89	2,95	3,73 ± 0,19	110	110
Chloroéthane	0,87	2,90	3,60 ± 0,18	107	106
Trichlorofluorométhane	0,45	1,51	3,20 ± 0,10	95	95
1,1-Dichloroéthène	0,54	1,78	3,39 ± 0,11	100	100
1,1,2-Trichloro-1,2,2-trifluoroéthane	0,99	3,31	0,21	123	113
3-Chloropropylène	1,44	4,78	3,56 ± 0,30	106	107
Dichlorométhane	300	1000			
Acrylonitrile	1,65	5,49	3,88 ± 0,35	114	113
1,2-Dichloroéthène-trans	0,57	1,89	3,49 ± 0,12	103	102
1,1-Dichloroéthane	0,67	2,25	3,76 ± 0,14	111	110
Chloroprène	0,77	2,56	3,56 ± 0,16	107	105
2,2-Dichloropropane	0,38	1,28	3,06 ± 0,08	92	93
1,2-Dichloroéthène-cis	0,70	2,32	3,33 ± 0,15	99	98
Bromochlorométhane	0,50	1,68	3,19 ± 0,11	95	95
Chloroforme	0,37	1,24	3,19 ± 0,08	95	95
1,1,1-Trichloroéthane	0,42	1,39	2,88 ± 0,09	86	86
1,1-Dichloropropène	0,39	1,30	2,69 ± 0,08	82	82
Tétrachlorure de carbone	0,18	0,61	2,54 ± 0,04	76	75
Benzène	0,43	1,44	3,06 ± 0,09	90	90
1,2-Dichloroéthane	0,65	2,17	3,53 ± 0,14	104	104
Trichloroéthène	0,36	1,19	2,85 ± 0,08	85	85
1,2-Dichloropropane	0,48	1,60	3,10 ± 0,10	92	92
Dibromométhane	0,72	2,39	3,06 ± 0,15	91	92
Bromodichlorométhane	0,50	1,66	2,95 ± 0,11	88	88
2-Chloroéthyl vinyl éther	5,0	15	2,47 ± 0,60	73	68
1,3-Dichloropropène-cis	0,42	1,39	2,82 ± 0,09	84	84
Toluène	0,85	2,83	3,76 ± 0,18	113	112
1,3-Dichloropropène-trans	0,77	2,58	3,39 ± 0,16	102	102
1,1,2-Trichloroéthane	0,57	1,89	3,74 ± 0,12	111	110
1,1,2,2-Tétrachloroéthène	0,47	1,56	3,16 ± 0,10	93	92
1,3-Dichloropropane	0,63	2,10	3,88 ± 0,13	114	113
Dibromochlorométhane	0,78	2,59	3,09 ± 0,16	91	90
1,2-Dibromoéthane	0,64	2,13	3,52 ± 0,14	104	103
Chlorobenzène	0,35	1,18	3,23 ± 0,07	95	95
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	0,59	1,97	3,30 ± 0,13	98	97
Éthylbenzène	0,60	2,01	3,02 ± 0,13	89	88
m+p-Xylènes	0,51	1,69	6,22 ± 0,11	46	91
o-Xylène	0,51	1,68	3,09 ± 0,11	91	91
Styrène	0,49	1,63	2,89 ± 0,10	85	85
Bromoforme	0,83	2,76	2,83 ± 0,18	86	84

Composés	LDM (mg/kg)	LQM (mg/kg)	Réplicabilité (mg/kg)	Justesse (%)	Récupération (%)
Isopropylbenzène	0,50	1,68	2,93 ± 0,11	86	86
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	0,60	1,99	4,04 ± 0,13	122	121
Bromobenzène	0,50	1,67	3,28 ± 0,11	97	96
1,2,3-Trichloropropane	0,82	2,73	3,93 ± 0,17	117	117
n-Propylbenzène	0,41	1,37	2,57 ± 0,09	76	75
1-Chloro-2-méthylbenzène	0,34	1,13	3,27 ± 0,07	96	96
1,3,5-Triméthylbenzène	0,25	0,82	2,76 ± 0,05	82	82
1-Chloro-4-méthylbenzène	0,38	1,26	3,25 ± 0,08	97	98
1,1-Diméthyléthylbenzène	0,34	1,14	2,91 ± 0,07	86	86
1,2,4-Triméthylbenzène	0,30	1,01	2,55 ± 0,06	76	76
1-Méthylpropylbenzène	0,33	1,09	2,69 ± 0,07	79	79
1,3-Dichlorobenzène	0,31	1,03	3,10 ± 0,07	91	91
p-Isopropyltoluène	0,39	1,29	2,36 ± 0,08	70	69
1,4-Dichlorobenzène	0,35	1,16	3,27 ± 0,07	96	96
1,2-Dichlorobenzène	0,25	0,84	3,63 ± 0,05	107	107
n-Butylbenzène	0,21	0,71	2,29 ± 0,05	68	67
1,2-Dibromo-3-chloropropane	1,12	3,72	2,69 ± 0,24	81	80
1,2,4-Trichlorobenzène	0,38	1,25	2,08 ± 0,08	62	61
Hexachlorobutadiène	0,44	1,47	2,71 ± 0,09	81	81
Naphtalène	2,66	8,88	2,42 ± 0,56	73	71
1,2,3-Trichlorobenzène	0,50	1,66	2,21 ± 0,11	65	65

ANNEXE 4 – Répétabilité pour les matières solides

Composés	Répétabilité (mg/kg)	Répétabilité (%)	Niveau (mg/kg)
Dichlorodifluorométhane	0,17	5,55	3
Chlorométhane	0,26	8,63	3
Chloroéthène	0,22	7,40	3
Bromométhane	1,21	40,39	3
Chloroéthane	0,50	16,65	3
Trichlorofluorométhane	0,29	9,55	3
1,1-Dichloroéthène	0,33	10,49	3,14
Trans-1,2-dichloroéthène	0,08	2,64	3,05
1,1-Dichloroéthane	0,14	4,58	3,08
2,2-Dichloropropane	0,08	2,68	3,01
Cis-1,2-dichloroéthène	0,15	4,64	3,19
Bromochlorométhane	0,24	8,05	3
Chloroforme	0,31	10,26	3,01
1,1,1-Trichloroéthane	0,01	0,23	2,98
1,1-Dichloropropène	0,31	10,55	2,94
Tétrachlorure de carbone	0,07	2,26	2,98
Benzène	0,28	9,15	3,05
1,2-Dichloroéthane	0,49	16,55	2,98
Trichloroéthène	0,28	9,25	3
1,2-Dichloropropane	0,39	12,98	2,99
Dibromométhane	0,21	6,92	3
Bromodichlorométhane	0,52	17,07	3,06
Cis-1,3-Dichloropropène	0,73	24,35	3
Toluène	0,10	3,34	3,02
Trans-1,3-Dichloropropène	0,46	15,60	2,96
1,1,2-Trichloroéthane	0,15	4,94	2,97
1,1,2,2-Tétrachloroéthène	0,05	1,57	3,01
1,3-Dichloropropane	0,40	13,38	2,98
Dibromochlorométhane	0,05	1,74	3,09
1,2-Dibromoéthane	0,22	7,47	2,99
Chlorobenzène	0,10	3,45	3,04
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	0,07	2,48	2,97
Éthylbenzène	0,06	1,90	3,01
m+p Xylènes	0,63	20,89	3,03
o- Xylène	0,37	12,25	3,04
Styrène	0,02	0,67	3,02
Bromoforme	0,07	2,45	3,01
Isopropylbenzène	0,24	7,95	3,04
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	0,43	14,72	2,95
Bromobenzène	0,11	3,80	3,01
1,2,3-Trichloropropane	0,53	18,04	2,96
n-Propylbenzène	0,45	14,65	3,05
1-Chloro-2-Méthylbenzène	0,39	12,77	3,04

Composés	Répétabilité (mg/kg)	Répétabilité (%)	Niveau (mg/kg)
1,3,5-Triméthylbenzène	0,21	6,94	2,99
1-Chloro-4-Méthylbenzène	0,14	4,48	3,05
1,1-Diméthyle éthylbenzène	0,37	12,08	3,04
1,2,4-Triméthylbenzène	0,15	4,94	2,99
1,3-Dichlorobenzène	0,06	2,01	3,08
p-Isopropyltoluène	0,08	2,68	3,01
1,4-Dichlorobenzène	0,15	4,85	3,03
1,2-Dichlorobenzène	0,02	0,69	3,03
n-Butylbenzène	0,07	2,45	3,02
1,2-Dibromo-3-chloropropane	0,17	5,87	2,96
1,2,4-Trichlorobenzène	0,77	25,34	3,02
Hexachlorobutadiène	1,29	43,63	2,96
Naphtalène	0,18	6,13	3,01
1,2,3-Trichlorobenzène	0,34	11,39	3,01

ANNEXE 5 – Répétabilité pour les matières liquides aqueuses

Composés	Répétabilité (µg/l)	Répétabilité (%)	Niveau (µg/l)
Dichlorodifluorométhane	3,11	12,43	25
Chlorométhane	5,38	21,54	25
Chloroéthène	4,53	18,14	25
Bromométhane	5,92	23,68	25
Chloroéthane	4,26	17,05	25
Trichlorofluorométhane	2,49	9,95	25
1,1-Dichloroéthène	1,52	5,80	26,2
Trans-1,2-dichloroéthène	0,74	2,90	25,4
1,1-Dichloroéthane	0,73	2,85	25,7
2,2-Dichloropropane	0,05	0,20	25,1
Cis-1,2-dichloroéthène	0,24	0,90	26,6
Bromochlorométhane	2,07	8,27	25
Chloroforme	2,58	10,29	25,1
1,1,1-Trichloroéthane	0,35	1,40	24,9
1,1-Dichloropropène	1,10	4,50	24,5
Tétrachlorure de carbone	0,96	3,87	24,9
Benzène	1,72	6,78	25,4
1,2-Dichloroéthane	4,31	17,39	24,8
Trichloroéthène	5,49	21,96	25
1,2-Dichloropropane	3,14	12,55	25
Dibromométhane	4,60	18,39	25
Bromodichlorométhane	3,25	12,76	25,5
Cis-1,3-Dichloropropène	4,22	16,88	25
Toluène	0,08	0,34	25,2
Trans-1,3-Dichloropropène	3,24	13,13	24,7
1,1,2-Trichloroéthane	3,65	14,79	24,7
1,1,2,2-Tétrachloroéthène	7,28	29,02	25,1
1,3-Dichloropropane	4,14	16,68	24,8
Dibromochlorométhane	6,52	25,36	25,7
1,2-Dibromoéthane	3,86	15,51	24,9
Chlorobenzène	3,55	14,02	25,3
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	3,67	14,87	24,7
Éthylbenzène	7,83	31,19	25,1
m+p Xylènes	0,78	3,09	25,2
o- Xylène	3,35	13,24	25,3
Styrène	0,21	0,84	25,1
Bromoforme	2,96	11,80	25,1
Isopropylbenzène	2,49	9,79	25,4
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	3,94	16,00	24,6
Bromobenzène	1,65	6,56	25,1
1,2,3-Trichloropropane	5,49	22,22	24,7
n-Propylbenzène	3,30	12,97	25,4
1-Chloro-2-Méthylbenzène	5,22	20,61	25,3

Composés	Répétabilité (µg/l)	Répétabilité (%)	Niveau (µg/l)
1,3,5-Triméthylbenzène	0,88	3,54	24,9
1-Chloro-4-Méthylbenzène	4,82	18,97	25,4
1,1-Diméthyle éthylbenzène	4,24	16,76	25,3
1,2,4-Triméthylbenzène	0,90	3,62	24,9
1,3-Dichlorobenzène	5,81	22,71	25,6
p-Isopropyltoluène	1,80	7,19	25,1
1,4-Dichlorobenzène	6,06	23,94	25,3
1,2-Dichlorobenzène	2,47	9,79	25,2
n-Butylbenzène	2,12	8,45	25,1
1,2-Dibromo-3-chloropropane	4,21	17,04	24,7
1,2,4-Trichlorobenzène	1,88	7,45	25,2
Hexachlorobutadiène	2,46	9,94	24,7
Naphtalène	1,74	6,94	25,1
1,2,3-Trichlorobenzène	1,11	4,43	25,1

ANNEXE 6 – Répétabilité pour les matières liquides organiques

Composés	Répétabilité (mg/kg)	Répétabilité (%)	Niveau (mg/kg)
Dichlorodifluorométhane	43,50	8,70	500
Chlorométhane	11,76	2,35	500
Chloroéthène	29,49	5,90	500
Bromométhane	83,17	16,63	500
Chloroéthane	82,51	16,50	500
Trichlorofluorométhane	108,50	21,70	500
1,1-Dichloroéthène	86,13	16,47	523
Trans-1,2-dichloroéthène	68,09	13,40	508
1,1-Dichloroéthane	167,62	32,67	513
2,2-Dichloropropane	59,96	11,94	502
Cis-1,2-dichloroéthène	15,30	2,88	532
Bromochlorométhane	44,01	8,79	501
Chloroforme	34,83	6,94	502
1,1,1-Trichloroéthane	2,12	1,07	199
1,1-Dichloropropène	183,76	37,50	490
Tétrachlorure de carbone	63,22	12,72	497
Benzène	48,41	9,53	508
1,2-Dichloroéthane	77,56	15,61	497
Trichloroéthène	115,56	23,11	500
1,2-Dichloropropane	105,66	21,18	499
Dibromométhane	144,32	28,86	500
Bromodichlorométhane	145,23	28,48	510
Cis-1,3-Dichloropropène	127,31	25,41	501
Toluène	52,74	10,46	504
Trans-1,3-Dichloropropène	42,82	8,67	494
1,1,2-Trichloroéthane	68,39	13,84	494
1,1,2,2-Tétrachloroéthène	71,25	14,22	501
1,3-Dichloropropane	140,55	28,34	496
Dibromochlorométhane	53,89	10,46	515
1,2-Dibromoéthane	162,98	32,73	498
Chlorobenzène	61,87	12,20	507
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	30,98	6,26	495
Éthylbenzène	51,21	10,20	502
m+p Xylènes	43,38	8,61	504
o- Xylène	85,83	16,93	507
Styrène	7,18	1,43	503
Bromoforme	45,63	9,09	502
Isopropylbenzène	78,29	15,44	507
1,1,2,2-Tétrachloroéthane	40,46	8,24	491
Bromobenzène	47,37	9,44	502
1,2,3-Trichloropropane	186,80	37,89	493
n-Propylbenzène	89,23	17,56	508
1-Chloro-2-Méthylbenzène	160,68	31,69	507

Composés	Répétabilité (mg/kg)	Répétabilité (%)	Niveau (mg/kg)
1,3,5-Triméthylbenzène	40,93	8,22	498
1-Chloro-4-Méthylbenzène	143,38	28,22	508
1,1-Diméthyle éthylbenzène	134,55	26,54	507
1,2,4-Triméthylbenzène	29,27	5,88	498
1,3-Dichlorobenzène	175,10	34,13	513
p-Isopropyltoluène	19,34	3,85	502
1,4-Dichlorobenzène	186,79	36,99	505
1,2-Dichlorobenzène	130,53	25,85	505
n-Butylbenzène	64,62	12,85	503
1,2-Dibromo-3-chloropropane	138,07	27,95	494
1,2,4-Trichlorobenzène	0,90	0,18	504
Hexachlorobutadiène	36,87	7,46	494
Naphtalène	24,50	4,88	502
1,2,3-Trichlorobenzène	4,79	0,96	502