

Méthode d'analyse

MA. 400 – COSV 1.0

2024-09-27 (Révision 1)

Détermination des composés organiques semi-volatils dans **les eaux, les sols ou les sédiments et les résidus solides** : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

Téléphone : 418 521-3830
1 800 561-1616 (sans frais)

Télécopieur : 418 646-5974
Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/reenseignements.asp
Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
Ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs
675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7

Téléphone : 418-521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2024
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN : 978-2-550-98826-7 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec, 2024

TABLE DES MATIÈRES

Introduction	2
1. Domaine d'application	3
2. Principe et théorie	3
3. Interférence	3
4. Conservation	3
5. Matériel et appareillage	3
6. Réactifs et étalons	4
7. Protocole d'analyse	12
7.1 Préparation du matériel	12
7.2 Préparation et extraction des échantillons d'eau	12
7.3 Extraction pour les sols	14
7.4 Dosage	16
8. Calcul et expression des résultats	16
9. Critères d'acceptabilité	18
10. Bibliographie	18

Introduction

L'expression « composé organique semi-volatile » sert à désigner une gamme de composés membres de plusieurs familles telles que les composés aliphatiques halogénés (hexachlorobutadiène, etc.), les composés aromatiques monocycliques (chlorobenzène, etc.) et certains composés aromatiques polycycliques (naphtalène, etc.).

Les principales sources de rejet des composés organiques semi-volatils sont surtout d'origine anthropique. Ces composés ont de nombreuses applications industrielles (agents de nettoyage à sec, fabrication de plastiques, textiles, agents de dégraissage, propulsifs, réfrigérants, etc.), agricoles (fumigants, nématicides, etc.) et domestiques (emballage des aliments, arômes artificiels, etc.).

Certaines de ces molécules ont un pouvoir cancérogène et tératogène chez l'humain.

Cette méthode offre des perspectives intéressantes pour une approche de dépistage de contaminants organiques. Elle produit des résultats moins précis que les méthodes spécifiques, mais elle permet d'analyser plusieurs familles de composés simultanément. De plus, l'identification de composés inconnus peut être effectuée sur le même échantillon simultanément lors de l'analyse.

1. Domaine d'application

Cette méthode s'applique à la détermination des composés organiques semi-volatils (COSV) dans l'eau potable (EP), les eaux de surface (EN-S), les eaux souterraines (EN-N), les eaux usées (EU) ainsi que les sols **ou** sédiments (SS) **et les résidus solides (RE-S)**.

Le domaine d'application se situe entre 0,05 et 10 µg/l (ppb) pour l'eau potable, les eaux de surface et les eaux souterraines, entre 0,3 et 100 µg/l (ppb) pour les eaux usées et entre 0,01 et 1 µg/g (ppm) pour les sols **ou** sédiments **et les résidus solides (RE-S)**.

Les données de validation et de performance méthodologique sont disponibles dans les documents qualité de la Division de chimie organique du milieu.

2. Principe et théorie

Les composés organiques semi-volatils sont extraits par quatre extractions liquide-liquide successives au dichlorométhane. Les deux premières extractions s'effectuent au pH ≤ 2, les deux suivantes au pH ≥ 11. L'extrait est évaporé et le solvant est remplacé par de l'acétate d'éthyle. Les composés organiques semi-volatils sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

3. Interférence

Les interférences peuvent être causées par des contaminants contenus dans les solvants, les réactifs, la verrerie ou les appareils de préparation. Tous les solvants, réactifs et appareils doivent être régulièrement vérifiés par l'analyse de solutions témoins.

4. Conservation

Les échantillons sont prélevés dans un contenant de verre ambré exempt de contaminants. Ils doivent être conservés à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 14 jours pour les eaux ainsi que pour les sols ou sédiments. Si les échantillons de sols ou de sédiments sont congelés, le délai de conservation est de 180 jours.

5. Matériel et appareillage

Les marques de commerce qui apparaissent ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre informatif. Un modèle équivalent d'un autre fabricant peut également être utilisé.

5.1. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un spectromètre de masse de type quadripôle, plus spécifiquement :

5.1.1. Chromatographe en phase gazeuse Agilent 7890B couplé à un spectromètre de masse Agilent 5977B

5.1.2. Échantillonneur automatique de liquide Agilent 7693A

- 5.1.3. Colonne chromatographique capillaire Phenomenex ZB-SemiVolatiles, d'une longueur de 30 m et d'un diamètre interne de 0,25 mm, dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 µm
- 5.2. Microbalance
- 5.3. Balance analytique
- 5.4. Agitateur mécanique
- 5.5. Système d'évaporation rotatif
- 5.6. Système d'évaporation sous jet d'argon
- 5.7. Station de travail servant à vérifier et à traiter les données produites par l'instrument

6. Réactifs et étalons

Note – Le poids indiqué est celui utilisé pour une substance dont le pourcentage de pureté est égal à 100. Tout écart de pourcentage peut être compensé par une correction du poids indiqué. La concentration de la solution étalon peut être changée.

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS ou de qualité équivalente ou supérieure, à moins d'indication contraire. Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide ou équivalent, HPLC ou LCMS.

L'eau utilisée est de l'eau ultrapure.

À moins d'indication contraire, tous les réactifs sont entreposés à la température de la pièce, alors que les étalons et matériaux de référence sont entreposés au congélateur. Les réactifs et les étalons peuvent être utilisés jusqu'à épuisement même si la date d'expiration est dépassée, à moins que les résultats analytiques démontrent une dégradation de la performance de la méthode et/ou que les critères d'acceptabilité ne soient plus respectés.

Solvants et réactifs utilisés

- 6.1. Acétone, C₃H₆O (CAS n° 67-64-1)
- 6.2. Dichlorométhane (DCM), CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)
- 6.3. Acétate d'éthyle (AcOEt), C₄H₈O₂ (CAS n° 141-78-6)
- 6.4. Sulfate de sodium, Na₂SO₄ (CAS n° 7757-82-6)
- 6.5. Chlorure de sodium, NaCl (CAS n° 7647-14-5)
- 6.6. Solution commerciale d'acide sulfurique 10N, H₂SO₄ 10N (CAS n° 7664-93-9, 7732-18-5)
- 6.7. Solution commerciale d'hydroxyde de sodium 10N, NaOH 10N (CAS n° 1310-73-2, 7732-18-5)

Produits et solutions utilisés pour la préparation de la solution étalon de travail

- 6.8. 2,4,5-Trichlorophenol (CAS n° 95-95-4)
- 6.9. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) (CAS n° 128-37-0)
- 6.10. 4-Methylphenol (*p*-Cresol) (CAS n° 106-44-5)
- 6.11. Caprolactame (CAS n° 105-60-2)
- 6.12. Dichloromethylbenzene (α,α -Dichlorotoluene) (CAS n° 98-87-3)
- 6.13. Dioctyl terephthalate (CAS n° 6422-86-2)
- 6.14. Hexachloropropene (CAS n° 1888-71-7)
- 6.15. Solution étalon commerciale 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) certifiée de 1 000 $\mu\text{g/ml}$ (ppm) (CAS n° 118-96-7)
- 6.16. Solution étalon commerciale 3,3'-Dichlorobenzidine certifiée de 2 000 $\mu\text{g/ml}$ (ppm) (CAS n° 91-94-1)
- 6.17. Solution étalon commerciale 4,4' Methylene bis(*o*-chloroaniline) de 5 000 $\mu\text{g/ml}$ (ppm) (CAS n° 101-14-4)
- 6.18. Solution étalon commerciale Pentachloroethane de 5 000 $\mu\text{g/ml}$ (ppm) (CAS n° 76-01-7)
- 6.19. Solution étalon commerciale Pentachloronitrobenzene de 5 000 $\mu\text{g/ml}$ (ppm) (CAS n° 82-68-8)
- 6.20. Solution étalon commerciale Base-Neutre de 2 000 $\mu\text{g/ml}$ (ppm) (28 composés) :

Bis(2-chloroéthyle)ether	CAS n° 111-44-4	Dimethyl phthalate	CAS n° 131-11-3
1,3-Dichlorobenzene	CAS n° 541-73-1	2,6-Dinitrotoluene	CAS n° 606-20-2
1,4-Dichlorobenzene	CAS n° 106-46-7	2,4-Dinitrotoluene	CAS n° 121-14-2
1,2-Dichlorobenzene	CAS n° 95-50-1	Diethyl phthalate	CAS n° 84-66-2
Bis(2-chloroisopropyl)ether	CAS n° 108-60-1	4-Chlorophenylphenyl ether	CAS n° 7005-72-3
N-Nitrosodipropylamine	CAS n° 621-64-7	N-Nitrosodiphenylamine	CAS n° 86-30-6
Hexachloroethane	CAS n° 67-72-1	Azobenzene	CAS n° 103-33-3
Nitrobenzene	CAS n° 98-95-3	4-Bromophenylphenyl ether	CAS n° 101-55-3
Isophorone	CAS n° 78-59-1	Hexachlorobenzene	CAS n° 118-74-1
Bis(2-chloroethoxy)methane	CAS n° 111-91-1	Carbazole	CAS n° 86-74-8
1,2,4-Trichlorobenzene	CAS n° 120-82-1	Di-n-butyl phthalate	CAS n° 84-74-2
Hexachlorobutadiene	CAS n° 87-68-3	Benzyl butyl phthalate	CAS n° 85-68-7
Hexachlorocyclopentadiene	CAS n° 77-47-4	Bis(2-ethylhexyl)phthalate	CAS n° 117-81-7
2-Chloronaphthalene	CAS n° 91-58-7	Di-n-octyl phthalate	CAS n° 117-84-0

6.21. Solution étalon commerciale Substances dangereuses de 2 000 µg/ml (ppm) (8 composés) :

Aniline	CAS n° 62-53-3	2-Nitroaniline	CAS n° 88-74-4
Benzyl alcohol	CAS n° 100-51-6	3-Nitroaniline	CAS n° 99-09-2
4-Chloroaniline	CAS n° 106-47-8	Dibenzofuran	CAS n° 132-64-9
2-Methylnaphthalene	CAS n° 91-57-6	4-Nitroaniline	CAS n° 100-01-6

6.22. Solution étalon commerciale Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) de 100 µg/ml (ppm) (16 composés) :

Acenaphthene	CAS n° 83-32-9	Chrysene	CAS n° 218-01-9
Acenaphthylene	CAS n° 208-96-8	Dibenzo[a,h]anthracene	CAS n° 53-70-3
Anthracene	CAS n° 120-12-7	Fluoranthene	CAS n° 206-44-0
Benz[a]anthracene	CAS n° 56-55-3	Fluorene	CAS n° 86-73-7
Benzo[a]pyrene	CAS n° 50-32-8	Indeno[1,2,3-cd]pyrene	CAS n° 193-39-5
Benzo[b]fluoranthene	CAS n° 205-99-2	Naphthalene	CAS n° 91-20-3
Benzo[g,h,i]perylene	CAS n° 191-24-2	Phenanthrene	CAS n° 85-01-8
Benzo[k]fluoranthene	CAS n° 207-08-9	Pyrene	CAS n° 129-00-0

6.23. Solution étalon commerciale de Phénols de 2 000 µg/ml (ppm) (12 composés) :

Phenol	CAS n° 108-95-2	4-Chloro-3-methylphenol	CAS n° 59-50-7
2-Chlorophenol	CAS n° 95-57-8	2,4,6-Trichlorophenol	CAS n° 88-06-2
2-Methylphenol (<i>o</i> -Cresol)	CAS n° 95-48-7	2,4-Dinitrophenol	CAS n° 51-28-5
2-Nitrophenol	CAS n° 88-75-5	4-Nitrophenol	CAS n° 100-02-7
2,4-Dimethylphenol	CAS n° 105-67-9	4,6-Dinitro-2-methylphenol	CAS n° 534-52-1
2,4-Dichlorophenol	CAS n° 120-83-2	Pentachlorophenol	CAS n° 87-86-5

Produits et solutions utilisés pour la préparation de la solution étalon d'extraction

6.24. 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol-d₂₁ (BHT-d₂₁) (CAS n° 64502-99-4)

6.25. Bis(2-ethylhexyl)phthalate-3,4,5,6-d₄ (CAS n° 93951-87-2)

6.26. Di-*n*-butyl phthalate-3,4,5,6-d₄ (CAS n° 93952-11-5)

6.27. Solution étalon commerciale 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Wetted ¹³C₇¹⁵N₃ de 1 mg/ml (1 000 ppm) (CAS n° 202406-62-0)

6.28. Solution étalon commerciale 3,3'-Dichlorobenzidine (diphenyl-d₆) de 1 mg/ml (1 000 ppm) (CAS n° 93951-91-8)

6.29. Solution étalon commerciale d'extraction de 4 000 µg/ml (ppm) (6 composés) :

2-Fluorophenol	CAS n° 367-12-4	2-Fluorobiphenyl	CAS n° 321-60-8
Phenol-d ₆	CAS n° 13127-88-3	2,4,6-Tribromophenol	CAS n° 118-79-6
Nitrobenzene-d ₅	CAS n° 4165-60-0	4-Terphenyl-d ₁₄	CAS n° 1718-51-0

Solution utilisée pour la préparation de la solution étalon d'injection

6.30. Solution étalon commerciale d'injection de 2 000 µg/ml (ppm) (6 composés) :

1,4-Dichlorobenzene-d ₄	CAS n° 3855-82-1	Phenanthrene-d ₁₀	CAS n° 1517-22-2
Naphthalene-d ₈	CAS n° 1146-65-2	Chrysene-d ₁₂	CAS n° 1719-03-5
Acenaphthene-d ₁₀	CAS n° 15067-26-2	Perylene-d ₁₂	CAS n° 1520-96-3

Solution étalon de travail

6.31. Solution étalon mère de 2,4,5-Trichlorophenol à 2 000 ppm

Dans une fiole jaugée de 10 ml, dissoudre 20 mg de 2,4,5-Trichlorophenol dans environ 5ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.32. Solution étalon mère de 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) à 2 000 ppm

Dans une fiole jaugée de 10 ml, dissoudre 20 mg de 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.33. Solution étalon mère de 4-Methylphenol (*p*-Cresol) à 2 000 ppm

Dans une fiole jaugée de 10 ml, dissoudre 20 mg de 4-Methylphenol (*p*-Cresol) dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.34. Solution étalon mère de Caprolactam à 2 000 ppm

Dans une fiole jaugée de 10 ml, dissoudre 20 mg de Caprolactam dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.35. Solution étalon mère de Dichloromethylbenzene (α,α-Dichlorotoluene) à 2 000 ppm

Dans une fiole jaugée de 10 ml, dissoudre 20 mg de Dichloromethylbenzene (α,α-Dichlorotoluene) dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.36. Solution étalon mère de Dioctyl terephthalate à 3 000 ppm

Dans une fiole jaugée de 10 ml, dissoudre 30 mg de Dioctyl terephthalate dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.37. Solution étalon mère de Hexachloropropene à 2 000 ppm

Dans une fiole jaugée de 10 ml, dissoudre 20 mg de Hexachloropropene dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.38. Solution étalon intermédiaire de 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) à 200 ppm

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire 1,00 ml de la solution étalon mère de 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol (BHT) à 2 000 ppm dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.39. Solution étalon intermédiaire de Caprolactam à 100 ppm

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire 0,50 ml de la solution étalon mère de Caprolactam à 2 000 ppm dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.40. Solution étalon intermédiaire de 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) à 100 ppm

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire 1,00 ml de la solution étalon commerciale 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) certifiée de 1 000 µg/ml (ppm) dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.41. Solution étalon intermédiaire COSV n° 1 à 50, 100 et 200 ppm (52 composés)

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire les volumes indiqués dans le tableau suivant et compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

Solutions étalons commerciales	Concentrations initiales (ppm)	Volumes utilisés (ml)	Concentrations finales (ppm)
3,3'-Dichlorobenzidine <u>certifiée</u>	2 000	0,50	100
4,4' Methylene bis(<i>o</i> -chloroaniline)	5 000	0,20	100
Pentachloroethane	5 000	0,20	100
Pentachloronitrobenzene	5 000	0,20	100
Base-Neutre (28 composés)	2 000	0,25	50
Substances dangereuses (8 composés)	2 000	0,50	100
Phénols (12 composés)	2 000	1,00	200

6.42. Solution étalon intermédiaire COSV n° 2 à 50 et 100 ppm (5 composés)

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire les volumes indiqués dans le tableau suivant et compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

Solutions étalons mères	Concentrations initiales (ppm)	Volumes utilisés (ml)	Concentrations finales (ppm)
2,4,5-Trichlorophenol	2 000	0,25	50
4-Methylphenol (<i>p</i> -Cresol)	2 000	0,25	50
Dichloromethylbenzene (α,α -Dichlorotoluene)	2 000	0,50	100
Diocyl terephthalate	3 000	0,33	100
Hexachloropropene	2 000	0,50	100

6.43. Solution étalon de travail COSV à 5, 10 et 20 ppm (76 composés)

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire les volumes indiqués dans le tableau suivant et compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

Solutions étalons commerciales ou intermédiaires	Concentrations initiales (ppm)	Volumes utilisés (ml)	Concentrations finales (ppm)
Commerciale : Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (16 composés)	100	0,50	5
Intermédiaire : 2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol (BHT)	200	0,50	10
Intermédiaire : Caprolactam	100	1,00	10
Intermédiaire : 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)	100	1,00	10
Intermédiaire : <u>COSV n° 1</u> (52 composés)	50, 100, 200	1,00	5, 10, 20
Intermédiaire : <u>COSV n° 2</u> (5 composés)	50, 100	1,00	5, 10

Solution étalon d'extraction

6.44. Solution étalon mère de 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol- d_{21} (BHT- d_{21}) à 2 000 ppm

Dans une fiole jaugée de 10 ml, dissoudre 20 mg de 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol- d_{21} (BHT- d_{21}) dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

- 6.45. Solution étalon mère de Bis(2-ethylhexyl)phthalate-3,4,5,6-d₄ à environ 1 000 ppm

Dans une fiole jaugée de 25 ml, prendre tout le contenu d'une bouteille de 25 mg de Bis(2-ethylhexyl)phthalate-3,4,5,6-d₄ préalablement pesée et le dissoudre dans environ 10 ml d'acétate d'éthyle. Rincer cette bouteille plusieurs fois à l'acétate d'éthyle et combiner avec le 10 ml de la fiole jaugée. Peser à nouveau la bouteille vide et calculer le poids du contenu. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle. Calculer la concentration réelle de cette solution étalon mère.

- 6.46. Solution étalon mère de Di-n-butyl phthalate-3,4,5,6-d₄ à environ 1000 ppm

Dans une fiole jaugée de 25 ml, prendre tout le contenu d'une bouteille de 25 mg de Di-n-butyl phthalate-3,4,5,6-d₄ préalablement pesée et le dissoudre dans environ 10 ml d'acétate d'éthyle. Rincer cette bouteille plusieurs fois à l'acétate d'éthyle et combiner avec le 10 ml de la fiole jaugée. Peser à nouveau la bouteille vide et calculer le poids du contenu. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle. Calculer la concentration réelle de cette solution étalon mère.

- 6.47. Solution étalon intermédiaire de 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol-d₂₁ (BHT-d₂₁) à 200 ppm

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire 1,00 ml de la solution étalon mère de 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol-d₂₁ (BHT-d₂₁) à 2 000 ppm dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

- 6.48. Solution étalon intermédiaire de Bis(2-ethylhexyl)phthalate-3,4,5,6-d₄ à 200 ppm

Dans une fiole jaugée de 5 ml, introduire 1,00 ml de la solution étalon mère de Bis(2-ethylhexyl)phthalate-3,4,5,6-d₄ à environ 1 000 ppm dans environ 3 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

- 6.49. Solution étalon intermédiaire de Di-n-butyl phthalate-3,4,5,6-d₄ à 200 ppm

Dans une fiole jaugée de 5 ml, introduire 1,00 ml de la solution étalon mère de Di-n-butyl phthalate-3,4,5,6-d₄ à environ 1 000 ppm dans environ 3 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

- 6.50. Solution étalon intermédiaire de 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Wetted ¹³C₇-¹⁵N₃ à 200 ppm

Dans une fiole jaugée de 5 ml, introduire 1,00 ml de la solution étalon commerciale de 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Wetted ¹³C₇-¹⁵N₃ de 1 mg/ml (1 000 ppm) dans environ 3 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

- 6.51. Solution étalon intermédiaire d'extraction à 200 ppm (6 composés)

Dans une fiole jaugée de 20 ml, introduire 1,00 ml de la solution étalon commerciale d'extraction de 4 000 µg/ml (ppm) dans environ 10 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.52. Solution étalon d'extraction COSV à 10 et 30 ppm (11 composés)

Dans une fiole jaugée de 20 ml, introduire les volumes indiqués dans le tableau suivant et compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

Solutions étalons commerciales ou intermédiaires	Concentrations initiales (ppm)	Volumes utilisés (ml)	Concentrations finales (ppm)
Commerciale : 3,3'-Dichlorobenzidine (diphenyl-d ₆)	1 000	0,60	30
Intermédiaire : 2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol-d ₂₁ (BHT-d ₂₁)	200	1,00	10
Intermédiaire : Bis(2-ethylhexyl)phthalate-3,4,5,6-d ₄	200	1,00	10
Intermédiaire : Di-n-butyl phthalate-3,4,5,6-d ₄	200	1,00	10
Intermédiaire : 2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Wetted ¹³ C ₇ - ¹⁵ N ₃	200	1,00	10
Intermédiaire d'extraction (6 composés)	200	1,00	10

Solution étalon d'injection

6.53. Solution étalon intermédiaire d'injection à 100 ppm (6 composés)

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire 0,50 ml de la solution étalon commerciale d'injection de 2 000 µg/ml (ppm) dans environ 5 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

6.54. Solution étalon d'injection COSV à 10 ppm (6 composés)

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire 5,00 ml de la solution étalon intermédiaire d'injection à 100 ppm dans environ 20 ml d'acétate d'éthyle. Compléter au trait de jauge avec de l'acétate d'éthyle.

Autre

6.55. Sulfate de sodium anhydre, Na₂SO₄

Traiter le Na₂SO₄ en le chauffant à environ 700 °C pendant une nuit, laisser refroidir à la température ambiante et conserver dans un contenant de verre.

6.56. Chlorure de sodium, NaCl

Deux types de traitement sont possibles et peuvent être utilisés indifféremment : **1)** Rincer le sel à l'acétone et au dichlorométhane et assécher le sel au four. **2)** Traiter le NaCl en le chauffant à environ 650 °C pendant une nuit, laisser refroidir à la température ambiante et conserver dans un contenant de verre.

7. Protocole d'analyse

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies pour 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

Toute la verrerie ainsi que le matériel de laboratoire utilisés pour l'analyse des COSV doivent être préalablement rincés à l'acétone, puis, successivement, au dichlorométhane.

7.2 Préparation et extraction des échantillons d'eau

- Préparer les échantillons d'eau potable (EP), d'eau de surface (EN-S), d'eau souterraine (EN-N) et d'eau usée (EU) ainsi que les éléments de contrôle de la qualité selon le tableau suivant.

Type d'échantillon	Nature de l'échantillon	NaCl traité (g)	Volume initial d'échantillon (ml)	Volume d'eau ultrapure (ml)	Solution de travail 5, 10, 20 ppm (µl)	Solution d'extraction 10, 30 ppm (µl)
Blanc	EP, EN-S, EN-N	110	-	500	-	50
CQ*	EP, EN-S, EN-N	110	-	500	-	50
Ajout dans l'eau	EP, EN-S, EN-N	110	-	500	50	50
Échantillons	EP, EN-S, EN-N	110	500	-	-	50
Blanc eau usée	EU	110	50**	450	-	50
CQ* eau usée	EU	110	50**	450	-	50
Ajout dans l'eau usée	EU	110	50**	450	50	50
Échantillons eau usée	EU	110	50	450	-	50

* Se référer au formulaire pour la préparation du CQ.

** Eau de rivière

- Le blanc, le contrôle de la qualité (CQ) et l'ajout dans l'eau sont préparés avec de l'eau ultrapure.
- Le blanc eau usée, le contrôle de la qualité (CQ) eau usée et l'ajout dans l'eau usée sont préparés avec 50 ml d'eau de rivière ou autre matrice appropriée et 450 ml d'eau ultrapure.
- Mesurer le volume de l'échantillon à analyser et transférer celui-ci dans une ampoule à décanter en polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 1 l contenant environ 110 g de NaCl traité.

- Pour les échantillons d'eau usée seulement, ajouter 450 ml d'eau ultrapure à l'ampoule à décanter.
- Effectuer l'ajout des solutions étalons appropriées et agiter légèrement le contenu de l'ampoule à décanter.
- Pour une première extraction (en milieu acide), ajuster le pH des éléments de contrôle de la qualité et des échantillons préparés précédemment en ajoutant 1 ml de la solution commerciale de H₂SO₄ 10N. Le pH doit être ≤ 2. Vérifier celui-ci avec un papier pH approprié. Réajuster au besoin en ajoutant des volumes de 1 ml supplémentaires jusqu'à l'obtention de la valeur de pH souhaitée.
- Ajouter 60 ml de dichlorométhane dans l'ampoule à décanter.
- Procéder à l'extraction en agitant mécaniquement pendant 10 minutes et laisser les deux phases se séparer pendant au moins 10 minutes.
- Assécher le premier extrait en le laissant passer à travers du Na₂SO₄ traité disposé dans un entonnoir de filtration en verre (Büchner) et recueillir dans un ballon en verre de 500 ml.
- Pour une deuxième extraction (en milieu acide), ajouter 60 ml de dichlorométhane dans l'ampoule à décanter.
- Extraire en agitant mécaniquement pendant 10 minutes et laisser les deux phases se séparer pendant au moins 10 minutes.
- Assécher le deuxième extrait en le laissant passer à travers le Na₂SO₄ et recueillir dans le même ballon de 500 ml (les extraits sont combinés).
- Pour une troisième extraction (en milieu basique), ajuster le pH des éléments de contrôle de la qualité et des échantillons en ajoutant 1,5 ml de la solution commerciale de NaOH 10N. Le pH doit être ≥ 11. Vérifier celui-ci avec un papier pH approprié. Réajuster au besoin en ajoutant des volumes de 1,5 ml supplémentaires jusqu'à l'obtention de la valeur de pH souhaitée.
- Ajouter 60 ml de dichlorométhane dans l'ampoule à décanter.
- Procéder à l'extraction en agitant mécaniquement pendant 10 minutes et laisser les deux phases se séparer pendant au moins 10 minutes.
- Assécher le troisième extrait en le laissant passer à travers le Na₂SO₄ et recueillir dans le ballon de 500 ml (contenant le premier et le deuxième extrait).
- Pour une quatrième et dernière extraction (en milieu basique), ajouter 60 ml de dichlorométhane dans l'ampoule à décanter.
- Extraire en agitant mécaniquement pendant 10 minutes et laisser les deux phases se séparer pendant au moins 10 minutes.
- Assécher le quatrième extrait en le laissant passer à travers le Na₂SO₄ et recueillir dans le ballon de 500 ml (avec les autres extraits).

- Évaporer l'extrait obtenu (les quatre extraits combinés) sous vide à environ 3 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont le bain d'eau est préalablement ajusté à une température d'environ 30 °C.
- Transférer l'extrait concentré dans un tube à centrifugation de verre de 10 ml à bout conique (préalablement jaugé à 0,5 ml) en rinçant le ballon deux fois avec du dichlorométhane.
- Poursuivre l'évaporation de l'extrait contenu dans le tube de 10 ml sous un jet d'argon jusqu'à un volume d'environ 0,7 ml dans un bain d'eau d'une température d'environ 30 °C.
- Effectuer un changement de solvant en ajoutant 0,510 ml d'acétate d'éthyle. Évaporer sous jet d'argon légèrement sous la jauge de 0,5 ml.
- Compléter au trait de jauge avec l'acétate d'éthyle.
- Ajouter 50 µl de la solution étalon d'injection COSV à 10 ppm.

7.3 Extraction pour les sols

- Préparer les échantillons de sols ou sédiments (SS) et de résidus solides (RE-S) ainsi que les éléments de contrôle de la qualité selon le tableau suivant.

Type d'échantillon	Nature de l'échantillon	Poids d'échantillon sec (g)	Solution de travail 5, 10, 20 ppm (µl)	Solution d'extraction 10, 30 ppm (µl)	Volume d'acétone (ml)	Na ₂ SO ₄ traité (g)
Blanc	SS, RE-S	10**	-	100	5	180
CQ*	SS, RE-S	10**	-	100	5	180
Ajout dans le sol	SS, RE-S	10**	100	100	5	180
Échantillons	SS, RE-S	10	-	100	5	180

* Se référer au formulaire pour la préparation du CQ.

** Sable d'Ottawa

- Le blanc, le contrôle de la qualité (CQ) et l'ajout dans le sol sont préparés avec le sable d'Ottawa ou autre matrice appropriée.
- Procéder à la détermination du pourcentage d'humidité sur l'échantillon à analyser.
- Prélever et peser précisément l'échantillon humide dans un erlenmeyer en verre à bouchon vissable pour obtenir environ 10 g en poids sec. Éviter les particules supérieures à 5 mm.
- Effectuer l'ajout des solutions étalons appropriées directement sur l'échantillon.
- Ajouter 5 ml d'acétone au contenu de l'erlenmeyer et mélanger légèrement. Au besoin, ajouter des volumes de 5 ml supplémentaires pour s'assurer de briser la cohésion du sol.
- Ajouter environ 180 g de Na₂SO₄ traité dans l'erlenmeyer. En ajouter, au besoin, pour s'assurer de l'absence d'agglomérats.

- Pour une première extraction par solvant, ajouter 120 ml de dichlorométhane dans l'erenmeyer. Au besoin, ajouter 60 ml de dichlorométhane pour s'assurer de bien recouvrir l'échantillon.
- Procéder à l'extraction en agitant mécaniquement pendant 45 minutes.
- Filtrer le premier extrait sur filtre en fibre de verre de 1 µm de type A/E et recueillir dans un erlenmeyer en verre de 1 l.
- Pour une deuxième extraction, ajouter 120 ml de dichlorométhane dans l'erenmeyer.
- Extraire en agitant mécaniquement pendant 15 minutes.
- Filtrer le deuxième extrait sur le même filtre et recueillir dans le même erlenmeyer (les extraits sont combinés).
- Transférer l'extrait dans un ballon en verre de 500 ml en rinçant l'erenmeyer deux fois avec du dichlorométhane.
- Évaporer l'extrait obtenu (les deux extraits combinés) sous vide à environ 3 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont le bain d'eau est préalablement ajusté à une température d'environ 30 °C.
- Transférer l'extrait concentré dans un tube à centrifugation de verre de 10 ml à bout conique (préalablement jaugé à 1 ml) en rinçant le ballon deux fois avec du dichlorométhane.
- Poursuivre l'évaporation de l'extrait contenu dans le tube de 10 ml sous un jet d'argon jusqu'à un volume d'environ 1,2 ml dans un bain d'eau d'une température d'environ 30 °C.
- Effectuer un changement de solvant en ajoutant 1,1 ml d'acétate d'éthyle. Évaporer sous jet d'argon légèrement sous la jauge de 1 ml.
- Compléter au trait de jauge avec l'acétate d'éthyle.
- Ajouter 100 µl de la solution étalon d'injection COSV à 10 ppm.

7.4 Dosage

- Préparer une courbe d'étalonnage (non extraite) pour l'analyse des COSV selon le tableau suivant.

Solution d'étalonnage (ppb)	Solution de travail 5, 10, 20 ppm (µl)	Solution Extraction 10, 30 ppm (µl)	Solution Injection 10 ppm (µl)	Volume d'acétate d'éthyle (µl)
Niveau 1 (25, 50, 100)	5	100	100	895
Niveau 2 (125, 250, 500)	25	100	100	875
Niveau 3 (500, 1 000, 2 000)	100	100	100	800
Niveau 4 (2 500, 5 000, 10 000)	500	100	100	400

- Prélever et transférer dans des flacons en verre ambré avec inserts un volume de 100 µl des solutions d'étalonnage, des extraits finaux des éléments de contrôle de la qualité et des échantillons.
- Analyser par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse.

NOTE – Pour connaître les conditions de fonctionnement des différentes composantes de l'appareil, veuillez consulter le document de référence approprié dans la documentation sur la qualité de la Division de chimie organique du milieu.

8. Calcul et expression des résultats

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données.

8.1 Calcul des résultats

Les résultats, pour les échantillons d'eau, sont exprimés en microgramme par litre (µg/l) de chacun des composés organiques semi-volatils 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 composés organiques semi-volatils contenus dans l'échantillon ($\mu\text{g/l}$);
- A_x : aire du composé d'intérêt dans la solution dosée (échantillon);
- C_{is} : concentration de l'étalon interne dans l'échantillon ($\mu\text{g/l}$);
- 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 ($\mu\text{g/l}$);
- 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 ($\mu\text{g/l}$);
- A_{ise} : aire de l'étalon interne dans la solution étalon.

Les résultats, pour les échantillons de sols, sont exprimés en microgramme par gramme ($\mu\text{g/g}$) de chacun des composés organiques semi-volatils d'après l'équation suivante :

$$C_{so} = \frac{C_e \times V_f}{P_i} \times F$$

où

- C_{so} : concentration des composés organiques semi-volatils contenus dans l'échantillon ($\mu\text{g/g}$);
- C_e : concentration des composés organiques semi-volatils contenus dans l'échantillon ($\mu\text{g/l}$);
- P_i : poids initial sec (g);
- V_f : volume final (l);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

8.2 Correction de produits par rapport à des analogues marqués

Les résultats des composés suivants sont obtenus à partir de la même formule en effectuant une correction par rapport à leurs produits analogues marqués respectifs :

3,3'-Dichlorobenzidine	3,3'-Dichlorobenzidine (diphenyl-d ₆)
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol (BHT)	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol-d ₂₁ (BHT-d ₂₁)
Bis(2-ethylhexyl)phthalate	Bis(2-ethylhexyl)phthalate-3,4,5,6-d ₄
Di-n-butyl phthalate	Di-n-butyl phthalate-3,4,5,6-d ₄
2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)	2,4,6-Trinitrotoluene (TNT) Wetted ¹³ C ₇ - ¹⁵ N ₃

9. Critères d'acceptabilité

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

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'écart défini dans le système de gestion de l'information du laboratoire. Le critère doit être respecté pour 80 % des composés analysés.
Duplicata	Les résultats sont acceptés à un écart de 50 % entre les deux valeurs.
Blanc	Lorsqu'il y a un résultat positif et jusqu'à concurrence de 10 fois la limite de détection, il sera soustrait du résultat des échantillons.
Étalon d'extraction	Le pourcentage de récupération doit être entre 40 % et 140 % pour 80 % des composés.
Solution étalon	Un écart de 30 % est accepté entre les valeurs de la nouvelle et de l'ancienne solution étalon pour 80 % des composés.
Courbe de calibration	$r^2 \geq 0,9$
Ajout dosé	Le pourcentage de récupération doit être entre 40 % et 120 % pour 80 % des composés.

Les chimistes peuvent valider les résultats des analyses à partir de l'ensemble des données du contrôle de la qualité, même s'il y a dépassement des critères.

10. Bibliographie

NOTE – Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, édition courante. Disponible au 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, Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, édition courante. Disponible au http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1992). *Methods for the Determination of Organic Compounds in Finished Drinking Water*, PB89-220461, p. 325-356.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (1984). *Test Methods for Evaluating Solid Waste*, SW-846, PB89-148076.



**Environnement,
Lutte contre
les changements
climatiques,
Faune et Parcs**

Québec 