

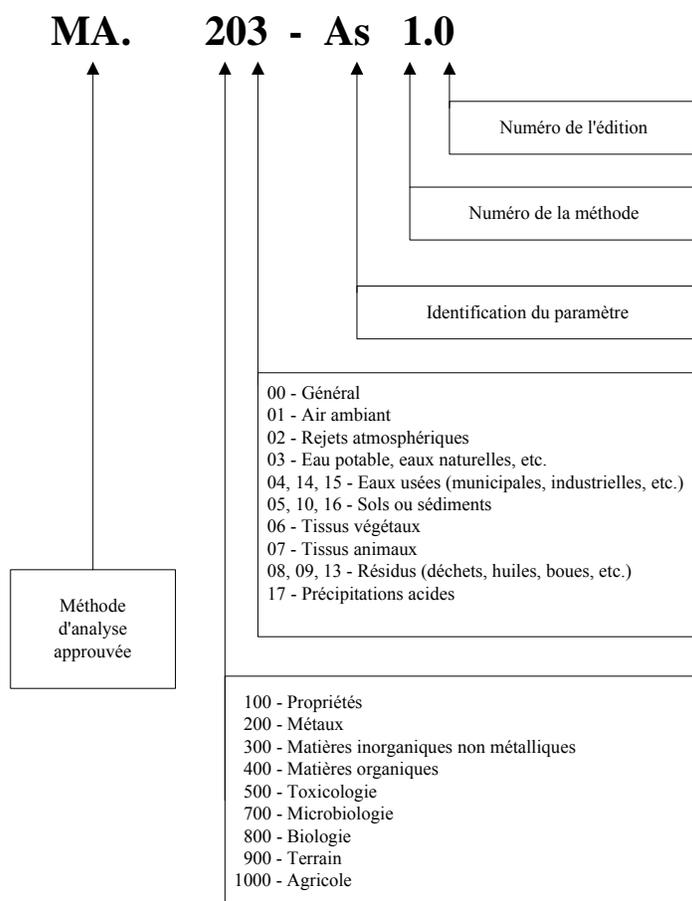
# Méthode d'analyse



## MA. 414 – Aci-g-r 1.0

Détermination des acides gras et résiniques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec du BSTFA

## 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 acides gras et résiniques : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse après dérivation avec du BSTFA,*  
MA. 414 – Aci-g-r- 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 18 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec  
2700, rue Einstein, bureau E.2.220  
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301  
Télécopieur : 418 528-1091  
Courriel : ceaeq@mddefp.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2013

## TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	6
4. CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Préparation du matériel	10
7.2. Extraction des acides gras et résiniques	10
7.3. Dérivation des acides gras et résiniques	12
7.4. Dosage	13
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	16
8.1. Critères d'identification des acides gras et résiniques	16
8.2. Calcul des résultats	16
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	17
10. BIBLIOGRAPHIE	17



## INTRODUCTION

Les acides gras sont des acides monocarboxyliques à chaîne avec ou sans insaturation, et les acides résiniques sont des acides monocarboxyliques tricycliques insaturés qui se trouvent dans l'oléorésine, un mélange de matières hydrophobes présentes dans les conifères et dans le tallöl, une résine contenant des sous-produits de préparation de la pâte kraft. Les oléorésines et le tallöl sont largement utilisés dans la fabrication du goudron, de la poix, de la térébenthine, du caoutchouc, des adhésifs, des enduits et des encres.

La présence de sels de nombreux acides résiniques a été identifiée dans les effluents de préparation de la pâte mécanique, dans l'eau collée non blanchie, dans les résidus de préparation du bois, dans l'effluent blanchi global des usines de préparation de papier kraft, dans les effluents du traitement au sulfite et dans les effluents des papeteries. Il existe peu de renseignements sur les concentrations présentes dans les effluents finaux rejetés dans le milieu aquatique.

Chez les poissons, la toxicité aiguë des effluents de préparation de la pâte mécanique a été attribuée dans environ 70 % des cas à la portion acide des effluents. Malgré leur toxicité aiguë, les sels d'acides gras et résiniques peuvent être dégradés par voie microbienne dans les boues activées et les eaux de surface.

### 1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet l'identification et la quantification d'une quinzaine d'acides gras et résiniques (AGR) dans les effluents de pâtes et papiers.

La plage d'étalonnage utilisée au dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) se situe entre 5 et 80 ng/µl d'acides gras et résiniques.

Le domaine d'application, exprimé en µg/l pour les effluents, varie en fonction des quantités extraites et des dilutions effectuées sur les extraits analysés. [Les limites de détection méthodologiques \(LDM\) sont de l'ordre de 5 µg/l.](#)

### 2. PRINCIPE ET THÉORIE

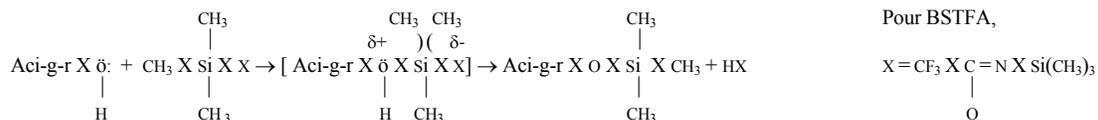
La détermination de la concentration des acides gras et résiniques s'effectue en deux étapes.

Dans la première étape, les acides gras et résiniques sont extraits à l'aide de dichlorométhane, puis concentrés. Les acides sont ensuite dérivés à l'aide du N-O-bis-triméthylsilyle-trifluoroacétamide (BSTFA) pour obtenir des esters triméthylsilyles.

Dans la seconde étape, les esters triméthylsilyles sont analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS) en mode d'acquisition d'ions sélectifs (SIM).

La concentration des acides gras et résiniques présents dans l'échantillon est déterminée par comparaison des surfaces chromatographiques obtenues à un temps de rétention donné avec les

surfaces des étalons ayant servis à établir la courbe d'étalonnage dans les mêmes conditions de dosage.



Il est à souligner que lors de l'extraction, certains acides résiniques s'isomérisent. Cette isomérisation a un effet sur la concentration individuelle mais n'a aucun effet sur la concentration totale des acides résiniques.

### 3. INTERFÉRENCE

Les interférences peuvent être causées par des contaminants coextraits contenus dans les solvants, les réactifs et la verrerie. Tous les solvants et les réactifs doivent être vérifiés régulièrement par l'analyse de blancs de méthode. **Les cartouches en cellulose doivent être préalablement décontaminées étant donné la présence d'acides gras ou résiniques à l'état trace dans ces cartouches.**

Les interférences causées par à une contamination peuvent survenir lorsqu'un échantillon qui contient une faible concentration d'acides gras et résiniques est dosé immédiatement après un échantillon dont la concentration est plus élevée.

### 4. CONSERVATION

**Prélever les quantités requises et préserver selon les guides d'échantillonnage qui s'appliquent en fonction de la nature de l'échantillon.**

**À titre d'exemple, les échantillons d'eaux usées peuvent être conservés 28 jours à 4 °C.**

### 5. APPAREILLAGE

- 5.1. Agitateur rotatif, à environ 12 rotations à la minute (Rollacell)
- 5.2. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,0001 g
- 5.3. Extracteur à plaque chauffante (Soxhlet)
- 5.4. Évaporateur rotatif (Rotavap)
- 5.5. Système d'évaporation sous jet d'azote avec aiguilles (N-Evap)
- 5.6. Bloc chauffant pour la dérivation
- 5.7. Agitateur Vortex

- 5.8. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un injecteur « split/splitless », couplé à un spectromètre de masse
- 5.9. Colonne chromatographique capillaire de type DB-5.625 ou l'équivalent dont les dimensions sont de 30 m x 0,25 mm Di x 0,25 µm
- 5.10. Logiciel d'acquisition et de traitement des données
- 5.11. Seringues à capacité variante de 25 µl à 500 µl
- 5.12. Seringues ou pipettes volumétriques de 5 ml
- 5.13. Cylindre gradué de 1000 ml
- 5.14. Vials de dérivation de 2 ml
- 5.15. Ballons à fond plats de 500 ml
- 5.16. Soxhlets
- 5.17. Cartouches d'extraction Whatman en cellulose de 33 mm (diamètre interne) X 80 mm (longueur externe)  
  
Décontaminer les cartouches avec l'extracteur à plaque chauffante à l'aide de dichlorométhane pendant un minimum de 4 heures.
- 5.18. Filtres Whatman 934-AH
- 5.19. Laine de verre

Décontaminer la laine de verre à l'aide de dichlorométhane (cf. 6.5) avant son utilisation.

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

**Lorsqu'une vitesse de rotation est prescrite, une vérification visuelle approximative est faite au début de l'utilisation de l'appareil concerné.**

## 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

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

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

- 6.1. Acide sulfurique (CAS n° 7664-93-9), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- 6.2. Solution d'acide sulfurique 50 % (V/V)

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

6.3. Sulfate de sodium anhydre 12-60 Mesh (CAS n° 7757-82-6), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Traiter le sulfate de sodium en le chauffant à 650 °C pendant au moins 8 heures afin d'éliminer l'eau résiduel et les impuretés d'origine organique.

6.4. N-O-bis-triméthylsilyle-trifluoroacétamide (BSTFA) (CAS n° 25561-30-2), C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>ONSi<sub>2</sub>F<sub>3</sub>

6.5. Dichlorométhane (CAS n° 75-09-2), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

6.6. Acétate d'éthyle (CAS n° 141-78-6), CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

6.7. Solution d'étalons de recouvrement à 200 ng/μl

Une solution mère à environ 5 mg/ml des étalons de recouvrement est préparée dans l'acétate d'éthyle (cf. 6.6), puis une dilution est ensuite préparée dans l'acétate d'éthyle afin d'obtenir une concentration de 200 ng/μl.

Étalons de recouvrement	CAS n°	Concentration initiale (mg/ml)	Concentration finale (ng/μl)
Acide palmitique-D <sub>2</sub>	57-10-3	5	200
Acide O-méthylpodocarpique	10037-26-0	5	200

6.8. Solution d'étalons volumétriques à 1,25 mg/ml

Une solution mère à environ 1,25 mg/ml de chacun des étalons volumétriques est préparée dans l'acétate d'éthyle (cf. 6.6).

Étalons volumétriques	CAS n°	Concentration (mg/ml)
Hénicosanoate de méthyle	6064-90-0	1,25
Heptadécanoate de méthyle	1731-92-6	1,25

6.9. Solution d'étalon de dérivation à 0,5 mg/ml

Une solution mère à environ 0,5 mg/ml de l'étalon de dérivation est préparée dans l'acétate d'éthyle (cf. 6.6).

Étalons de dérivation	CAS n°	Concentration (mg/ml)
Acide tricosanoïque	2433-96-7	0,5

6.10. Solution combinée d'étalons volumétriques à 50 ng/μl et d'étalon de dérivation à 20 ng/μl

Un mélange de la solution d'étalons volumétriques à 1,25 mg/ml (cf. 6.8) et de la solution d'étalon de dérivation à 0,5 mg/ml (cf. 6.9) est préparé dans l'acétate d'éthyle (cf. 6.6) afin d'obtenir une concentration de 50 ng/μl de chacun des étalons volumétriques et de 20 ng/μl pour l'étalon de dérivation.

Étalons volumétriques	Concentration initiale (mg/ml)	Concentration finale (ng/μl)
Hénicosanoate de méthyle	1,25	50
Heptadécanoate de méthyle	1,25	50

Étalon de dérivation	Concentration initiale (mg/ml)	Concentration finale (ng/μl)
Acide tricosanoïque	0,5	20

6.11. Solution intermédiaire des étalons de dosage à 200 ng/μl

Une solution mère, à environ 5 mg/ml de chacun des étalons de dosage est préparée dans de l'acétate d'éthyle (cf. 6.6). Puis, un mélange de ces solutions est dilué dans l'acétate d'éthyle (cf. 6.6) afin d'obtenir une concentration de 200 ng/μl de chacun des étalons de dosage.

Étalons de dosage	CAS n°	Concentration (ng/μl)
Acide palmitoléique	373-49-9	200
Acide palmitique	57-10-3	200
Acide linoléique	60-33-3	200
Acide linoléique	463-40-1	200
Acide oléique	112-80-1	200
Acide stéarique	57-11-4	200
Acide dichloro-9,10-stéarique	5829-48-1	200
Acide pimarique	127-27-5	200
Acide sandaracopimarique	471-74-9	200
Acide isopimarique	5835-26-7	200
Acide palustrique	1945-53-5	200
Acide lévopimarique	79-54-9	200
Acide déhydroabiétique	1740-19-8	200
Acide abiétique	514-10-3	200
Acide néoabiétique	471-77-2	200
Acide chlorodéhydroabiétique-I	57055-38-6	200
Acide chlorodéhydroabiétique-II	57055-38-6	200
Acide dichloro-12,14-déhydroabiétique	57055-39-7	200

- 6.12. Solution d'étalons de dosage à 20 ng/μl servant à la préparation de la table d'étalonnage et au dosage

Préparer cette solution à partir des solutions suivantes : solution d'étalon de recouvrement à 200 ng/μl (cf. 6.7) et solution intermédiaire des étalons de dosage à 200 ng/μl (cf. 6.11) en les diluant par un facteur 10. Le solvant utilisé est l'**acétate d'éthyle** (cf. 6.6). Cette solution d'étalonnage doit subir l'étape de dérivation décrite à la section 7.3.2.

- 6.13. Solution de dilution

Cette solution est préparée en diluant 400 μl de la solution d'étalons volumétriques à 1,25 mg/ml (cf. 6.8) dans 10 ml de BSTFA.

## 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

Tout le matériel utilisé (verreries, pinces, laine de verre, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, etc.) doit préalablement être décontaminé avec les solvants appropriés.

### 7.2. EXTRACTION DES ACIDES GRAS ET RÉSINIQUES

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et les laisser reposer à température ambiante environ 30 minutes.
- Acidifier l'échantillon à pH ≤ 2 à l'aide d'une solution d'acide sulfurique 50 % (cf. 6.2), s'il y a lieu.
- Homogénéiser et prélever un volume d'environ 800 ml d'échantillon dans une bouteille d'extraction en verre ambrée à goulot étroit muni d'un bouchon de téflon.

**NOTE – Le volume précis est mesuré et noté après les extractions et les séparations des phases.**

- Ajouter **précisément** 500 μl de la solution des étalons de recouvrement de 200 ng/μl (cf. 6.7).
- Agiter manuellement la bouteille d'extraction pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S'assurer que le goulot de la bouteille est propre et sec.

- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif et laisser tourner pendant au moins 30 minutes.
- Filtrer l'échantillon sur un filtre Whatman 934-AH.
- **Remettre** le filtrat dans la bouteille **d'extraction**.

Le filtre et le filtrat sont traités en deux étapes décrites dans les sections suivantes.

### 7.2.1. Traitement du filtre

#### Étape 1

- Placer le filtre Whatman 934-AH dans une cartouche pour extracteur à plaque chauffante.
- Ajouter **environ** 300 ml de dichlorométhane (*cf.* 6.5) dans un ballon à fond plat pour extracteur et effectuer le montage de l'extracteur à plaque chauffante.
- Chauffer jusqu'à l'obtention d'un rythme d'environ 5 cycles/heure pendant une nuit.

#### Étape 2

- Laisser refroidir et transférer tout le dichlorométhane (*cf.* 6.5) contenu dans le siphon ainsi que celui restant dans la cartouche dans le ballon à fond plat.
- Rincer l'extracteur avec du dichlorométhane (*cf.* 6.5) et transférer le matériel de rinçage dans le ballon à fond plat.
- À l'aide d'un évaporateur rotatif, évaporer sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 10 ml.
- Assécher sur la même colonnette de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (*cf.* 6.3) et recueillir dans le même ballon de 500 ml ayant servi pour le traitement du filtrat.

### 7.2.2. Traitement du filtrat

#### Étape 1

- Rincer le Büchner et l'erenmeyer ayant servi à la filtration avec **environ** 100 ml de dichlorométhane (*cf.* 6.5) et transférer le solvant dans la bouteille contenant le filtrat.
- Agiter manuellement la bouteille d'extraction pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S'assurer que le goulot de la bouteille est propre et sec.
- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif et laisser tourner pendant une nuit **à environ 12 tr/min**.

## Étape 2

- Transférer l'échantillon dans une ampoule à décantation de un litre. Laisser les phases se séparer.
- Récupérer la phase organique (phase inférieure) en la faisant passer sur une colonnette de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (cf. 6.3) et la recueillir dans un ballon à évaporation de 500 ml.
- Remettre la phase aqueuse (phase supérieure) dans la bouteille d'extraction et extraire de nouveau avec environ 50 ml de dichlorométhane (cf. 6.5) à l'aide de l'agitateur rotatif pendant au moins une heure.
- Répéter les étapes de séparation et de récupération des phases.
- À l'aide d'un cylindre gradué, mesurer précisément à 5 ml près le volume de phase aqueuse qui a été extrait. Noter le volume.
- Rincer l'ampoule et la colonnette avec du dichlorométhane (cf. 6.5).
- À l'aide d'un évaporateur rotatif, évaporer sous vide jusqu'à environ 10 ml.
- Combiner avec la portion filtre et évaporer à nouveau jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 ml.
- Transférer dans un tube (jauge à 5 ml) et rincer le ballon avec au moins trois portions de dichlorométhane (cf. 6.5).
- Si nécessaire, évaporer à l'aide d'un système d'évaporation sous jet d'azote et compléter à 5 ml avec du dichlorométhane (cf. 6.5). Effectuer la dérivation tel que décrite à la section 7.3.1.

### 7.3. DÉRIVATION DES ACIDES GRAS ET RÉSINIQUES

- Décontaminer les vials de dérivation 2 ou 3 fois avec du dichlorométhane (cf. 6.5) avant l'utilisation.

#### 7.3.1. Dérivation des échantillons

- Introduire 100 µl d'extrait<sup>1</sup> et 100 µl de la solution combinée d'étalons volumétriques à 50 ng/µl et d'étalon de dérivation à 20 ng/µl (cf. 6.10) dans un vial de 2 ml et évaporer à sec.

**NOTE – La présence d'eau inhibe la dérivation.**

---

<sup>1</sup> Si des dilutions sont prévues, introduire 200 µl d'extrait et 200 µl de la solution combinée d'étalons volumétriques à 50 ng/µl et d'étalon de dérivation à 20 ng/µl (cf. 6.10), évaporer à sec et ajouter 200 µl de BSTFA (cf. 6.4).

- Ajouter 100 µl de BSTFA (cf. 6.4), mettre un bouchon de téflon, agiter au vortex puis chauffer le mélange à 80 °C<sup>2</sup> pendant 15 minutes.
- Laisser refroidir et transférer dans des vials d'injection.
- Si nécessaire, faire des dilutions en utilisant la solution de dilution (cf. 6.13). Par exemple, une dilution par 5 est préparée en prenant 20 µl de l'extrait dérivé et 80 µl de la solution de dilution (cf. 6.13). Cependant, il faut s'assurer de conserver au moins 100 µl d'extrait non dilué pour l'injection de ce dernier si nécessaire.

### 7.3.2. Préparation et dérivation des étalons pour la courbe d'étalonnage

- Pour la dérivation des étalons, introduire les volumes de la solution d'étalons de dosage à 20 ng/µl (cf. 6.12), de la solution combinée d'étalons volumétriques à 50 ng/µl et d'étalon de dérivation à 20 ng/µl (cf. 6.10) et de BSTFA (cf. 6.4) présentés dans le tableau suivant et effectuer la dérivation tel que décrite à la section 7.3.1.

Concentration de l'étalon de dosage (ng/µl)	Volume de la solution d'étalons de dosage à 20 ng/µl (µl)	Volume de la solution d'étalons volumétriques à 50 ng/µl et d'étalon de dérivation à 20 ng/µl (µl)	Volume de BSTFA (µl)
5	50*	200	200
10	50	100	100
20	200*	200	200
30	150	100	100
40	200	100	100
80	400	100	100

\* Ces étalons sont dérivés en double car ils peuvent être injectés plus d'une fois dans la séquence de dosage.

- Doser tel que décrit à la section 7.4.

## 7.4. DOSAGE

### 7.4.1. Conditions instrumentales

**Injecteur :** Mode splitless, Isotherme 250 °C

**Colonne :** DB-5.625 (ou l'équivalent) d'une longueur de 30 m × 0,25 mm  
 Di avec une phase stationnaire de 0,25 µm  
 Gaz vecteur : Hélium  
 Débit visé : 1,0 ml/min (38cm/s)

<sup>2</sup> La température est un facteur très important; elle doit être maintenue à au moins 80 °C pendant 15 minutes pour que la dérivation soit complète. Lorsqu'il y a plusieurs échantillons dans le bloc chauffant, la température baisse de plusieurs degrés.

**Programmation du four :** Température initiale : 130 °C durant 2 minutes

1<sup>er</sup> palier de programmation

Taux : 10 °C/min

Final : 180 °C durant 0 minute

2<sup>e</sup> palier de programmation

Taux : 3 °C/min

Final : 245 °C durant 5 minutes

3<sup>e</sup> palier de programmation

Taux : 15 °C/min

Final : 300 °C pendant 5 minutes

**Détecteur MS :** Quadrupôle en mode ions sélectifs (SIM)

Température de l'interface : 250 °C

Température de la source : 230 °C

Température du quadrupôle : 150 °C

Mode d'ionisation : impact électronique à 70 eV

**Volume d'injection :** 1 µl

Tableau récapitulatif des conditions d'analyse utilisées :

Nom du composé	Étalon volumétrique utilisé	Ions de quantification (« target ») et ions de confirmation (« qualifier »)			Temps de rétention approximatif (min)
		(m/z)			
	Heptadécanoate de méthyle	241,00	284,00	-	17,56
Acide palmitoléique	Idem	311,00	326,00	-	17,47
Acide palmitique-D <sub>2</sub>	Idem	315,00	330,00	-	17,96
Acide palmitique	Idem	313,00	328,00	-	18,02
Acide linoléique	Idem	337,00	352,00	-	22,27
Acide linoléique	Idem	350,00	335,00	-	22,44
Acide oléique	Idem	354,00	339,00	-	22,45
Acide stéarique	Idem	341,00	356,00	-	23,17
Acide dichlorostéarique	Idem	117,00	262,00	409,00	31,48
Acide pimarique	Idem	121,00	359,00	374,00	24,68
Acide sandaracopimarique	Idem	121,00	359,00	374,00	25,11
Acide isopimarique	Idem	241,00	359,00	374,00	25,59
Acide palustrique	Idem	241,00	359,00	374,00	26,00
	Hénéicosanoate de méthyle	241,00	341,00	-	28,09
Acide lévopimarique	Idem	374,00	359,00	121,00	26,47
Acide déhydroabiétique	Idem	239,00	357,00	372,00	26,84
Acide O-méthylpodocarpique	Idem	227,00	360,00	228,00	27,45
Acide abiétique	Idem	256,00	359,00	374,00	27,70
Acide néoabiétique	Idem	135,00	374,00	359,00	29,71
Acide chlorodéhydroabiétique-I	Idem	273,00	275,00	406,00	30,82
Acide chlorodéhydroabiétique-II	Idem	273,00	275,00	406,00	31,21
Acide tricosanoïque	Idem	411,00	426,00	-	32,87
Acide dichlorodéhydroabiétique	Idem	307,00	440,00	442,00	33,07

#### 7.4.2. Réglage du spectromètre de masse

Avant de procéder à toute série de dosage des échantillons, faire un « Autotune » du spectromètre de masse à l'aide du perfluorotributylamine (PFTBA). Ce composé est utilisé afin de calibrer le spectromètre de masse. L'intensité relative et la résolution des ions de masse (m/z) 69, 219 et 502 sont vérifiées et ajustées au besoin. La vérification de ce réglage est effectuée à chaque série d'analyse ou aux 24 heures si la série excède 24 heures.

#### 7.4.3. Étalonnage

Étalonner le GC-MS à l'aide des solutions d'étalonnage à 5, 10, 20, 30, 40 et 80 ng/μl (cf. 7.3.2). Les courbes d'étalonnage pour chacun des acides gras et résiniques sont considérées comme acceptables si le coefficient de détermination est supérieur à 0,990 (coefficient de corrélation  $\geq$

0,995). Ces courbes d'étalonnage sont refaites avant chaque nouvelle série d'analyse. En cours d'analyse, cet étalonnage est vérifié en injectant un ou deux étalons. **Lorsque les injections durent plus de 12 heures, il est fortement recommandé de refaire une nouvelle courbe.**

#### 7.4.4. Séquence de dosage

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- Solvant des étalons
- 2- Étalon de niveau 3 (conditionnement du système d'analyse)
- 3- Étalon de niveau 1, 2, 3, 4, 5 et 6
- 4- Blanc de méthode
- 5- Élément de contrôle de la qualité (matériau de référence, duplicata, réplicat, etc.)
- 6- Extraits des échantillons (maximum 10 en incluant le blanc et les éléments de contrôle de la qualité)
- 7- Un étalon de niveau 2 à 6 au choix
- 8- Extraits des échantillons (maximum 10)
- 9- Fin de séquence : un étalon de niveau 2 à 6 **au choix.**

La valeur de la concentration de l'étalon injecté entre chaque série d'échantillons doit se situer à  $\pm 20\%$  de la valeur attendue pour les composés détectés dans les échantillons analysés dans cette série.

## 8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

### 8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES ACIDES GRAS ET RÉSINIQUES

Le rapport des temps de rétention obtenus pour chacun des deux premiers ions choisis par acides gras et résiniques doit être égal à  $1 \pm 5\%$  et le 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. Lorsqu'un échantillon est très chargé, les temps de rétention sont souvent déplacés. Normalement, en diluant cet échantillon, les temps de rétention se réajustent.

Le rapport des concentrations obtenues pour chacun des deux premiers ions choisis par acides gras et résiniques doit être égal à  $1 \pm 20\%$ .

### 8.2. CALCUL DES RÉSULTATS

Les acides gras et résiniques sont dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues pour l'analyse des solutions étalons. La réponse des différents acides gras et résiniques des solutions étalons est comparée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique. La section 7.4.1 décrit les acides gras et résiniques et leur étalon volumétrique correspondant.

Les résultats sont exprimés en µg/l d'acides gras et résiniques d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V \times 1000 \times F}{Q}$$

où

- C : concentration des acides gras et résiniques contenus dans l'échantillon (µg/l);
- A : concentration des acides gras et résiniques contenus dans l'extrait dosé (µg/ml);
- V : volume final (ml);
- Q : volume d'échantillon extrait (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

## 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

Coefficient de détermination	≥ 0,990
Blanc de méthode	≤ LQM
Étalons de recouvrement	50-140 %
Étalon de dérivation	70-130 %
Matériaux de référence	Chartes de contrôle (±2 σ pour AGR totaux)
Duplicata	±30 % (pour AGR totaux)

## 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](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](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf)]

HING-BIU LEE, THOMAS E. PEART AND JOHN M. CARRON, *Gas Chromatographic and Mass Spectrometric Determination of some Resin and Fatty Acids in Pulpmil Effluents as their Pentafluorobenzyl Ester Derivatives*, Journal of Chromatography 498, Elsevier Sciences Publisher B.V., 1990, 367-379.

ONTARIO MINISTRY OF ENVIRONMENT, *Method for Resin and Fatty Acids*, Laboratory Services Branch Trace Organic, 1989.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, *Test Methods for Evaluating Solid Waste - Physical/Chemical Methods - Method 8270, SW-846*, 1986.

KNAPP, DANIEL R., *Handbook of Analytical Derivatization Reactions*, Wiley Interscience, 1979.