

CCME

Le Conseil canadien
des ministres
de l'environnement

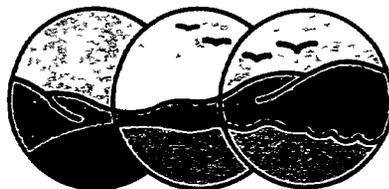
Canadian Council
of Ministers
of the Environment

Guide pour l'échantillonnage, l'analyse des échantillons et la gestion des données des lieux contaminés

Volume II : Sommaires des méthodes d'analyse

Rapport CCME EPC-NCS66F
Décembre 1993

Programme national
d'assainissement
des lieux contaminés



**Guide pour l'échantillonnage, l'analyse
des échantillons et la gestion des
données des lieux contaminés**

**Volume II : Sommaires des méthodes
d'analyse**

Rapport CCME EPC-NCS66F
Winnipeg (Manitoba)
Décembre 1993

Le Conseil canadien des ministres de l'environnement (CCME) est, au Canada, la principale tribune intergouvernementale qui fait des études et entreprend des mesures conjointes sur tout sujet d'intérêt environnemental qui préoccupe la planète ou qui est d'ordre national ou international. Les représentants des 13 gouvernements travaillent dans un partenariat voué à l'élaboration nationale de normes, de méthodes et de lois sur l'environnement qui sont compatibles partout au pays.

Tout commentaire sur ce document doit être adressé à la Division des lieux contaminés, Direction de la gestion des déchets dangereux, Environnement Canada, Ottawa (Ontario) K1A 0H3. Pour obtenir d'autres exemplaires de ce rapport, il faut contacter

Secrétariat du CCME
326 Broadway, Bureau 400
Winnipeg (Manitoba)
R3C 0S5

Téléphone (204) 948-2090
Télécopieur (204) 948-2125



Imprime sur du papier contenant des rebuts récupérés

Publié avec l'autorisation
du ministre de l'Environnement

CCME-EPC-NCS 66F

ISBN 0-919074-39-1

Table des matières

	Page
Résumé	ix
Abstract	x
Remerciements	xi
Sommaires des methodes d'analyse recommandees	1
Dosage de composes organiques volatils dans l'eau par entraînement et piégeage, et chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire avec detection, en serie, par photoionisation et conductivité electrolytique Methode 502 2 de l'EPA des E -U , revision 2 0, 1989	6
Dosage des pesticides organochlores et des produits commerciaux renfermant des polychlorobiphényles (BPC) dans l'eau, par microextraction et chromatographie en phase gazeuse Methode 505 de l'EPA des E -U , revision 2 0, 1989	15
Dosage de pesticides contenant de l'azote et du phosphore dans l'eau, par chromatographie en phase gazeuse avec detection specifique de l'azote et du phosphore Methode 507 de l'EPA des E -U , revision 2 0, 1989	20
Dosage d'acides chlores dans l'eau par chromatographie en phase gazeuse avec detection par capture d'electron Methode 515 1 de l'EPA des E -U , révision 4 0, 1989	26
Dosage de composes organiques entraînaibles dans l'eau, par CPG/SM sur colonne capillaire Methode 524 2 de l'EPA des E -U , revision 3 0, 1989	31
Dosage des <i>N</i> -methylcarbamoyloximes et des <i>N</i> -methylcarbamates dans l'eau par CLHP à injection directe d'eau et formation de derives à la sortie de la colonne Methode 531 1 de l'EPA des E -U , revision 3 0, 1989	38
Deuxieme methode de dosage par entraînement et piegeage en chromatographie en phase gazeuse Methode 6220C pour les composes insatures, aromatiques ou non	41
Dosage par extraction liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse/ spectrometrie de masse Methode 6410B pour les composés organiques dans les effluents municipaux et industriels	45
Dosage par extraction liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse Methode 6020B	51
Dosage des pesticides organochlores et des polychlorobiphényles (BPC) par chromatographie en phase gazeuse Methode 8080B de l'EPA des E -U , revision 2, novembre 1990	56

Table des matières (suite)

	Page
Dosage de composés organiques volatils par chromatographie en phase gazeuse/ spectrométrie de masse (CPG/SM) sur colonne garnie Méthode 8240B de l'EPA des E -U , revision 2, novembre 1990	61
Dosage de composés organiques volatils par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (CPG/SM) sur colonne capillaire Méthode 8260A de l'EPA des E -U , revision 1, novembre 1990	70
Dosage de composés organiques semi-volatils par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (CPG/SM) sur colonne capillaire Méthode 8270B de l'EPA des E -U , révision 2, novembre 1990	78
Dosage des polychlorodibenzo- <i>p</i> -dioxines (PCDD), des polychlorodibenzofuranes (PCDF) et des polychlorobiphényles (BPC) dans des échantillons prélevés lors de l'incinération de déchets renfermant des BPC	93
Méthode de référence pour le dosage des polychlorodibenzo- <i>p</i> -dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) dans les effluents d'usines de pâtes et papiers	102
Dosage des polychlorodibenzo- <i>p</i> -dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) par la méthode 8280 de l'EPA, revision 0, septembre 1986	109
Dosage des polychlorodibenzodioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) par chromatographie en phase gazeuse à haute résolution et spectrométrie de masse à haute résolution (CPGHR/SMHR) Méthode 8290 de l'EPA, novembre 1990	116
Fluorure (Potentiométrie, Electrode spécifique) Méthode 340,2 de l'EPA des E -U	124
Dosage direct de métaux à la flamme d'air-acétylène Méthode 3111B	126
Dosage direct de métaux à la flamme oxyde nitreux-acétylène Méthode 3111D	130
Dosage du mercure par spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide Méthode 3112B	134
Dosage des métaux par spectrométrie d'absorption atomique à atomisation électrothermique Méthode 3113B	137
Dosage de l'arsenic et du sélénium par production manuelle d'hydrures et spectrométrie d'absorption atomique Méthode 3114B	142
Dosage de métaux en plasma à couplage inductif (ICP) Méthode 3120B	145
Spectroscopie d'émission atomique en plasma à couplage inductif Méthode 6010 de l'EPA des E -U , revision 0, septembre 1986	150

Table des matières (suite)

	Page
Chrome hexavalent (colorimétrie) Méthode 7196 de l'EPA des É -U , révision 0, septembre 1986	155
Mercure dans les déchets liquides (technique de la vapeur froide) Méthode 7470A de l'EPA des É -U , révision 1, novembre 1990	157
Mercure dans les déchets solides ou semi-solides (technique de la vapeur froide) Méthode 7471A de l'EPA des E -U , révision 1, novembre 1990	160
Coefficient d'adsorption du sodium (SAR)	163
Etain (absorption atomique par aspiration directe) Méthode 7870 de l'EPA des E -U , révision 0, septembre 1986	164
Cyanure total et cyanure susceptible de chloration (méthode par colorimétrie, UV automatisée) Méthode 9012 de l'EPA des E -U , révision 0, septembre 1986	167
Mesure électrométrique du pH Méthode 9040A de l'EPA des É -U , révision 1, novembre 1990	170
Conductance spécifique Méthode 9050A de l'EPA des E -U , révision 1, novembre 1990	172
Annexe - Méthodes d'analyse inédites	175

Tableaux

	Page
1 Liste de tous les analytes, y compris des composés représentatifs, en fonction de la méthode applicable	2
2 Analytes auxquels s'applique la méthode 502.2 de l'EPA des É-U, révision 2.0 avec détection par conductivité électrolytique	9
3 Analytes auxquels s'applique la méthode 502.0 de l'EPA des É-U, révision 2.0, avec détection par photo-ionisation	12
4 Analytes auxquels s'applique la méthode 505 de l'EPA des É-U, révision 2.0	18
5 Analytes auxquels s'applique la méthode 507 de l'EPA des É-U, révision 2.0	24
6 Analytes auxquels s'applique la méthode 515.1 de l'EPA des É-U, révision 4	30
7 Analytes auxquels s'applique la méthode 524.2 de l'EPA des É-U, révision 3	35
8 Analytes auxquels s'applique la méthode 531.1 de l'EPA des É-U, révision 3	40
9 Analytes auxquels s'applique la méthode SM 6220C	44
10 Analytes auxquels s'applique la méthode SM 6410B	47
11 Critères d'efficacité de la méthode pour les composés extractibles en milieu acide	49
12 Étalons internes et substituts proposés	50
13 Analytes auxquels s'applique la méthode SM 6420B	55
14 Analytes auxquels s'applique la méthode 8080B de l'EPA des É-U, révision 2	60
15 Quantité d'extrait de méthanol nécessaire pour l'analyse de concentrations élevées dans des sols/sédiments selon la méthode 8240B de l'EPA	63
16 Analytes auxquels s'applique la méthode 8240B de l'EPA, révision 2	66
17 Facteurs multiplicatifs à utiliser pour trouver les limites de dosage estimatives de la méthode 8240B pour d'autres matrices que l'eau, les sols et les sédiments	69

Tableaux (suite)

	Page
18 Quantité d'extrait nécessaire pour l'analyse de concentrations élevées dans des sols/sédiments	72
19 Analytes auxquels s'applique la méthode 8260A de l'EPA révision 1	75
20 Composés servant au contrôle de l'étalonnage	80
21 Analytes auxquels s'applique la méthode 8270B de l'EPA	82
22 Analytes auxquels s'applique la méthode 1/RM/3 d'Environnement Canada	101
23 Analytes auxquels s'applique la méthode 1/RM/19 d'Environnement Canada	108
24 Analytes auxquels s'applique la méthode 8280 de l'EPA des E -U , révision 0	115
25 Analytes auxquels s'applique la méthode 8290 de l'EPA des É -U	120
26 Composition de la solution d'ajouts doses pour échantillons et de la solution étalon pour mesurer l'efficacité de la méthode 8290 ^a	121
27 Solutions d'étalonnage pour dosage à haute résolution par la méthode 8290	122
28 Analytes auxquels s'applique la méthode SM 3111B	129
29 Analytes auxquels s'applique la méthode SM 3111D	133
30 Analytes auxquels s'applique la méthode SM 3112B	135
31 Modificateurs de matrice possibles pour spectrométrie d'absorption atomique à atomisation électrothermique	140
32 Analytes auxquels s'applique la méthode SM 3113B	141
33 Analytes auxquels s'applique la méthode SM 3114B	144
34 Analytes auxquels s'applique la méthode SM 3120B	148
35 Analytes auxquels s'applique la méthode 6010 de l'EPA des É -U , révision 0	154
36 Données de CQ relatives au mercure obtenues par la technique manuelle de la vapeur froide	159
37 Données de CQ relatives au mercure obtenues par la méthode 7471A de l'EPA des E -U , révision 1	162

Tableaux (suite)

	Page
38 Précision et justesse en fonction du pH	171
39 Conductivité en fonction de la précision et de la justesse	174

Résumé

Le présent document fait partie d'une série de guides techniques préparés dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés du Conseil canadien des ministres de l'environnement. Cet ouvrage permettra d'harmoniser à l'échelle nationale l'échantillonnage, l'analyse des échantillons et la gestion des données. Ses deux principaux objectifs sont les suivants :

- constituer un guide pour l'échantillonnage et l'analyse de matrices environnementales complexes de manière à ce que les données obtenues soient représentatives et de qualité reconnue,
- choisir les meilleures méthodes parmi celles qui existent de manière à ce que les données analytiques fournies par les laboratoires participants soient plus cohérentes et comparables.

Dans tout le document, on insiste sur l'importance de l'assurance de la qualité (AQ) et du contrôle de la qualité (CQ). Par ailleurs, on insiste sur l'interdépendance des objectifs de l'échantillonnage, de l'analyse des échantillons et de la gestion des données en ce qui a trait à la planification et à l'exécution des tâches dans chacun de ces trois domaines. Le document porte particulièrement sur les substances mentionnées dans les Critères provisoires canadiens de qualité environnementale pour les lieux contaminés qui ont été publiés en septembre 1991.

Dans le Volume I, Rapport principal le Chapitre 1 présente le sujet de manière générale. Le Chapitre 2 est consacré aux principes et aux problèmes relatifs au prélèvement d'échantillons représentatifs à partir de quatre matrices, en l'occurrence des sols, des sédiments, des eaux superficielles et des eaux souterraines. Les thèmes traités sont entre autres les

suivants problèmes particuliers liés à chaque matrice, considérations relatives à l'obtention d'échantillons représentatifs, sélection des points de prélèvement et de l'équipement et conservation des échantillons après le prélèvement.

Le Chapitre 3 expose brièvement les critères qui sont importants dans le choix de méthodes d'analyse appropriées. Dans le Chapitre 4, on décrit les critères de sélection des méthodes d'analyse. Le Chapitre 5 porte sur la gestion des données. On y traite entre autres de la présentation des données et de la documentation, de la garde et du transfert des données, de la validation des données, de l'intégralité des données, de leur compatibilité, de leur révision, de leur vérification, de leur traitement et de leur transmission. Une dernière section porte sur les données fournies par les laboratoires et sur la présentation des données dans les rapports finaux.

Un glossaire des termes scientifiques employés est inclus en annexe à la fin du manuel.

Dans le Volume II, on présente les sommaires des méthodes applicables aux substances spécifiées, de manière à fournir toute l'information nécessaire pour choisir une méthode de préférence à une autre et pour connaître les principaux appareils d'analyse requis. Un sommaire de la méthode comprend la préparation des échantillons, les interférences potentielles, les exigences relatives au contrôle de la qualité, des remarques sur l'utilisation et, le cas échéant, des comparaisons avec d'autres méthodes. On recommande toutefois aux utilisateurs de consulter les références originales pour plus de détails. Une liste des méthodes d'analyse inédites qui sont utilisées par divers laboratoires fédéraux, provinciaux et commerciaux se trouve dans un annexe. Le Volume II existe sous forme imprimée ou sur disquette.

Abstract

This manual is one of a series of technical support documents being prepared under the National Contaminated Sites Remediation Program of the Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME). Use of this manual will provide a consistent approach to sampling, analysis, and data management for contaminated sites on a national basis. The primary objectives of this manual are

- to provide guidance for sampling and analyzing complex environmental matrices, such that the data obtained will be representative and of known quality
- to reduce selection of the many available methods in use to a few of the best so that future analytical data from multiple participating laboratories will be consistent and comparable

The manual stresses the significance of quality assurance (QA)/quality control (QC) and planning, and emphasizes the interdependence of sampling, analysis, and data management objectives in the planning and execution of tasks within each of these three areas. It focuses on the specific analytes identified in the CCME's Interim Environmental Quality Criteria for Contaminated Sites, which was published in September 1991.

In Volume I, Main Report, Chapter 1 introduces the subject matter covered in this manual. Chapter 2 is devoted to the principles and problems involved with obtaining representative samples from the four matrices: soils, sediments, surface waters, and groundwater. Topics include problems unique to each matrix and considerations in obtaining representative

samples, selecting sampling locations and equipment, and preserving samples after they have been collected.

Chapter 3 provides a brief discussion of the criteria that are important in selecting appropriate analytical methods. Chapter 4 describes the criteria for selecting analytical methods. Chapter 5 discusses data management, including such topics as data recording and documentation, data custody and transfer, and data validation, completeness, comparability, compatibility, review, verification, handling, and transmission. A final section addresses data reporting by laboratories and data presentation in final reports.

A glossary of scientific terms used is included at the end.

Volume II, Analytical Method Summaries, provides method summaries for the analytes in a consistent format that identifies all the information needed to decide whether to use that method in preference to another, and if so, what major analytical instrumentation would be required. A method summary includes sample preparation, potential interferences, QC requirements, comments on use, and, where applicable, comparison with other methods. For detailed information, however, users are advised to look up the original references. A list of unpublished analytical methods that are used by various federal, provincial, and commercial laboratories is provided in an appendix. Volume II is available in hard copy format or on a computer diskette.

Remerciements

Ce guide a été préparé sous contrat par Radian Canada Inc et Lawrence H Keith a dirigé le groupe de travail. Parmi les collaborateurs qui ont participé à la profonde révision de ce document, tout au long de sa préparation, nous mentionnons les membres du Comité consultatif du CCME sur les lieux contaminés, le personnel scientifique choisi d'Environnement Canada, et un certain nombre de laboratoires du secteur privé. Nous remercions beaucoup toutes les personnes qui ont mis leur expertise au service de ce document, auquel ils ont consacré leur temps précieux pour en réviser les textes. Nous sommes particulièrement reconnaissants à nos deux collaborateurs d'Environnement Canada notre conseiller scientifique Anar S Baweja et notre conseiller général T W Foote.

Guide pour l'échantillonnage, l'analyse des échantillons et la gestion des données des lieux contaminés

Volume II: Sommaires des méthodes d'analyse

Sommaires des méthodes d'analyse recommandées

Plusieurs méthodes s'appliquent habituellement à l'analyse de la plupart des analytes ayant un intérêt dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés (tableau 1). Les critères de sélection des méthodes recommandées et les types d'analytes auxquels ces méthodes s'appliquent ont fait l'objet d'un examen au chapitre 4 du Volume I. Les sommaires de ces méthodes sont présentés dans le présent volume.

Le sommaire de chaque méthode se divise ainsi :

Titre - Titre complet de la méthode

Bibliographie - Liste des références

Applicabilité de la méthode - Brève description des matrices acceptables. Particulièrement important pour la recherche sur disquette des méthodes applicables en fonction des matrices visées.

Préparation des échantillons - Description de la préparation que doit subir un échantillon avant son analyse. Comprend des indications sur la nécessité d'une extraction, concentration, digestion, etc.

Analyse instrumentale - Description de l'ensemble du procédé d'analyse, y compris toute exigence spéciale de la méthode.

Instruments requis - Tout instrument essentiel, y compris colonnes de chromatographie spéciales et appareils de laboratoire particuliers.

Tableau 1. Liste de tous les analytes, y compris des composés représentatifs, en fonction de la méthode applicable

Méthode	Applicable aux analytes suivants
Méthode 502 0 de l'EPA des É-U, rév 0	Benzène, tétrachlorure de carbone, chlorobenzène, chloroforme, 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, 1,1-dichloroéthane, 1,2-dichloroéthane, 1,1-dichloroéthène, <i>cis</i> -1,2-dichloroéthène, <i>trans</i> -1,2-dichloroéthène, 1,2-dichloropropane, <i>cis</i> -1,3-dichloropropène, <i>trans</i> -1,3-dichloropropène, éthylbenzène, chlorure de méthylène, naphthalène, styrène, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, tétrachloroéthène, toluène, 1,2,3-trichlorobenzène, 1,2,4-trichlorobenzène, 1,1,1-trichloroéthane, 1,1,2-trichloroéthane, trichloroéthène, <i>o</i> -xylène, <i>m</i> -xylène, <i>p</i> -xylène
Méthode 505 de l'EPA des É-U, rév 0	Aldrine, chlordane, dieldrine, endrine, heptachlore, heptachlore-époxyde, hexachlorobenzène, lindane, méthoxychlore, arochlore 1242, arochlore 1248, arochlore 1254, arochlore 1260
Méthode 507 de l'EPA des É-U, rév 2	Diazinon
Méthode 515 1 de l'EPA des É-U, rév 4	2,4-D, pentachlorophénol
Méthode 524 2 de l'EPA des É-U, rév 3	Benzène, tétrachlorure de carbone, chlorobenzène, chloroforme, 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, 1,1-dichloroéthane, 1,2-dichloroéthane, 1,1-dichloroéthène, <i>cis</i> -1,2-dichloroéthène, <i>trans</i> -1,2-dichloroéthène, 1,2-dichloropropane, <i>cis</i> -1,3-dichloropropène, <i>trans</i> -1,3-dichloropropène, éthylbenzène, chlorure de méthylène, naphthalène, styrène, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, tétrachloroéthène, toluène, 1,2,3-trichlorobenzène, 1,2,4-trichlorobenzène, 1,1,1-trichloroéthane, 1,1,2-trichloroéthane, trichloroéthène, <i>o</i> -xylène, <i>m</i> -xylène, <i>p</i> -xylène
Méthode 531 1 de l'EPA des É-U, rév 3	Carbaryl, carbofuran
Méthode SM 6220C	Benzène, chlorobenzène, 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, éthylbenzène, styrène, tétrachloroéthène, toluène, 1,2,3-trichlorobenzène, 1,2,4-trichlorobenzène, trichloroéthène, <i>m</i> -xylène, <i>o</i> -xylène, <i>p</i> -xylène
Méthode SM 6410B	Benzo(a)anthracène, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, phtalate de bis(2-éthylhexyle), phtalate de butyle et de benzyle, chlordane, 4,4'-DDT, dibenzo(a,h)anthracène, 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, dieldrine, phtalate de diéthyle, phtalate de diméthyle, phtalate de di- <i>n</i> -octyle, heptachlore, heptachlore-époxyde, hexachlorobenzène, indéno(1,2,3- <i>cd</i>)pyrène, naphthalène, arochlore 1242, arochlore 1248, arochlore 1254, arochlore 1260, pyrène, 1,2,4-trichlorobenzène
Méthode SM 6420B	2-chlorophénol, 2,4-dichlorophénol, 2,4-diméthylphénol, 2,4-dinitrophénol, 2-méthyl-4,6-dinitrophénol, pentachlorophénol, phénol, 2,4,6-trichlorophénol

Tableau 1 (suite)

Méthode	Applicable aux analytes suivants
Méthode 8080B de l'EPA des É-U, rév 2	Aldrine, γ -BHC (lindane), chlordane (technique), 4,4'-DDT, dieldrine, endrine, heptachlore, heptachlore-époxyde, arochlore 1242, arochlore 1248, arochlore 1254, arochlore 1260
Méthode 8240B de l'EPA des É-U, rév 2	Benzène, tétrachlorure de carbone, chlorobenzène, chloroforme, 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, 1,1-dichloroéthane, 1,2-dichloroéthane, 1,1-dichloroéthène, <i>trans</i> -1,2-dichloroéthène, 1,2-dichloropropane, <i>cis</i> -1,3-dichloropropène, <i>trans</i> -1,3-dichloropropène, ethylbenzène, styrène, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, tétrachloroéthène, toluène, 1,1,1-trichloroéthane, 1,1,2-trichloroéthane, trichloroéthène
Méthode 8260A de l'EPA des É-U, rév 1	Benzène, tétrachlorure de carbone, chlorobenzène, chloroforme, 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, 1,1-dichloroéthane, 1,2-dichloroéthane, 1,1-dichloroéthène, <i>cis</i> -1,2-chloroéthène, <i>trans</i> -1,2-dichloroéthène, 1,2-dichloropropane, éthylbenzène, chlorure de méthylène, naphthalène, styrène, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, tétrachloroéthane, toluène, 1,2,3-trichlorobenzène, 1,2,4-trichlorobenzène, 1,1,1-trichloroéthane, 1,1,2-trichloroéthane, trichloroéthène, <i>o</i> -xylène, <i>m</i> -xylène, <i>p</i> -xylène
Méthode 8270B de l'EPA des É-U, rév 2	Arochlore 1242, arochlore 1248, arochlore 1254, arochlore 1260, benzo(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, γ -BHC (lindane), phtalate de bis(2-éthylhexyle), phtalate de butyle et de benzyle, carbaryl, carbofuran, 2-chlorophenol, 4,4'-DDT, dibenzo(a,h)anthracène, phtalate de di-n-butyle, 1,2-dichlorobenzène, 1,3-dichlorobenzène, 1,4-dichlorobenzène, 2,4-dichlorophénol, 2,6-dichlorophénol, phtalate de diéthyle, 2,4-diméthylphénol, phtalate de diméthyle, 4,6-dinitro-2-méthylphénol, 2,4-dinitrophénol, phtalate de di-n-octyle, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène, indéno(1,2,3-cd)pyrène, méthoxychlore, naphthalène, parathion, pentachlorobenzène, pentachlorophénol, phénanthrène, phénol, pyrène, 1,2,4,5-tétrachlorobenzène, 2,3,4,6-tétrachlorophénol, 1,2,4-trichlorobenzène, 2,4,5-trichlorophénol, 2,4,6-trichlorophénol
Méthode Environnement Canada 1/RM/3	2,3,7,8-T ₄ CDD, 2,3,7,8-T ₄ CDF, 1,2,3,7,8-P ₅ CDD, 1,2,3,7,8-P ₅ CDF, 2,3,4,7,8-P ₅ CDF, 1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD, 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD, 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD, 1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF, 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF, 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF, 2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF, 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD, 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF, 1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF, OCDD, OCDF
Méthode Environnement Canada 1/RM/3	2,3,7,8-T ₄ CDD, 2,3,7,8-T ₄ CDF, 1,2,3,7,8-P ₅ CDD, 1,2,3,7,8-P ₅ CDF, 2,3,4,7,8-P ₅ CDF, 1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD, 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD, 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD, 1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF, 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF, 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF, 2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF, 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD, 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF, 1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF, OCDD, OCDF
Méthode 8280 de l'EPA des É-U, rév 0	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD, 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD, 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD, OCDD, 2,3,7,8-TCDF, 2,3,7,8-TCDD, 1,2,3,7,8-P ₅ CDF, 1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF, 1,2,3,7,8-P ₅ CDD, 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF, OCDF

Tableau 1 (suite)

Méthode	Applicable aux analytes suivants
Méthode 8290 de l'EPA des É-U, rév 0	2,3,7,8-T ₄ CDD, 1,2,3,7,8-P ₅ CDD, 1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD, 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD, 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD, 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD, OCDD, 2,3,7,8-T ₄ CDF, 1,2,3,7,8-P ₅ CDF, 2,3,4,7,8-P ₅ CDF, 1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF, 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF, 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF, 2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF, 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF, 1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF, OCDF
Méthode 340 2 de l'EPA des É-U	Fluorures
SM 3111B	Antimoine, cadmium, chrome (total), cobalt, cuivre, plomb, nickel, argent, thallium, étain, zinc
SM 3111D	Baryum, béryllium, molybdène, vanadium
Méthode SM 3112B	Mercure
SM 3113B	Antimoine, arsenic, baryum, béryllium, cadmium, chrome (total), cobalt, cuivre, plomb, molybdène, nickel, sélénium, argent, étain
SM 3114B	Arsenic, sélénium
SM 3120B	Antimoine, arsenic, baryum, béryllium, bore, cadmium, chrome (total), cobalt, cuivre, plomb, molybdène, nickel, sélénium, argent, thallium, vanadium, zinc
Méthode 6010 de l'EPA des É-U, rév 0	Antimoine, arsenic, baryum, béryllium, bore, cadmium, chrome (total), cobalt, cuivre, plomb, molybdène, nickel, sélénium, argent, thallium, vanadium, zinc
Méthode 7196 de l'EPA des É-U, rév 0	Chrome hexavalent
Méthode 7470A de l'EPA des É-U, rév 1	Mercure dans les déchets liquides (technique des vapeurs froides, manuelle)
Méthode 7471A de l'EPA des É-U, rév 1	Mercure dans les déchets solides ou semi-solides (technique des vapeurs froides, manuelle)
SAR	Coefficient d'adsorption du sodium
Méthode 7870 de l'EPA des É-U, rév 0	Étain
Méthode 9012 de l'EPA des É-U, rév 0	Cyanure total et cyanure susceptible de chloration (qui inclut le cyanure libre)
Méthode 9040A de l'EPA des É-U, rév 1	pH
Méthode 9050A de l'EPA des É-U, rév 1	Conductivité

Perturbations - Liste des sources connues de perturbation Perturbations causées par des sources communes de contamination aussi bien que par d'autres analytes susceptibles de se retrouver dans l'échantillon Section spécialement importante pour la recherche de mots-clés dans la version sur disquette de ces sommaires elle permet, en effet, de trouver les méthodes sensibles aux perturbations présentes ou susceptibles de l'être, de les éviter et d'en choisir d'autres

Contrôle de la qualité requis - Les exigences de CQ varient fortement d'une méthode à l'autre et il arrive souvent qu'il soit nécessaire de faire appel, entre autres, à des étalons internes très spécifiques, à des courbes d'étalonnage, à des blancs et à des analyses répétées pour que les données obtenues soient fiables On retrouve ces exigences dans la présente section des sommaires

Comparaison avec d'autres méthodes - Comme de multiples méthodes peuvent souvent s'appliquer à un analyte donné, une comparaison rapide de leurs avantages et de leurs inconvénients permet de choisir une méthode plutôt qu'une autre Lorsque ces comparaisons sont justifiées, elles sont faites dans la présente section

Analytes auxquels la méthode s'applique - Bien des méthodes s'appliquent à de multiples analytes, qui ne sont cependant pas tous visés par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés Tous les analytes auxquels les méthodes résumées s'appliquent sont listés dans un tableau, le nom de ceux visés par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés y est suivi d'un astérisque

Commentaires sur l'utilisation de la méthode - Cette dernière section traite des problèmes spéciaux et elle comporte des notes, des exigences et des commentaires sur l'utilité ou l'efficacité de la méthode qui ne sont pas fournis ailleurs

Titre

Dosage de composés organiques volatils dans l'eau par entraînement et piégeage, et chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire avec détection, en série, par photoionisation et conductivité électrolytique Méthode 502.2 de l'EPA des É-U, révision 2.0, 1989

Bibliographie

Methods for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water (EPA/600/4-88/039) U.S. EPA Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, Ohio, 45268, É-U

Applicabilité de la méthode

Eau potable et eaux de source brutes. Ces dernières devraient inclure la plupart des eaux de surface et des eaux souterraines.

Préparation des échantillons

Enlever le piston de deux seringues de 5 mL et fixer un robinet fermé à la seringue. Chauffer l'échantillon à la température ambiante, ouvrir la bouteille à échantillon et verser soigneusement ce dernier dans le réservoir d'une des seringues, en la remplissant jusqu'à la faire déborder presque. Remettre le piston dans la seringue, renverser celle-ci et comprimer l'échantillon. Ouvrir le robinet et laisser sortir l'air qui reste dans la seringue en réglant le volume d'échantillon à 5,0 mL. Par le robinet, ajouter 10 µL d'étalon interne à l'échantillon et refermer le robinet. Remplir la deuxième seringue de la même façon, à partir de la même bouteille. Conserver cette deuxième seringue en réserve pour procéder, au besoin, à une seconde analyse.

Analyse instrumentale

Faire buller un gaz inerte (hélium ou azote de qualité zéro) dans 25 mL ou 5 mL d'échantillon (selon la concentration prévue de l'analyte) et piéger les composantes entraînées dans un tube de sorbant. Une fois l'entraînement terminé, chauffer le tube de sorbant et y faire circuler de l'hélium à contre-courant de façon à désorber la portion d'échantillon piégée et à l'injecter dans une colonne capillaire de CPG. Une programmation de montée de température permet de séparer les analytes visés par la méthode, qui sont ensuite détectés en série par photoionisation (DPI) et conductivité électrolytique (DCEH). La DPI est spécifique des composés aromatiques et la DCEH, des composés halogénés.

Instruments requis

Chromatographe à phase gazeuse - Colonne n° 1 : colonne capillaire de grand diamètre intérieur VOCOL, colonne n° 2 : colonne capillaire de très grand diamètre intérieur RTX-502.2, colonne n° 3 : colonne capillaire de très grand diamètre intérieur DB-62

Nécessite le montage en série d'un détecteur à photoionisation à haute température (DPI) muni d'une lampe d'une puissance nominale de 10,0 eV et d'un détecteur à conductivité électrolytique (DCEH) Sont aussi requis un dispositif d'entraînement de 5 mL, entièrement en verre, un piège sorbant et un appareil de désorption thermique relié au CPG

Perturbations

La présence d'impuretés dans le gaz d'entraînement et la sortie de composés organiques sortant de la conduite en aval du piège sont responsables de bon nombre des problèmes de contamination Il faut s'assurer, au moyen de blancs de réactifs de laboratoire, que le système est exempt de contamination aux conditions d'analyse Il faut éviter de se servir de revêtements et de scellants pour filets qui ne sont pas en plastique ou de régulateurs de débit comportant des composantes en caoutchouc dans le dispositif d'entraînement

Les perturbations entraînées ou coextraites de l'échantillon varient considérablement d'une source à l'autre selon l'échantillon ou l'extrait faisant l'objet de l'essai L'analyse de blancs de réactifs de laboratoire (blancs de méthode) dans les mêmes conditions que les échantillons peut permettre d'identifier ces perturbations Chaque fois que des échantillons à teneur élevée et à teneur faible sont analysés consécutivement, il peut y avoir contamination croisée Après chaque analyse d'un échantillon anormalement concentré, faire ensuite l'analyse de blancs de méthode pour s'assurer que ce genre de contamination n'a pas eu lieu Il se peut qu'il soit nécessaire de soumettre le système d'entraînement et de piégeage à un chauffage au four et à un nettoyage poussés après l'analyse d'un échantillon à teneur élevée On reconditionne les pièges contenant des mélanges de gel de silice et de charbon de noix de coco pour réduire le plus possible la libération d'eau résiduelle provenant des analyses précédentes

Les échantillons peuvent être contaminés pendant l'expédition et le stockage par diffusion, à travers le septum, de composés organiques volatils (en particulier le chlorure de méthylène et les fluorocarbones) dans l'échantillon Pour vérifier l'absence de ce genre de contamination, on se sert d'un blanc de terrain, préparé avec de l'eau de qualité réactif, en le soumettant aux techniques d'échantillonnage et de manutention Les laboratoires ou les composés volatils sont analysés et les entrepôts réfrigérés ou ils sont stockés doivent être absolument exempts de solvants

Contrôle de la qualité requis

Pour une première démonstration de la justesse et de la précision des dosages, faire l'analyse de 4 à 7 blancs de laboratoire enrichis d'analytes à raison de 0,1-5 µg/L Prelever tous les échantillons en double Doser des analytes substitués (analogues des analytes d'intérêt), dont la concentration dans chaque échantillon est connue, en se servant de la même méthode d'étalonnage interne Avec chaque série d'échantillons, il faut analyser en double des blancs d'expédition préparés sur le terrain avec de l'eau de qualité réactif Avec chaque lot d'échantillons traités consécutivement au cours d'un même poste de travail, on doit analyser des blancs de réactifs de laboratoire (blancs de méthode) ainsi qu'un seul blanc de laboratoire enrichi de chacun des analytes d'intérêt Il est nécessaire d'établir une courbe d'étalonnage à 3 ou à 5 points selon la plage visée

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode de CPG sur colonne capillaire fournit une excellente résolution de 60 composés organiques volatils. La détection des analytes en série par DPI et DCEH permet une bonne sensibilité, mais elle n'est pas aussi spécifique que la spectrométrie de masse. La technique de l'entraînement et du piégeage des analytes ne nécessite que peu de préparation des échantillons et elle est applicable à la plupart des matrices aqueuses.

Par rapport à des méthodes de CPG faisant appel à des détecteurs plus spécifiques (comme les méthodes 524.2 et 8240 de l'EPA où le détecteur est un spectromètre de masse), cette méthode a l'inconvénient de fournir davantage de résultats faussement positifs du fait même de sa moins grande sélectivité. Par contre, elle a l'avantage de demander moins d'investissements en instruments, donc de coûter moins cher que les méthodes avec couplage CPG/SM.

La méthode 502.2 a aussi l'inconvénient, par rapport à la méthode 8020 de l'EPA, de ne s'appliquer qu'aux matrices aqueuses relativement propres, alors que l'autre peut aussi servir à l'analyse de matrices de sols et de sédiments. Par contre, la méthode 8020 de l'EPA, qui a le désavantage de ne faire appel qu'à la détection par photoionisation, ne permet de déceler que les composés halogénés et elle a une tendance plus prononcée à subir des perturbations et à donner des identifications faussement positives, vu l'absence d'un deuxième détecteur en série.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustrent les tableaux 2 et 3, la méthode 502.2 s'applique à 60 composés organiques volatils, dont l'ensemble des hydrocarbures aromatiques monocycliques, le naphthalène et 17 des hydrocarbures chlorés qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La limite de détection de la méthode (LDM) varie, en fonction du composé, de l'instrument et de la matrice, de 0,01 à 3,0 µg/L environ. La plage de concentration à laquelle cette méthode s'applique varie, elle aussi en fonction du composé, de l'instrument et de la matrice, de 0,02 à 200 µg/L environ. Les analytes qui ne sont pas entraînés efficacement ne sont pas décelés si leur concentration dans l'eau est faible, par contre, ils sont dosés avec une justesse et une précision acceptables quand leur concentration est suffisante.

Il se peut que deux des trois isomères du xylène ne soient pas séparés sur la colonne capillaire, le cas échéant, il faut signaler qu'il s'agit d'une paire d'isomères. Les identifications provisoires sont confirmées par l'analyse d'étalons dans les conditions mêmes d'échantillonnage et comparaison des temps de rétention correspondants en CPG. Une confirmation supplémentaire peut être obtenue en comparant la réponse relative des deux détecteurs. Le dosage de chaque composante identifiée est réalisé en faisant le rapport des réponses du détecteur pour ce composé et un étalon interne. On recommande une confirmation absolue par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (CPG/SM) conformément à la méthode 524.2.

**Tableau 2. Analytes auxquels s'applique la méthode 502.2 de l'EPA des É.-U.,
révision 2.0, avec détection par conductivité électrolytique**

Analyte	N° CAS	Plage ^a (µg/L)	Limite détection méthode ^b (µg/L)	Justesse moyenne ^c [prop récup. (%), moyenne]	Précision ^c [écart-type rel (%)]
Benzene*	71-43-2	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
Bromobenzène	108-86-1	0,02-200	0,03	97	2,7
Bromochlorométhane	74-97-5	0,02-200	0,01	96	3,0
Bromodichlorométhane	75-27-4	0,02-200	0,02	97	2,9
Bromoforme	75-25-2	0,02-200	1,6	106	5,2
Bromométhane	74-83-9	0,02-200	1,1	97	3,8
n-Butylbenzène	104-51-8	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
sec-Butylbenzène	135-98-8	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
tert-Butylbenzène	98-06-6	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
Tétrachlorure de carbone*	56-23-5	0,02-200	0,01	92	3,6
Chlorobenzène*	108-90-7	0,02-200	0,01	103	3,6
Chloroéthane	75-00-3	0,02-200	0,1	96	3,9
Chloroforme*	67-66-3	0,02-200	0,02	98	2,5
Chlorométhane	74-87-3	0,02-200	0,03	96	9,2
2-Chlorotoluène	95-49-8	0,02-200	0,01	97	2,7
4-Chlorotoluène	106-43-4	0,02-200	0,01	97	3,2
Dibromochlorométhane	124-48-1	0,02-200	0,3	102	3,3
1,2-Dibromo-3-chloropropane	96-12-8	0,02-200	3,0	86	11,3
1,2-Dibromoéthane	106-93-4	0,02-200	0,8	97	2,8
Dibromométhane	74-95-3	0,02-200	2,2	109	6,7
1,2-Dichlorobenzène*	95-50-1	0,02-200	0,02	100	1,5
1,3-Dichlorobenzène*	541-73-1	0,02-200	0,02	106	4,0
1,4-Dichlorobenzène*	106-46-7	0,2-20	0,01	98	2,3
Dichlorodifluorométhane	75-71-8	0,02-200	0,05	89	6,6
1,1-Dichloroéthane*	75-34-3	0,02-200	0,07	100	5,7
1,2-Dichloroéthane*	107-06-2	0,02-200	0,03	100	3,8

Tableau 2 (suite)

Analyte	N° CAS	Plage ^a (µg/L)	Limite détection méthode ^b (µg/L)	Justesse moyenne ^c [prop récup. (%), moyenne]	Précision ^c [écart-type rel (%)]
1,1-Dichloroéthène*	75-35-4	0,02-200	0,07	103	2,8
<i>cis</i> -1,2-Dichloroéthène*	156-59-4	0,02-200	0,01	105	3,3
<i>trans</i> -1,2-Dichloroéthène*	156-60-5	0,02-200	0,06	99	3,7
1,2-Dichloropropane*	78-87-5	0,02-200	0,01	103	3,7
1,3-Dichloropropane	142-28-9	0,02-200	0,03	100	3,4
2,2-Dichloropropane	590-20-7	0,02-200	0,05	105	3,4
1,1-Dichloropropène	563-58-6	0,02-200	0,02	103	3,3
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropène*	10061-01-5	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropène*	10061-02-6	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Éthylbenzène*	100-41-4	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
Hexachlorobutadiène	87-68-3	0,02-200	0,02	98	8,3
Isopropylbenzène	98-82-8	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
4-Isopropyltoluène	99-87-6	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
Chlorure de méthylène*	75-09-2	0,02-200	0,02	97	2,9
Naphtalène*	91-20-3	0,02-2000	Non listée	Non listée	Non listée
<i>n</i> -Propylbenzène	103-65-1	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
Styrène*	100-42-5	0,02-2000	Non listée	Non listée	Non listée
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	630-20-6	0,02-200	0,01	99	2,3
1,1,2,2-Tétrachloroéthane*	79-34-5	0,02-200	0,01	99	6,8
Tétrachloroéthène*	127-18-4	0,02-200	0,04	97	2,5
Toluène*	108-88-3	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
1,2,3-Trichlorobenzène*	87-61-6	0,02-200	0,03	98	3,1
1,2,4-Trichlorobenzène*	120-82-1	0,02-200	0,03	102	2,1
1,1,1-Trichloroéthane*	71-55-6	0,02-200	0,03	104	3,3
1,1,2-Trichloroéthane*	79-00-5	0,02-200	ND	109	5,6
Trichloroéthène*	79-01-6	0,02-200	0,01	96	3,6
Trichlorofluorométhane	75-69-4	0,02-200	0,03	96	3,5

Tableau 2 (suite)

Analyte	N° CAS	Plage ^a (µg/L)	Limite détection méthode ^b (µg/L)	Justesse moyenne ^c [prop. récup. (%), moyenne]	Précision ^c [écart-type rel (%)]
1,2,3-Trichloropropane	96-18-4	0,02-200	0,4	99	2,3
1,2,4-Triméthylbenzene	95-63-6	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
1,3,5-Triméthylbenzene	108-67-8	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
Chlorure de vinyle	75-01-4	0,02-200	0,04	95	5,9
<i>o</i> -Xylène*	95-47-6	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
<i>m</i> -Xylène*	108-38-3	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
<i>p</i> -Xylène*	106-42-3	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée

* Analytes ciblés par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

^a La plage de concentration ou cette méthode s'applique varie en fonction du composé, de l'instrument et de la matrice. Elle irait de 0,02 à 200 µg/L, mais il faut être prudent vu l'absence de renseignements spécifiques.

^b Les limites de détection signalées pour cette méthode varient en fonction du composé, de l'instrument et de la matrice. Les valeurs mentionnées ont été calculées à partir des résultats obtenus en injectant des solutions d'eau de qualité réactif enrichies de ces composés à raison de 10 µg/L dans un CPG muni d'une colonne capillaire VOLCOL wide-bore de grand diamètre intérieur de 60 m x 0,75 mm revêtue d'une pellicule d'une épaisseur de 1,5 µm, et en se servant d'hélium comme gaz vecteur.

^c Les proportions récupérées et les écarts-types ont été déterminés au moyen de sept échantillons d'eau de qualité réactif enrichis de chaque composé à raison de 10 µg/L. Pour calculer les proportions récupérées on s'est servi de 2-bromo-1-chloropropane comme étalon interne.

**Tableau 3. Analytes auxquels s'applique la méthode 502.0 de l'EPA des É.-U.,
révision 2.0, avec détection par photo-ionisation**

Analyte	N° CAS	Plage ^a (µg/L)	Limite détection méthode ^b (µg/L)	Just moy ^c [prop récup (%), moyenne]	Précision ^c [écart-type rel (%)]
Benzene*	71 43-2	0,02-200	0 01	99	1,2
Bromobenzene	108 86-1	0 02-200	0 01	99	1,7
Bromochloromethane	74-97 5	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
Bromodichlorométhane	75-27 4	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
Bromoforme	75-25 2	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
Bromomethane	74-83-9	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
n-Butylbenzene	104-51-8	0 02-200	0 02	100	4,4
sec-Butylbenzene	135 98-8	0 02-200	0 02	97	2,7
tert-Butylbenzene	98 06 6	0 02-200	0 06	98	2 3
Tetrachlorure de carbone*	56-23-5	0,02-200	Non listee	Non listee	Non listee
Chlorobenzene*	108-90 7	0,02-200	0,01	100	1 0
Chloroethane	75-00 3	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
Chloroforme*	67-66-3	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
Chloromethane	74 87-3	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
2-Chlorotoluene	95-49-8	0 02-200	ND	ND	ND
4-Chlorotoluene	106-43-4	0 02-200	0 02	101	1,0
Dibromochloromethane	124-48 1	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
1 2-Dibromo-3 chloropropane	96-12 8	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
1,2 Dibromoethane	106-93 4	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
Dibromomethane	74-95-3	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
1,2 Dichlorobenzene*	95 50-1	0 02-200	0 05	102	2 1
1 3 Dichlorobenzene*	541-73-1	0 02-200	0,02	104	1,6
1 4-Dichlorobenzene*	106-46-7	0 2 20	0 01	103	2 1
Dichlorodifluorométhane	75 71 8	0,02-200	Non listee	Non listee	Non listee
1 1-Dichloroethane*	75-34 3	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
1 2-Dichloroethane*	107-06 2	0 02-200	Non listee	Non listee	Non listee
1 1 Dichloroethene*	75-35 4	0 02-200	ND	100	2 4
cis 1,2-Dichloroethene*	156-59 4	0 02-200	0 02	ND	ND

Tableau 3 (suite)

Analyte	N° CAS	Plage ^a (µg/L)	Limite détection méthode ^b (µg/L)	Just moy ^c [prop. récup (%), moyenne]	Précision ^c [écart-type rel (%)]
<i>trans</i> -1,2 Dichloroethene*	156-60-5	0,02-200	0,05	93	4,0
1,2 Dichloropropane*	78-87-5	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
1,3 Dichloropropane	142-28-9	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
2,2 Dichloropropane	590-20-7	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
1,1-Dichloropropene	563-58-6	0,02-200	0,02	103	3,5
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropene*	10061-01-5	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropene*	10061-02-6	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Éthylbenzène*	100-41-4	0,02-200	0,01	101	1,4
Hexachlorobutadiène	87-68-3	0,02-200	0,06	99	9,5
Isopropylbenzène	98-82-8	0,02-200	0,05	98	0,9
4 Isopropyltoluène	99-87-6	0,02-200	0,01	98	2,4
Chlorure de méthylène*	75-09-2	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
Naphtalène*	91-20-3	0,02-2000	0,06	102	6,2
n-Propylbenzène	103-65-1	0,02-200	0,01	103	2,0
Styrène*	100-42-5	0,02-2000	0,01	104	1,3
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	630-20-6	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
1,1,2,2-Tétrachloroéthane*	79-34-5	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
Tétrachloroéthane*	127-18-4	0,02-200	0,05	101	1,8
Toluène*	108-88-3	0,02-200	0,01	99	0,8
1,2,3-Trichlorobenzène*	87-61-6	0,02-200	ND	106	1,8
1,2,4-Trichlorobenzène*	120-82-1	0,02-200	0,02	104	2,2
1,1,1-Trichloroéthane*	71-55-6	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
1,1,2-Trichloroéthane*	79-00-5	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
Trichloroéthène*	79-01-6	0,02-200	0,02	100	0,78
Trichlorofluorométhane	75-69-4	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
1,2,3-Trichloropropane	96-18-4	0,02-200	Non listée	Non listée	Non listée
1,2,4-Triméthylbenzène	95-63-6	0,02-200	0,05	99	1,2

Tableau 3 (suite)

Analyte	N° CAS	Plage^a (µg/L)	Limite détection méthode^b (µg/L)	Just. moy.^c [prop. récup (%), moyenne]	Précision^c [écart-type rel (%)]
1,3,5 Trimethylbenzene	108-67-8	0,02-200	0 01	101	1,4
Chlorure de vinyle	75-01-4	0,02 200	0,02	109	5,0
<i>o</i> -Xylène*	95 47-6	0 02 200	0 02	99	0,8
<i>m</i> Xylene*	108 38-3	0,02 200	0 01	100	1,4
<i>p</i> -Xylene*	106-42-3	0,02-200	0 01	99	0 9

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

^a La plage de concentration où cette méthode s'applique varie en fonction du composé de l'instrument et de la matrice. Elle irait de 0 02 à 200 µg/L, mais il faut être prudent vu l'absence de renseignements spécifiques

^b Les limites de détection signalées pour cette méthode varient en fonction du composé de l'instrument et de la matrice. Les valeurs mentionnées ont été calculées à partir des résultats obtenus en injectant des solutions d'eau de qualité réactif enrichies de ces composés à raison de 10 µg/L dans un CPG muni d'une colonne capillaire VOLCOL wide bore de grand diamètre intérieur de 60 m x 0 75 mm revêtue d'une pellicule d'une épaisseur de 1 5 µm, et en se servant d'hélium comme gaz vecteur

^c Les proportions récupérées et les écarts types ont été déterminés au moyen de sept échantillons d'eau de qualité réactif enrichis de chaque composé à raison de 10 µg/L. Pour calculer les proportions récupérées on s'est servi de fluorobenzène comme étalon interne

Titre

Dosage des pesticides organochlorés et des produits commerciaux renfermant des polychlorobiphényles (BPC) dans l'eau, par microextraction et chromatographie en phase gazeuse Méthode 505 de l'EPA des É-U , révision 2 0, 1989

Bibliographie

Method for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water (EPA/600/4-88/039) U S EPA Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, Ohio, 45268, É -U

Applicabilité de la méthode

Eau potable et eaux de source brutes Ces dernières devraient inclure la plupart des sources d'eaux de surface et d'eaux souterraines

Préparation des échantillons

Sortir l'échantillon de l'entrepôt et le laisser prendre la température ambiante Prélever un volume de 5 mL dans chaque contenant et peser celui-ci à 0,1 g près Ajouter 6 g de chlorure de sodium et 2,0 mL d'hexane dans chaque bouteille à échantillon Reboucher les bouteilles et les agiter vigoureusement pendant une minute Laisser l'eau et l'hexane se séparer Enlever le capuchon et, à l'aide d'une pipette en verre jetable, transvaser 0,5 mL de la phase hexanique dans un flacon à échantillonnage automatique Transvaser le reste de la solution d'hexane dans un deuxième flacon à échantillonnage automatique et la conserver à une température de 4 °C pour servir, au besoin, à un second dosage Jeter le reste du mélange échantillon/hexane et peser de nouveau le contenant vide pour déterminer la masse nette de l'échantillon

Analyse instrumentale

Mettre le premier flacon d'extraits d'échantillon dans un échantillonneur automatique réglé de façon à injecter dans le chromatographe à phase gazeuse (CPG) des portions de 1-2 µL à doser L'injection de ce volume d'échantillon, de blanc ou d'étalon peut aussi se faire à la main

Instruments requis

Couplage chromatographe à phase gazeuse, détecteur à capture d'électron et système de données, avec programmation de montée de température et injection avec ou sans diviseur, utilisable avec colonnes capillaires Colonne n° 1 capillaire de 30 m x 0,32 mm (diam int), garnie de gel de silice fondue avec phase de méthylpolysiloxane greffé chimiquement (pellicule de 1,0 µm de DB-1 ou l'équivalent), colonne n° 2 capillaire de 30 m x 0,32 mm (diam int), garnie de gel de silice fondue avec phase mixte (1 1) de diméthylsilicone et de polyéthylène glycol (pellicule de 0,25 µm de

Durawax-DX3 ou l'équivalent), colonne n° 3 capillaire de 25 m x 0,32 mm (diam int), garnie de gel de silice fondue avec phase de méthylphénylsilicone (50/50) greffé chimiquement (pellicule de 1,5 µm de OV-17 ou l'équivalent) La colonne n° 1 doit être utilisée comme colonne principale pour l'analyse On recommande d'utiliser les colonnes n° 2 et n° 3 pour confirmation faute de CPG/SM

Perturbations

La contamination des solvants, des réactifs, de la verrerie et du reste du matériel servant à la préparation des échantillons peut causer des perturbations de méthode et entraîner l'apparition de pics distincts ou une élévation de la ligne de base Il faut s'assurer que tous les réactifs et appareils sont exempts de perturbations dans les conditions de dosage en analysant des blancs de réactifs de laboratoire Toute la verrerie doit être lavée au détergent, rincée à l'eau à réactif et séchée à 400 °C pendant 1 h

Lorsqu'un échantillon à faible teneur en analyte est analysé immédiatement après un autre à teneur relativement élevée, il peut y avoir contamination croisée Après chaque analyse d'un échantillon anormalement concentré, faire ensuite l'analyse de blancs de méthode pour s'assurer que ce genre de contamination n'a pas eu lieu Les contaminants coextraits dans l'échantillon peuvent aussi causer des perturbations de matrice Le cas échéant, il peut être nécessaire de purifier les extraits

Pour doser l'endrine, il faut prendre des précautions, car l'emploi d'un injecteur sans diviseur peut provoquer sa dégradation En outre, des quantités variables de pesticides et de produits commerciaux renfermant des PCB, qui sont en solution dans l'eau, se fixent à la surface du verre Limiter le plus possible le transvasement des échantillons et leur contact avec une surface en verre Tout comme l'aldrine, l'hexachlorocyclopentadiène et le méthoxychlore sont rapidement oxydés par le chlore, la déchloration des échantillons au thiosulfate de sodium au moment du prélèvement devrait permettre de ralentir toute oxydation ultérieure de ces composés

Contrôle de la qualité requis

Les exigences minimales de contrôle de la qualité sont une démonstration par le laboratoire de ses capacités, l'analyse de blancs de réactifs de laboratoire, enrichis ou non, l'analyse de matrice d'échantillons enrichis et l'analyse d'échantillons destinés au contrôle de la qualité Le laboratoire doit procéder à l'analyse d'au moins un blanc enrichi par série d'échantillons ou à tous les 20 échantillons La concentration d'enrichissement en chaque analyte doit être 10 fois supérieure à la limite de détection de la méthode (LDM) ou à la limite supérieure d'étalonnage (LSE), selon la valeur qui est la plus faible Calculer la justesse des résultats en fonction des proportions d'analyte récupérées et fixer des limites de contrôle d'après l'écart-type et les proportions récupérées en moyenne

Le laboratoire doit ajouter une concentration connue d'analytes à 10 % des échantillons de routine au moins ou un échantillon enrichi en laboratoire à chaque série d'échantillons Calculer les proportions de chaque analyte récupérées et comparer ces valeurs aux limites de contrôle déterminées au moyen de blancs enrichis

Comparaison avec d'autres méthodes

Il s'agit d'une méthode très sensible qui est plus utile pour des contrôles que pour des analyses préliminaires. Le détecteur à capture d'électron est facile d'usage, mais il n'est pas sélectif comparativement au spectromètre de masse, cette méthode est donc susceptible de donner plus de résultats faussement positifs que les méthodes faisant intervenir la CPG/SM. Bien que la microextraction élimine les coûts élevés de préparation des échantillons propres aux autres méthodes, cette méthode a l'inconvénient d'être moins sensible que la plupart d'entre elles, car les extraits ne sont pas concentrés.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustre le tableau 4, la méthode 505 s'applique à 25 pesticides et produits commerciaux renfermant des PCB, y compris 5 des hydrocarbures chlorés et 8 des pesticides qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La limite de détection de la méthode (LDM) varie fortement pour les composés organohalogénés - entre autres les arochlors - en fonction du système utilisé pour la chromatographie en phase gazeuse. Les analytes non séparés par la chromatographie ne peuvent pas être identifiés individuellement ni utilisés dans un même mélange étalon ou échantillon aqueux à moins de faire appel à une autre technique d'identification et de dosage comme la spectrométrie de masse. Il est à noter que des proportions passablement faibles d'un des analytes cibles (l'aldrine) sont récupérées de l'eau du robinet. Par contre, un autre analyte cible (l'heptachlore) en est récupéré à des proportions anormalement élevées. Dans l'eau de qualité réactif, le dosage de l'arochlore 1248 donne un écart-type relatif élevé. Aucune explication de ces anomalies n'est offerte dans la marche à suivre.

Tableau 4. Analytes auxquels s'applique la méthode 505 de l'EPA des É.-U., révision 2.0

Analyte	N° CAS	Limite de détection méthode (µg/L)	Concentration (µg/L)	Eau (réactif)		Eau souterraine		Eau du robinet	
				Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel. (%)]	Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel. (%)]	Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel. (%)]
Alachlore	5972-60-8	0,225	0,50	102	13,4	NL	Non listée	NL	Non listée
Aldrine*	309-00-2	0,075 0,007	0,15 0,05	86 106	9,5 20,0	100 86	11,0 16,3	69 NL	9,0 Non listée
Atrazine	1912-24-9	2,4	5,0 20,0	85 95	16,2 5,2	95 86	7,3 9,1	108 91	10,9 3,1
Chlordane*	57-74-9	0,14	0,17 3,4	NA NA	8,0 3,6	NL NL	Non listée Non listée	105 95	12,4 9,6
α-Chlordane	5103-71-9	0,006	0,06 0,35	95 86	3,5 17,0	83 94	4,4 10,2	85 91	7,1 2,4
γ-Chlordane	5103-74-2	0,12	0,06 0,35	95 86	0,4 18,5	86 95	5,3 14,5	83 91	14,7 6,0
Dieldrine*	60-57-1	0,012	0,10 3,6	87 114	17,1 9,1	67 94	10,1 8,6	92 81	15,7 14,0
Endrine*	72-20-8	0,063	0,10 3,6	119 99	29,8 6,5	94 100	20,2 11,3	106 85	14,0 12,4
Heptachlore*	76-44-8	0,003	0,032 1,2	77 80	10,2 7,4	37 71	6,8 9,8	200 106	22,6 16,8
Heptachlore-époxydic*	1024-57-3	0,004	0,04 1,4	100 115	15,6 6,6	90 103	14,2 6,9	112 81	7,5 5,9
Hexachlorobenzène*	118-74-1	0,002	0,003 0,09	104 103	13,5 6,6	91 1,1	10,9 4,4	100 88	15,6 13,4
Hexachlorocyclopentadiène	77-74-4	0,13	0,15 0,35	73 73	5,1 11,7	87 69	5,1 4,8	191 109	18,5 14,3

Tableau 4 (suite)

Analyte	N° CAS	Limite de détection méthode (µg/L)	Concentration (µg/L)	Eau (réactif)		Eau souterraine		Eau du robinet	
				Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel (%)]	Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel (%)]	Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel, (%)]
Indane*	58-89-9	0,003	0,03 12	91 111	6,5 5,0	88 109	7,7 3,4	103 93	8,1 18,4
Methoxychlor*	72-43-5	0,96	2,10 7,03	100 98	21,0 10,9	NL NL	Non listée Non listée	NL NL	Non listée Non listée
cis-Nonachlor		0,027	0,06 0,45	110 82	15,2 21,3	101 93	7,2 18,3	93 87	14,3 5,4
trans-Nonachlor	39765-80-5	0,011	0,06 0,35	95 86	9,6 21,8	83 94	7,1 17,2	73 86	4,1 5,1
Simazine	122-34-9	6,8	25 60	99 65	8,3 3,6	97 59	9,2 18,0	102 67	13,4 6,2
Toxaphene	8001-35-2	1,0	10 80	NA NA	12,6 15,3	NL NL	Non listée Non listée	110 114	9,5 13,5
Arochlor 1016	12674-11-2	0,08	1,0	NA	6,6	NL	Non listée	97	7,5
Arochlor 1221	11104-28-2	15,0	180	NA	8,3	NL	Non listée	92	9,6
Arochlor 1232	11141-16-5	0,48	3,9	NA	13,5	NL	Non listée	86	7,3
Arochlor 1242*	53469-21-9	0,31	4,7	NA	6,0	NL	Non listée	96	7,4
Arochlor 1248*	12672-29-6	0,102	3,6 3,4	NA NL	11,5 Non listée	NL NL	Non listée Non listée	NL 84	Non listée 9,9
Arochlor 1254*	11097-69-1	0,102	1,8 1,7	NA NL	10,4 Non listée	NL NL	Non listée Non listée	NL 85	Non listée 11,8
Arochlor 1260*	11098-82-5	0,189	2,0 1,8	NA NA	20,7 Non listée	NL NL	Non listée Non listée	NL 88	Non listée 19,8

*Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés
 NL, Non listée NA Non applicable

Titre

Dosage de pesticides contenant de l'azote et du phosphore dans l'eau, par chromatographie en phase gazeuse avec détection spécifique de l'azote et du phosphore Méthode 507 de l'EPA des E -U , revision 2 0, 1989

Bibliographie

Method for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water (EPA/600/4-88/039) U S EPA Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, Ohio, 45268, É -U

Applicabilité de la méthode

Dosage de certains pesticides contenant de l'azote et du phosphore dans l'eau potable prête au débit et les eaux souterraines

Préparation des échantillons

Les échantillons prélevés pour analyse par cette méthode peuvent être extraits manuellement ou automatiquement avec un agitateur culbutant. Pour l'extraction manuelle, marquer le niveau du ménisque d'eau sur la bouteille à échantillon de façon à pouvoir déterminer par la suite le volume recueilli. Enrichir l'échantillon de 50 µL de solution étalon substitut et le verser dans une ampoule à decantation de 2 L. Régler le pH de l'échantillon à 7 en y ajoutant 50 mL de tampon au phosphate. Ajouter aussi dans l'ampoule 100 g de NaCl, la boucher hermétiquement et l'agiter pour dissoudre le sel.

Ajouter 60 mL de chlorure de méthylène dans la bouteille à échantillon, la boucher et l'agiter pendant 30 secondes pour en rincer les parois. Transvaser le liquide dans l'ampoule à decantation et extraire l'échantillon en agitant l'ampoule vigoureusement pendant 2 minutes et en laissant de temps en temps sortir la pression. Laisser reposer pendant au moins 10 minutes et decanter l'extrait en le recueillant dans un erlenmeyer de 500 mL. Répéter l'extraction avec deux autres portions de 60 mL de chlorure de méthylène. Déterminer le volume de l'échantillon en remplissant la bouteille jusqu'à la marque et en la vidant dans un cylindre gradué de 1000 mL.

Pour l'extraction automatique, marquer le niveau du ménisque d'eau de façon à pouvoir déterminer ultérieurement le volume recueilli. Enrichir l'échantillon de 50 µL de solution étalon substitut. Verser le liquide dans la bouteille de l'agitateur culbutant et régler le pH de l'échantillon à 7 en y ajoutant 50 mL de tampon au phosphate. Ajouter aussi dans la bouteille 100 g de NaCl, la boucher hermétiquement et l'agiter pour dissoudre le sel.

Ajouter 300 mL de chlorure de méthylène dans la bouteille à échantillon, la boucher et l'agiter pendant 30 secondes pour en rincer les parois. Transvaser le liquide dans la bouteille de l'agitateur culbutant et boucher celle-ci hermétiquement. Extraire l'échantillon en l'agitant vigoureusement pendant 10 secondes en laissant de temps en

temps sortir la pression Agiter de nouveau et laisser sortir la pression jusqu'à ce qu'il ne s'en crée plus Reboucher la bouteille hermétiquement, la placer dans le dispositif à culbutage et l'agiter pendant 1 heure Enlever la bouteille de l'agitateur et verser son contenu dans une ampoule à décantation de 2 L Laisser reposer pendant au moins 10 minutes et decanter l'extrait de chlorure de méthylène en le recueillant dans un erlenmeyer de 500 mL

Assécher l'extrait obtenu par l'une ou l'autre des deux méthodes décrites en le versant dans une colonne contenant environ 10 cm de sulfate de sodium anhydre rincé au solvant Recueillir l'extrait séché dans un concentrateur de Kuderna-Danish (K-D) et rincer la colonne avec 20 à 30 mL de chlorure de méthylène

Ajouter 1 ou 2 pierres à ébullition propres dans le flacon à évaporation et y fixer une macrocolonne Snyder Mouiller préalablement le haut de la colonne de 1 mL de chlorure de méthylène Mettre le concentrateur de K-D dans un bain-marie chauffé à 65-70 °C, en immergeant partiellement son tube dans l'eau chaude et en s'assurant que toute la surface ronde du ballon baigne dans les vapeurs chaudes Régler la position de l'appareil par rapport à la verticale ainsi que la température de l'eau pour que la concentration soit terminée en 15 à 20 minutes Quand le liquide semble concentré à 2 mL, enlever le ballon du concentrateur de K-D et le laisser s'égoutter et refroidir pendant au moins 10 minutes

Enlever la colonne Snyder et rincer le ballon et son joint inférieur avec 1 à 2 mL d'éther de méthyle et de tert-butyle (MTBE) en recueillant les eaux de rinçage dans le concentrateur Ajouter de 5 à 10 mL de MTBE et une nouvelle pierre à ébullition Monter une microcolonne Snyder et la mouiller d'avance avec 0,5 mL de MTBE Mettre le microconcentrateur de K-D dans le bain-marie de telle façon que son tube soit partiellement immergé dans l'eau chaude Régler la position de l'appareil par rapport à la verticale ainsi que la température de l'eau pour que la concentration soit terminée en 5 à 10 minutes Quand le liquide semble concentré à 2 mL, sortir le microconcentrateur de K-D du bain-marie et le laisser s'égoutter et refroidir Ajouter 5 à 10 mL de MTBE dans le micro-KD et reconcentrer à 2 mL Enlever la microcolonne Snyder et rincer les parois du tube du concentrateur, ajouter du MTBE jusqu'à l'obtention d'un volume de 5,0 mL

REMARQUE si le chlorure de méthylène n'est pas totalement éliminé de l'extrait final, il peut poser des problèmes de détection Transvaser l'extrait dans un flacon à capuchon vissant et le conserver à une température de 4 °C jusqu'à l'analyse

Analyse instrumentale

Injecter 2 µL de l'extrait d'échantillon dans le chromatographe à phase gazeuse Si le pic obtenu sort de la plage de travail, diluer l'extrait et refaire le dosage Lorsque les pics des composantes de l'échantillon ne sont pas résolus suffisamment, confirmer leur identité par une autre technique comme l'utilisation d'un deuxième détecteur ou d'une deuxième colonne

Instruments requis

Chromatographe à phase gazeuse muni d'un détecteur sélectif de l'azote et du phosphore (DSNP) Colonne n° 1 30 m x 0,25 mm (diam int), garnie de gel de silice fondue avec pellicule greffée de 0,25 µm de DB-5 ou l'équivalent, colonne n° 2 30 m x 0,32 mm (diam int), garnie de gel de silice fondue avec pellicule greffée de 0,25 µm de DB-1701 ou l'équivalent

Perturbations

La contamination des solvants, des réactifs, de la verrerie et du reste du matériel servant à la préparation des échantillons peut causer des perturbations de méthode. Il faut s'assurer régulièrement que tous les réactifs et appareils sont exempts de perturbations par l'analyse de blancs de réactifs de laboratoire. La contamination qui survient lorsqu'un échantillon à faible teneur en analyte est analysé immédiatement après un autre à teneur relativement élevée peut entraîner des perturbations. Après l'analyse d'un échantillon ayant des concentrations d'analytes élevées, il faut faire au moins une injection de MTBE.

Les contaminants coextraits dans l'échantillon peuvent aussi causer des perturbations de matrice dont l'importance peut varier considérablement d'une source à l'autre en fonction de l'eau échantillonnée. Il peut être nécessaire de faire subir un traitement plus poussé aux échantillons.

Contrôle de la qualité requis

Les exigences minimales de contrôle de la qualité (CQ) sont une démonstration initiale par le laboratoire de ses capacités, l'établissement des proportions de composés substitués récupérés, aussi bien dans les échantillons que les blancs, le contrôle de l'aire ou de la hauteur des pics correspondants à l'étalon interne, aussi bien dans les échantillons que les blancs, l'analyse de blancs de réactifs de laboratoire, enrichis ou non, l'analyse d'échantillons enrichis et l'analyse d'échantillons destinés au CQ. Un blanc de réactif de laboratoire est analysé pour montrer que la verrerie et les réactifs ne contiennent aucune perturbation incontrôlée.

La démonstration initiale des capacités consiste à analyser quatre échantillons enrichis préparés avec de l'eau de qualité réactif, avec récupération de proportions de chaque analyte correspondant à la plage acceptable ($\pm 30\%$ de la moyenne de récupération). Les proportions de substitués récupérés doivent être de 70 à 130 % dans les échantillons ou les blancs de méthode. La réponse obtenue pour l'étalon interne dans chaque chromatogramme ne doit pas s'écarter de plus de 30 % de celle obtenue pour le même étalon lors de la vérification quotidienne de l'étalonnage. Sinon, se servir de matrices d'échantillons et de blancs de laboratoire enrichis pour évaluer respectivement les proportions d'analytes récupérés et la qualité des résultats du laboratoire.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode ne se compare à aucune autre. Elle ne sert qu'au dosage d'un seul des pesticides d'intérêt et uniquement dans l'eau.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustre le tableau 5, la méthode 507 s'applique à 46 pesticides contenant de l'azote et du phosphore, dont un composé, le diazinon, qui est d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Cette méthode a été validée dans un seul laboratoire et, comme on le voit au tableau 5, une limite de détection estimative (LDE) a été établie pour chaque analyte. La limite de détection observée peut varier d'une eau à l'autre, en fonction de la nature de la matrice de l'échantillon et de l'instrument utilisé. Les analytes qui ne sont pas séparés par la chromatographie ne peuvent être identifiés ni dosés individuellement, à moins qu'il n'existe une autre technique d'identification et de dosage.

**Tableau 5. Analytes auxquels s'applique la méthode 507 de l'EPA des É.-U.,
révision 2.0**

Analyte	N° CAS	Limite Détection estimative (µg/L)	Concentration utilisée (µg/L)	Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel. (%)]
Alachlore	15972-60-8	0,38	3,8	95	11
Ametryne	834-12-8	2	20	91	10
Atraton	1610-17-9	0,6	6	91	11
Atrazine	1912-24-9	0,13	1,3	92	8
Bromocil	314-40-9	2,5	25	91	9
Butachlore	23184-66-9	0,38	3,8	96	4
Butylate	2008-41-5	0,15	1,5	97	21
Carboxine	5234-68-5	0,6	6	102	4
Chlorprophame	101-21-3	0,5	5	93	11
Cycloate	1134-23-2	0,25	2,5	89	9
Diazinon*	333-41-5	0,25	2,5	115	7
Dichlorvos	62-73-7	2,5	25	97	6
Diphenamide	957-51-7	0,6	6	93	8
Disulfoton	298-04-4	0,3	3	89	10
Disulfoton sulfone	2497-06-5	3,8	7,5	98	10
Disulfoton sulfoxyde	2497-07-6	0,38	3,8	87	11
EPTC	759-94-4	0,25	2,5	85	9
Éthoprop	13194-48-4	0,19	1,9	103	5
Fenamiphos	22224-92-6	1	10	90	8
Fenarimol	60168-88-9	0,38	3,8	99	5
Fluridone	59756-60-4	3,8	38	87	9
Hexazinone	51235-04-2	0,76	7,6	90	7
Merphos	150-50-5	0,25	2,5	96	8
Methyl-paraoxon	950-35-6	2,5	25	98	10
Metholachlore	51218-45-2	0,75	7,5	93	4
Metribuzine	21087-64-9	0,15	1,5	101	5
Mevinphos	7786-34-7	5	50	95	11
MGK 264	113-48-4	0,5	5	100	4

Tableau 5 (suite)

Analyte	N° CAS	Limite Détection estimative (µg/L)	Concentration utilisée (µg/L)	Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel. (%)]
Molinate	2212-67-1	0 15	1,5	98	18
Napropamide	15299-99 7	0 25	2,5	101	6
Norflurazon	27314-13 2	0 5	5	94	5
Pebulate	1114 71-2	0,13	1,3	94	9
Prometone	1610-18-0	0 3	3	78	9
Prometryne	7287 19-6	0 19	1 9	93	8
Pronamide	23950 58-5	0,76	7 6	91	10
Propazine	139-40-2	0,13	1,3	92	8
Simazine	122-34-9	0 075	0 75	100	7
Simetryne	1014-70-6	0 25	2,5	99	5
Strofos	22248 79-9	0 76	7,6	98	6
Tebuthiuron	34014-18-1	1 3	13	84	9
Terbacile	5902-51 2	4 5	45	97	6
Terbufos	13071 79-9	0 5	5	97	4
Terbutryne	886-50-0	0 25	2 5	94	9
Triademefon	43121-43-3	0,65	6 5	93	8
Tricyclozole	41814-78-2	1	10	86	7
Vernolate	1929-77-7	0 13	1,3	93	6

* Analytes cibles par le Programme national d assainissement des lieux contaminés

** Limite de detection estimative Il s agit selon la valeur la plus elevee, soit de la limite de detection de la methode (LDM), soit de la teneur du composé dans un échantillon donnant au dosage de l extrait final un pic tel que le rapport signal/bruit est a peu pres 5

Titre

Dosage d'acides chlorés dans l'eau par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture d'électron Méthode 515.1 de l'EPA des E-U, révision 4.0, 1989

Bibliographie

Method for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water (EPA/600/4-88/039) U.S. EPA Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, Ohio, 45268, E-U

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage de certains acides chlorés dans l'eau potable prête au débit et les eaux souterraines

Préparation des échantillons

Pour l'hydrolyse, la préparation et l'extraction manuelles, marquer le niveau du ménisque d'eau sur la bouteille à échantillon de façon à pouvoir déterminer par la suite le volume recueilli. Verser tout le contenu de la bouteille dans une ampoule à décantation de 2 L et enrichir l'échantillon de 50 µL de solution étalon substitut. Ajouter dans l'ampoule 250 g de NaCl, la boucher hermétiquement et l'agiter pour dissoudre le sel. Ajouter 17 mL de NaOH 6 N dans l'ampoule, la boucher hermétiquement et l'agiter. Vérifier le pH et continuer d'ajouter du NaOH 6 N jusqu'à $\text{pH} \geq 12$. Laisser l'échantillon reposer à la température ambiante pendant 1 heure, en agitant de temps en temps.

Ajouter 60 mL de chlorure de méthylène dans la bouteille à échantillon, transvaser le liquide dans une ampoule à décantation et extraire l'échantillon en agitant l'ampoule vigoureusement pendant 2 minutes en laissant de temps en temps sortir la pression. Laisser la phase organique (chlorure de méthylène) se séparer pendant au moins 10 minutes et la jeter. Répéter l'extraction deux fois avec des portions de 60 mL de chlorure de méthylène et jeter chaque fois le chlorure de méthylène. Ajouter à l'échantillon 17 mL de H_2SO_4 12 N, boucher l'ampoule hermétiquement et agiter de nouveau de façon à en mélanger le contenu. Vérifier le pH et continuer d'ajouter du H_2SO_4 12 N jusqu'à un $\text{pH} \leq 2$.

Ajouter 120 mL d'éther éthylique à l'échantillon, boucher l'ampoule et extraire pendant 2 minutes. Laisser la couche organique se séparer pendant au moins 10 minutes. Transvaser la phase aqueuse dans un erlenmeyer de 2 L et la couche d'éther éthylique dans un ballon à fond rond de 500 mL contenant environ 10 g de sulfate de sodium anhydre acidifié. De temps en temps, agiter avec vigueur l'échantillon et l'agent séchant. Laisser l'échantillon en présence de sulfate de sodium pendant au moins 2 heures. Remettre la phase aqueuse dans l'ampoule à décantation et refaire l'extraction deux fois avec des portions de 60 mL d'éther éthylique. Établir le volume initial de l'échantillon en remplissant la bouteille d'eau jusqu'à la marque indiquant le niveau du ménisque et en transvasant le liquide dans un cylindre gradué de 1000 mL.

Assécher l'extrait en le versant dans un entonnoir dont la tige est bouchée de laine de verre lavée à l'acide. Recueillir l'extrait séché dans un concentrateur de Kuderna-Danish (K-D). Rincer l'entonnoir et le ballon à fond rond avec 20 à 30 mL d'éther éthylique.

Ajouter 1 ou 2 pierres à ébullition propres dans le flacon à évaporation et y fixer une macrocolonne Snyder. Mouiller préalablement le haut de la colonne de 1 mL d'éther éthylique. Mettre le concentrateur de K-D dans un bain-marie chauffé à 60-65 °C, en immergeant partiellement son tube dans l'eau chaude et en s'assurant que toute la surface ronde du ballon baigne dans les vapeurs chaudes. Quand le liquide semble concentré à 1 mL, enlever le ballon du concentrateur de K-D et le laisser s'égoutter et refroidir pendant au moins 10 minutes.

Enlever la colonne Snyder et rincer le ballon et son joint inférieur avec 1 à 2 mL d'éther éthylique, puis ajouter 2 mL de MTBE et une nouvelle pierre à ébullition. Monter une microcolonne Snyder et la mouiller au préalable avec 0,5 mL d'éther éthylique. Évaporer le liquide jusqu'à un volume de 0,5 mL, défaire le montage et laisser s'égoutter et refroidir. Enlever la microcolonne Snyder et ajouter 250 µL de méthanol. Rincer les parois du tube en ajoutant du MTBE jusqu'à l'obtention d'un volume de 5,0 ou de 4,5 mL selon que le pesticide sera estérifié au diazométhane gazeux ou au diazométhane en solution.

Estérifier les acides avec du diazométhane gazeux ou en solution en réglant le volume à 5,0 mL par addition de MTBE. Transvaser l'échantillon méthylié sur une colonne de florisil éluée au préalable avec une solution à 5 % de méthanol dans le MTBE. Recueillir l'échantillon d'éluat dans le tube d'un concentrateur de K-D, ajouter 1 mL de la solution de méthanol/MTBE à 5 % dans le récipient qui contenait l'échantillon pour en laver les parois. Filtrer sur la colonne et recueillir l'éluat dans un tube de concentrateur de K-D. Recommencer l'opération avec des portions de 1 et de 3 mL de la solution de méthanol à 5 % dans le MTBE en recueillant l'éluat dans le tube d'un concentrateur de K-D.

Analyse instrumentale

Injecter 2 µL de l'extrait d'échantillon dans le chromatographe à phase gazeuse. Si le pic obtenu sort de la plage de travail, diluer l'extrait et refaire le dosage. Si on fait un étalonnage interne, enrichir l'extrait de 25 µL de solution d'étalon interne, bien mélanger et analyser l'échantillon.

Instruments requis

Chromatographe à phase gazeuse muni d'un détecteur à capture d'électron (DCE).
Colonne n° 1 : 30 m x 0,25 mm (diam. int.), garnie de gel de silice fondue avec pellicule greffée de 0,25 µm de DB-5 ou l'équivalent, colonne n° 2 : 30 m x 0,32 mm (diam. int.), garnie de gel de silice fondue avec pellicule greffée de 0,25 µm de DB-1701 ou l'équivalent.

Perturbations

La contamination des solvants, des réactifs, de la verrerie et du reste du matériel servant à la préparation des échantillons peut causer des perturbations de méthode. Il faut s'assurer régulièrement que tous les réactifs et appareils sont exempts de perturbations par l'analyse de blancs de réactifs de laboratoire. Les analytes sont des acides organiques forts qui réagissent rapidement avec des substances alcalines. Rincer la verrerie et la laine de verre au HCl 1 N et acidifier le sulfate de sodium au H_2SO_4 .

Ce sont les acides organiques et les phénols, en particulier les composés chlorés, qui perturbent le plus les dosages. Les perturbations dues aux esters de l'acide phtalique posent un problème majeur quand la détection se fait par capture d'électron. La contamination qui survient lorsqu'un échantillon à faible teneur en analytes est analysé immédiatement après un autre à teneur élevée peut entraîner des perturbations. Après l'analyse d'un échantillon ayant des concentrations d'analytes élevées, il faut faire au moins une injection de MTBE.

Contrôle de la qualité requis

Les exigences minimales de contrôle de la qualité (CQ) sont une démonstration initiale par le laboratoire de ses capacités, l'établissement des proportions de composés substitués récupérées (aussi bien dans les échantillons que les blancs), le contrôle de l'aire ou de la hauteur des pics correspondants à l'étalon interne (aussi bien dans les échantillons que les blancs), l'analyse de blancs de réactifs de laboratoire, enrichis ou non, l'analyse d'échantillons enrichis et l'analyse d'échantillons destinés au CQ. Un blanc de réactifs de laboratoire est analysé pour montrer que la verrerie et les réactifs ne contiennent aucune perturbation incontrôlée.

La démonstration initiale des capacités consiste à analyser quatre échantillons enrichis préparés avec de l'eau de qualité réactif, avec récupération de proportions de chaque analyte correspondant à la plage acceptable ($\pm 30\%$ de la moyenne de récupération). Les proportions de substitués récupérés doivent être de 70 à 130 % dans les échantillons ou les blancs de méthode. La réponse obtenue pour l'étalon interne dans chaque chromatogramme ne doit pas s'écarter de plus de 30 % de celle obtenue pour le même étalon lors de la vérification quotidienne de l'étalonnage. Sinon, se servir de matrices d'échantillons et de blancs de laboratoire enrichis pour évaluer respectivement les proportions d'analytes récupérés et la qualité des résultats du laboratoire.

Comparaison avec d'autres méthodes

Aucune autre méthode n'est résumée pour ces analytes. Le 2,4-D et le pentachlorophénol sont les seuls composés d'intérêt inscrits sur la liste des analytes auxquels cette méthode s'applique et encore uniquement quand il s'agit d'échantillons aqueux.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustre le tableau 6, la méthode 515.1 s'applique à 17 acides chlorés, dont deux composés (le 2,4-D et le pentachlorophénol) qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Cette méthode a été validée dans un seul laboratoire et, comme on le voit au tableau 6, une limite de détection estimative (LDE) a été établie pour chaque analyte. La limite de détection observée peut varier d'une eau à l'autre, en fonction de la nature de la matrice de l'échantillon et de l'instrument utilisé. Les analytes qui ne sont pas séparés par la chromatographie ne peuvent être identifiés ni dosés individuellement, à moins qu'il n'existe une autre technique d'identification et de dosage.

**Tableau 6. Analytes auxquels s'applique la méthode 515.1 de l'EPA des É.-U.,
révision 4**

Analyte	N° CAS	Limite de détection estimative (µg/L)**	Concentration utilisée (µg/L)	Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel (%)]
Acifluorfen	50594 66-6	0 096	0 2	121	15 7
Bentazone	25057 89-0	0 2	1	120	16 8
Chlorambene	133 90 4	0 093	0 4	111	14 4
2,4-D*	94-75 7	0,2	1	131	27 5
Dalapon	75-99 0	1 3	10	100	20 0
2,4-DB	94-82 6	0 8	4	87	13,1
Metabolites de l acide DCPA		0 02	0,2	74	9,7
Dicamba	1918-40-9	0,081	0 4	135	32,4
Acide 3 5 dichlorobenzoïque	51 36-5	0 061	0 6	102	16 3
Dichlorprop	120-36-5	0,26	2	107	20 3
Dinoseb	88 85-7	0 14	0 4	42	14 3
5-Hydroxydicamba	7600 50-2	0,04	0 2	103	16 5
4 Nitrophenol	100-02-7	0,13	1	131	23 6
Pentachlorophenol*	87-86 5	0,076	0 04	130	31 2
Piclorame	1918-02 1	0 14	0,6	91	15 5
2 4 5-T	93-76 5	0 08	0 4	117	16,4
2 4,5-TP	93-72-1	0 075	0 2	134	30,8

* Analytes cibles par le Programme national d assainissement des lieux contaminés

** Limite de detection estimative Il s agit, selon la valeur la plus elevee soit de la limite de detection de la methode (LDM) soit de la teneur du compose dans un echantillon donnant au dosage de l'extrait final un pic tel que le rapport signal/bruit est a peu pres 5

Titre

Dosage de composés organiques entraînés dans l'eau, par CPG/SM sur colonne capillaire Méthode 524.2 de l'EPA des E-U, révision 3.0, 1989

Bibliographie

Method for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water (EPA/600/4-88/039) U.S. EPA (1983) Method 524.2, Revision 3.0 (1989) Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, Ohio

Applicabilité de la méthode

Eau potable et eaux de source brutes, ce qui devrait inclure la plupart des sources d'eaux de surface et d'eaux souterraines

Préparation des échantillons

Enlever le piston de deux seringues de 25 mL (ou de 5 mL selon le volume de l'échantillon) et fixer un robinet fermé à la seringue. Chauffer l'échantillon à la température ambiante, ouvrir la bouteille à échantillon et verser soigneusement ce dernier dans le réservoir d'une des seringues, en la remplissant jusqu'à la faire déborder presque. Remettre le piston dans la seringue, renverser celle-ci et comprimer l'échantillon. Ouvrir le robinet et laisser sortir l'air qui reste dans la seringue en réglant le volume d'échantillon à 25,0 mL (ou à 5 mL). Par le robinet, ajouter aux échantillons et aux blancs 5 µL d'étalon interne. Dans le cas des solutions d'étalonnage et des blancs de laboratoire enrichis, ajouter 5 µL de la solution d'enrichissement contenant seulement l'étalon interne. Fermer le robinet. Remplir la deuxième seringue de la même façon, à partir de la même bouteille. Conserver cette deuxième seringue en réserve pour procéder, au besoin, à une seconde analyse.

Analyse instrumentale

Faire buller un gaz inerte (hélium ou azote de qualité zéro) dans un échantillon de 25 mL ou de 5 mL (selon la concentration prévue d'analytes). Piéger les composantes de l'échantillon qui sont entraînées au moyen d'un tube de sorbant. Une fois l'entraînement terminé, chauffer le tube et y faire circuler de l'hélium à contre-courant pour desorber les composantes piégées et les faire passer sur une colonne capillaire de CPG.

Instruments requis

Couplage chromatographe à phase gazeuse, spectromètre de masse et système de données. Colonne n° 1 : colonne capillaire VOCOL de grand diamètre intérieur en verre, colonne n° 2 : colonne capillaire garnie de gel de silice fondue avec DB-624, colonne n° 3 : colonne capillaire garnie de silice fondue avec DB-5. Il faut aussi un dispositif d'entraînement entièrement en verre, ayant une capacité de 25 mL ou de 5 mL, un piège sorbant et un appareil de desorption thermique.

Perturbations .

La présence d'impuretés dans le gaz d'entraînement et la sortie de composés organiques gazeux dans la tuyauterie en aval du piège sont responsables de bon nombre des problèmes de contamination. Il faut avoir montré par l'analyse de blancs de réactifs de laboratoire que le système d'analyse est exempt de contamination dans les conditions de dosage. Pour le dispositif d'entraînement, éviter de se servir de revêtements en plastique et de produits d'étanchéité pour filets qui ne sont pas en PTFE ou encore de régulateurs de débit munis de composantes en caoutchouc.

Les perturbations entraînées ou coextraites des échantillons varient considérablement d'une source à l'autre en fonction de l'extrait ou de l'échantillon particulier soumis aux essais. Ces perturbations peuvent être mises en évidence par l'analyse, dans les mêmes conditions que les échantillons, de blancs de méthode préparés avec de l'eau de qualité réactive. Chaque fois qu'un échantillon à faible teneur en analytes est analysé immédiatement après un autre à teneur élevée, il peut y avoir contamination croisée. Après l'analyse d'un échantillon ayant des concentrations d'analytes élevées, il faut toujours faire l'analyse de blancs de méthode pour s'assurer que cette contamination n'a pas eu lieu. Il peut être nécessaire de procéder à un chauffage au four et à un nettoyage poussé du système de piégeage et d'entraînement après l'analyse d'un tel échantillon.

Les échantillons peuvent aussi être contaminés pendant l'expédition ou le stockage par diffusion à travers le septum de composés volatils (en particulier de chlorure de méthylène et de fluorocarbones). Pour vérifier ce genre de contamination, soumettre un blanc de terrain préparé avec de l'eau de qualité réactive à l'ensemble de l'échantillonnage et des manutentions. Le laboratoire où sont dosés les composés volatils et les aires réfrigérées où les échantillons sont stockés doivent être complètement exempts de solvants.

Contrôle de la qualité requis

Comme démonstration initiale de la justesse et de la précision de ses dosages, le laboratoire doit analyser de 4 à 7 échantillons répétés d'un blanc de laboratoire enrichi d'analytes à raison de 0,2 à 5 µg/L. Prelever tous les échantillons en double. En se servant de la même méthode d'étalonnage interne, il doit doser des analytes substitués (analogues aux analytes d'intérêt), dont la concentration est connue dans chaque échantillon. Pour chaque série d'échantillons, il doit analyser en double un blanc de terrain (blanc d'expédition) préparé avec de l'eau de qualité réactive. Pour chaque lot d'échantillons analysés en groupe pendant un même poste de travail, il doit analyser un blanc de réactifs de laboratoire (blanc de méthode) et un blanc de laboratoire enrichi de chacun des analytes d'intérêt. Selon la plage nécessaire, la courbe d'étalonnage doit comporter de 3 à 7 points.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode fait intervenir la chromatographie en phase gazeuse sur des colonnes capillaires permettant la séparation de 60 composés organiques volatils. Elle fait aussi appel au couplage avec un spectromètre de masse et un système de données, assurant ainsi une excellente spécificité pour l'identification des analytes en même temps qu'une bonne sensibilité. En outre la technique de l'entraînement et du piégeage nécessite peu de préparation des échantillons et s'applique à la plupart des matrices aqueuses.

Vu sa grande spécificité, elle a l'avantage sur les autres méthodes de CPG faisant appel à un détecteur moins sélectif [par exemple, les méthodes 502.2 et 8020 de l'EPA ou l'on se sert d'un détecteur à photo-ionisation (DPI)] de produire habituellement moins de résultats faussement positifs. Par contre, en comparaison de ces mêmes méthodes, la réalisation des analyses demande des investissements plus importants pour les instruments et un personnel ayant un degré de connaissances techniques supérieur, d'où le coût plus élevé des analyses.

La méthode 524.2 a l'inconvénient, par rapport à la méthode 8240 de l'EPA (qui s'applique aussi aux matrices de sols et de sédiments), de ne pouvoir être utilisée qu'avec des matrices aqueuses relativement propres.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustre le tableau 7, la méthode 524.2 s'applique à 60 composés organiques volatils, dont tous les hydrocarbures aromatiques monocycliques, le naphthalène et 17 des hydrocarbures chlorés qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La limite de détection de la méthode (LDM), qui varie selon le composé et l'instrument, va à peu près de 0,02 à 0,35 µg/L. Dans le tableau qui précède, il est à noter que la plage de concentration "vraie" utilisée pour déterminer la justesse et la précision des mesures est assez étroite. Toutefois, la plage de concentration sur laquelle cette méthode s'applique pour une colonne revêtue d'une pellicule mince, va environ de 0,02 à 200 µg/L pour un grand diamètre intérieur et de 0,02 à 20 µg/L pour un petit diamètre intérieur. Les analytes qui ne sont pas entraînés efficacement de l'eau ne sont pas décelés si leur concentration est faible, mais ils peuvent être dosés avec une justesse et une précision acceptables si leur concentration est suffisante.

Il est possible d'identifier et de doser dans un même mélange étalon ou échantillon aqueux des analytes qui ne sont pas séparés par chromatographie, mais qui donnent des spectres de masse différents et dont les ions servant au dosage n'interfèrent pas entre eux. Les analytes qui donnent des spectres de masse très semblables ne peuvent pas être identifiés individuellement ni dosés dans un même mélange étalon ou échantillon aqueux à moins d'avoir des temps de rétention différents. Les composés

qui coéluent et qui ont des spectres de masse très semblables, ce qui est caractéristique de bien des isomères de position, doivent être inscrits comme un groupe ou une paire d'isomères. Deux des trois isomères du xylène et deux des trois dichlorobenzènes sont des exemples d'isomères de position qui ne peuvent être séparés sur colonne capillaire et qui doivent être inscrits comme des paires d'isomères.

Finalement, il est à noter que chaque LDM est déterminée en se servant d'eau de qualité réactif. Il se peut que la LDM varie non seulement en fonction du composé et de l'instrument, mais aussi en fonction de la matrice. Il faudrait donc déterminer de nouvelles LDM si la matrice analysée n'est ni une eau souterraine, ni une eau de surface relativement propre. Des documents montrent que la matrice de l'échantillon n'a pas d'effet notable dans l'analyse d'échantillons d'eaux de surface, d'eaux souterraines ou d'eaux potables.

**Tableau 7. Analytes auxquels s'applique la méthode 524.2 de l'EPA des É.-U.,
révision 3**

Analyte	N° CAS	Plage (µg/L)	Limite de détection méthode (µg/L)	Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel (%)]
Benzene*	71-43-2	0.1-10	0.04	97	5,7
Bromobenzene	108-86-1	0.1-10	0.03	100	5.5
Bromochloromethane	74-97-5	0.5-10	0.04	90	6,4
Bromodichloromethane	75-27-4	0.1-10	0.08	95	6,1
Bromoforme	75-25-2	0.5-10	0.12	101	6.3
Bromomethane	74-83-9	0.5-10	0.11	95	8.2
n-Butylbenzene	104-51-8	0.5-10	0.11	100	7,6
sec-Butylbenzene	135-98-8	0.5-10	0.13	100	7,6
tert-Butylbenzene	98-06-6	0.5-10	0.14	102	7.3
Tétrachlorure de carbone*	56-23-5	0.5-10	0.21	84	8,8
Chlorobenzene*	108-90-7	0.1-10	0.04	98	5.9
Chloroéthane	75-00-3	0.5-10	0.10	89	9,0
Chloroforme*	67-66-3	0.5-10	0,03	90	6,1
Chlorométhane	74-87-3	0.5-10	0.13	93	8,9
2-Chlorotoluène	95-49-8	0.1-10	0.04	90	6,2
4-Chlorotoluène	106-43-4	0.1-10	0.06	99	8,3
Dibromochlorométhane	124-48-1	0.1-10	0.05	92	7,0
1,2-Dibromo-3-chloropropane	96-12-8	0.5-10	0.26	83	19,9
1,2-Dibromoéthane	106-93-4	0.5-10	0.06	102	3.9
Dibromométhane	74-95-3	0.5-10	0.24	100	5,6
1,2-Dichlorobenzène*	95-50-1	0.1-10	0,03	93	6.2
1,3-Dichlorobenzène*	541-73-1	0.5-10	0.12	99	6,9
1,4-Dichlorobenzène*	106-46-7	0.2-20	0.03	103	6.4
Dichlorodifluorométhane	75-71-8	0.5-10	0.10	90	7,7
1,1-Dichloroéthane*	75-34-3	0.5-10	0.04	96	5.3
1,2-Dichloroéthane*	107-06-2	0.1-10	0.06	95	5,4
1,1-Dichloroéthène*	75-35-4	0.1-10	0.12	94	6.7
cis-1,2-Dichloroéthène*	156-59-4	0.5-10	0.12	101	6.7

Tableau 7 (suite)

Analyte	N° CAS	Plage (µg/L)	Limite de détection méthode (µg/L)	Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel (%)]
<i>trans</i> 1 2 Dichloroethene*	156-60-5	0,1-10	0,06	93	5,6
1 2-Dichloropropane*	78-87-5	0,1-10	0,04	97	6,1
1 3-Dichloropropane	142-28-9	0,1-10	0,04	96	6,0
2,2 Dichloropropane	590-20-7	0,5-10	0,35	86	16,9
1 1-Dichloropropene	563-58-6	0,5-10	0,10	98	8,9
<i>cis</i> 1 3-Dichloropropene*	10061-01-5	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
<i>trans</i> -1 3 Dichloropropene*	10061-02-6	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Éthylbenzene*	100-41-4	0,1-10	0,06	99	8,6
Hexachlorobutadiene	87-68-3	0,5-10	0,11	100	6,8
Isopropylbenzene	98-82-8	0,5-10	0,15	101	7,6
4-Isopropyltoluene	99-87-6	0,1-10	0,12	99	6,7
Chlorure de méthylène*	75-09-2	0,1-10	0,03	95	5,3
Naphtalène*	91-20-3	0,1-100	0,04	104	8,2
n Propylbenzene	103-65-1	0,1-10	0,04	100	5,8
Styrene*	100-42-5	0,1-100	0,04	102	7,2
1,1,1,2 Tetrachloroethane	630-20-6	0,5-10	0,05	90	6,8
1 1 2 2-Tetrachloroethane*	79-34-5	0,1-10	0,04	91	6,3
Tetrachloroethane*	127-18-4	0,5-10	0,14	89	6,8
Toluène*	108-88-3	0,5-10	0,11	102	8,0
1 2 3-Trichlorobenzène*	87-61-6	0,5-10	0,03	109	8,6
1 2 4-Trichlorobenzène*	120-82-1	0,5-10	0,04	108	8,3
1 1 1-Trichloroethane*	71-55-6	0,5-10	0,08	98	8,1
1 1 2-Trichloroethane*	79-00-5	0,5-10	0,10	104	7,3
Trichloroethène*	79-01-6	0,5-10	0,19	90	7,3
Trichlorofluorométhane	75-69-4	0,5-10	0,08	89	8,1
1 2 3-Trichloropropane	96-18-4	0,5-10	0,32	108	14,4
1 2 4 Triméthylbenzène	95-63-6	0,5-10	0,13	99	8,1
1 3 5-Triméthylbenzène	108-67-8	0,5-10	0,05	92	7,4
Chlorure de vinyle	75-01-4	0,5-10	0,17	98	6,7

Tableau 7 (suite)

Analyte	N° CAS	Plage (µg/L)	Limite de détection méthode (µg/L)	Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel (%)]
<i>o</i> Xylene*	95-47-6	0.1-31	0.11	103	7.2
<i>m</i> -Xylene*	108-38-3	0.1-10	0.05	97	6.5
<i>p</i> -Xylene*	106-42-3	0.5-10	0.13	104	7.7

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Note Les données ont été obtenues à la suite de 16-31 dosages sur colonne capillaire avec séparateur à jet et couplage à un spectromètre de masse à quadrupôle. Tous les analytes étaient dans une matrice aqueuse.

Titre

Dosage des *N*-méthylcarbamoyloximes et des *N*-méthylcarbamates dans l'eau par CLHP à injection directe d'eau et formation de dérivés à la sortie de la colonne
Méthode 531.1 de l'EPA des É.-U., révision 3.0, 1989

Bibliographie

Method for the Determination of Organic Compounds in Drinking Water (EPA/600/4-88/039) Environmental Monitoring Systems Laboratory, Cincinnati, Ohio, 45268, É.-U

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage de certains *N*-méthylcarbamoyloximes et *N*-méthylcarbamates dans l'eau potable prête au débit et les eaux souterraines

Préparation des échantillons

Si cela n'a pas déjà été fait au moment de son prélèvement, régler le pH de l'échantillon à $3 \pm 0,2$ en le tamponnant par addition de 1,5 mL d'acide monochloroacétique 2,5 M pour chaque 25 mL d'échantillon. Prendre une fiole jaugée de 50 mL et la remplir d'échantillon jusqu'au trait. Y ajouter 5 μ L de la solution d'étalon interne.

Monter un robinet à trois voies sur une seringue de 10 mL. Placer un filtre propre dans un porte-filtre. Fixer le porte-filtre et une aiguille mesurant de 7 à 10 cm au robinet. Mouiller le filtre au préalable en y faisant couler 5 mL d'eau de qualité réactif. Aspirer un volume d'échantillon de 10 mL dans la seringue, et le faire ressortir par le filtre, recueillir les 5 mL de la fin pour les analyser. Rincer la seringue avec de l'eau de qualité réactif et jeter le filtre.

Analyse instrumentale

Injecter 400 μ L d'échantillon dans le chromatographe liquide à haute performance (CLHP) et séparer les analytes par chromatographie à gradient d'élution. Si le pic donné par un analyte est supérieur à la plage de dosage du système, diluer l'échantillon avec de l'eau de qualité réactif tamponnée à pH 3 et doser de nouveau.

Après l'élution sur colonne de CLHP, hydrolyser les analytes dans le réacteur de post-colonne à l'hydroxyde de sodium 0,05 N, à une température de 95 °C. Faire réagir la méthylamine formée durant l'hydrolyse avec de l'*o*-phthalaldéhyde et du 2-mercaptoéthanol. On obtient ainsi un dérivé très fluorescent qui peut être décelé avec un détecteur de fluorescence.

Instruments requis

Un chromatographe liquide à haute performance (CLHP) permettant des gradients linéaires de deux éluants à débit constant et muni d'un réacteur de post-colonne et d'un détecteur de fluorescence. Colonne n° 1 : 150 mm x 3,9 mm (diam. int.), en acier inoxydable, garnie de NovaPack C18 (4 μ m), colonne n° 2 : 250 mm x 4,6 mm (diam.

int), en acier inoxydable, garnie d'Ultrasphère ODS de Beckman (5 µm), colonne n° 3
250 mm x 4,6 mm (diam int) en acier inoxydable, garnie de Supelco LC-1 (5 µm)

Perturbations

La contamination des solvants, de la verrerie et du reste du matériel servant au traitement des échantillons peut entraîner des perturbations de méthode. Il faut s'assurer régulièrement, par l'analyse de blancs de réactifs de laboratoire, que tous les réactifs et appareils sont exempts de perturbations. Des contaminants peuvent perturber le dosage quand un échantillon contenant de faibles teneurs en analytes est dosé immédiatement après un échantillon en renfermant des teneurs relativement élevées. Il faut toujours analyser des blancs de méthode préparés en laboratoire après l'analyse d'un échantillon à teneurs élevées en analytes.

Les contaminants présents dans l'échantillon peuvent causer des perturbations de matrice, dont l'importance varie beaucoup d'une source à l'autre selon la nature de l'eau échantillonnée.

Contrôle de la qualité requis

Les exigences minimales de contrôle de la qualité (CQ) sont une démonstration initiale des capacités du laboratoire, la détermination des proportions de composés substitués récupérées et le contrôle de l'aire ou de la hauteur des pics de l'étalon interne dans chacun des échantillons et des blancs, l'analyse de blancs de réactifs de laboratoire, enrichis ou non, l'analyse d'échantillons enrichis en laboratoire et l'analyse d'échantillons de CQ. Analyser un blanc de réactif de laboratoire pour s'assurer que la verrerie et les réactifs ne contiennent aucune perturbation incontrôlée.

La démonstration initiale des capacités consiste à analyser quatre échantillons enrichis préparés avec de l'eau de qualité réactif, avec récupération de proportions de chaque analyte correspondant à la plage acceptable ($\pm 30\%$ de la moyenne de récupération). Les proportions de substitués récupérés doivent être de 70 à 130 % dans les échantillons ou les blancs de méthode. La réponse obtenue pour l'étalon interne dans chaque chromatogramme ne doit pas s'écarter de plus de 30 % de celle obtenue pour le même étalon lors de la vérification quotidienne de l'étalonnage. Sinon, se servir de matrices d'échantillons et de blancs de laboratoire enrichis pour évaluer respectivement les proportions d'analytes récupérées et la qualité des résultats du laboratoire.

Comparaison avec d'autres méthodes

Aucune autre méthode s'appliquant au carbaryl et au carbofuran n'a fait l'objet d'un résumé.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustre le tableau 8, la méthode 5311 s'applique à dix *N*-méthylcarbamoxyoximes et *N*-méthylcarbammates, deux d'entre eux, le carbaryl et le carbofuran sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

**Tableau 8. Analytes auxquels s'applique la méthode 531.1 de l'EPA des É.-U.,
révision 3**

Analyte	N° CAS	Limite de détection estimative (µg/L)**	Concentration utilisée (µg/L)	Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel. (%)]
Aldicarbe	116-06-3	1,0	5	115	3,5
Aldicarbe-sulfone	1646-88-4	2,0	10	101	4,0
Aldicarbe-sulfoxyde	1646-87-3	2,0	10	97	4,9
Bavgon	114-26-1	1,0	5	106	3,2
Carbaryl*	63-25-2	2,0	10	97	5,8
Carbofuran*	1563-66-2	1,5	7,5	102	5,1
3 Hydroxycarbofuran	16655-82-6	2,0	10	102	4,1
Methiocarbe	2032-65-7	4,0	20	94	1,9
Methomyl	16752-77-5	0,5	2,5	105	4,2
Oxamyl	23135-22-0	2,0	10	100	4,0

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

** Limite de détection estimative. Il s'agit selon la valeur la plus élevée soit la limite de détection de la méthode (LDM) soit de la teneur du composé dans un échantillon donnant au dosage de l'extrait final un pic tel que le rapport signal/bruit est à peu près 5

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Cette méthode n'a été validée que dans un seul laboratoire et, comme l'indique le tableau 8, une limite de détection estimative (LDE) a été déterminée pour chaque analyte. Les limites de détection observées varient d'une eau à l'autre selon les perturbations présentes dans la matrice de l'échantillon analysé et l'instrument particulier utilisé. Les analytes qui ne sont pas séparés par la chromatographie ne peuvent pas être identifiés ni dosés individuellement à moins qu'il n'existe une autre méthode d'identification et de dosage.

Titre :

Deuxième méthode de dosage par entraînement et piégeage en chromatographie en phase gazeuse Méthode 6220C pour les composés insaturés, aromatiques ou non

Bibliographie

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17^e édition, 1989, American Public Health Association

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage de composés insaturés, aromatiques ou non, dans l'eau potable prête au débit ou à n'importe quel stade du traitement et les eaux de source brutes. Elle ne permet pas cependant de doser le styrène dans l'eau potable chlorée, vu sa vitesse d'oxydation.

Préparation des échantillons

Enlever le piston de deux seringues de 5 mL et fixer un robinet fermé à chacune d'elles. Chauffer l'échantillon à la température ambiante, ouvrir la bouteille à échantillon et verser soigneusement ce dernier dans le réservoir d'une des seringues, en la remplissant jusqu'à la faire déborder presque. Remettre le piston dans la seringue, renverser celle-ci et comprimer l'échantillon. Ouvrir le robinet et laisser sortir l'air qui reste dans la seringue en réglant le volume d'échantillon à 5 mL. Par le robinet, ajouter à l'échantillon 10,0 µL de la solution de substituts et 10,0 µL de la solution d'étalon interne à l'échantillon et refermer le robinet. Remplir la deuxième seringue de la même façon, à partir de la même bouteille. Conserver cette deuxième seringue en réserve pour procéder, au besoin, à une seconde analyse.

Analyse instrumentale

Faire buller un gaz inerte (hélium ou azote de qualité zéro) dans l'échantillon. Fixer les seringues et le dispositif les reliant au robinet du dispositif d'entraînement et soumettre l'échantillon à un entraînement d'une durée de 12,0 min ($\pm 0,1$ min) à la température ambiante. Les composés entraînés sont piégés dans un tube de sorbant. Une fois l'entraînement terminé, chauffer le tube de sorbant et y faire circuler de l'hélium à contre-courant afin de les desorber et de les entraîner dans une colonne de CPG.

Instruments requis

Chromatographe à phase gazeuse muni d'un détecteur à photo-ionisation (DPI).
Colonne n° 1 : colonne en acier inoxydable ou en verre de 1,5-2,5 m x 2,2 mm (diam int.) garnie de SP-1000 à 5 % et de Bentone-34 à 1,75 % sur Supelcoport (maille 100/120),
colonne n° 2 : colonne en acier inoxydable ou en verre de 1,5-2,5 m x 2,2 mm (diam int.) garnie de 1,2,3-tris(2-cyanoéthoxy)propane sur Chromosorbe W-AW (maille 60/80). Sont aussi nécessaires : un dispositif d'entraînement de 5 mL, un piège de sorbant et un appareil à desorption thermique.

Perturbations

La présence d'impuretés dans le gaz d'entraînement et la sortie de composés organiques dans la tuyauterie en aval du piège sont responsables de bien des problèmes de contamination. S'assurer par l'analyse quotidienne de blancs de méthode, que le système est exempt de contamination aux conditions d'analyse. Éviter de se servir de revêtements plastiques et de produits d'étanchéité pour filets qui ne sont pas en PTFE ou de régulateurs de débit munis de composantes en caoutchouc dans le dispositif d'entraînement et de piégeage.

Les échantillons peuvent être contaminés pendant l'expédition et le stockage par diffusion de produits organiques volatils (en particulier fluorocarbones et chlorure de méthylène) à travers le septum. Pour vérifier l'absence de ce genre de contamination, se servir d'un blanc de terrain préparé avec de l'eau de qualité réactif en le soumettant à l'ensemble de l'échantillonnage et de la manutention.

Chaque fois que des échantillons à teneur élevée et à teneur faible sont analysés consécutivement, il peut y avoir contamination croisée. Pour s'assurer de réduire ce genre de contamination, rincer le dispositif d'entraînement et la seringue avec de l'eau de qualité réactif entre les échantillons. Après l'analyse d'un échantillon inhabituellement concentré, analyser de l'eau de qualité réactif pour s'assurer que cette contamination n'a pas eu lieu. Dans le cas d'échantillons contenant de grandes quantités de matières hydrosolubles, de matières solides en suspension ou de composés à point d'ébullition élevé, ou de la présence de teneurs élevées en composés du groupe dosé, laver le dispositif d'entraînement au détergent, le rincer à l'eau distillée et l'assécher en le chauffant à l'étuve à 105 °C entre les analyses. Comme le piège et les autres pièces du système ont tendance à être contaminés, il faut souvent chauffer tout le système au four et le purger. Une autre source importante d'erreur est la perte de composés volatils.

Contrôle de la qualité requis

Avant de procéder à l'analyse des échantillons, l'analyste doit s'assurer, par l'analyse de blancs préparés avec de l'eau de qualité réactif, que le système d'analyse, la verrerie et les réactifs sont exempts de perturbations incontrôlées. Montrer, par l'analyse d'étalons de contrôle de la qualité, que le système de dosage est sous contrôle. Analyser un nombre d'étalons de contrôle égal à 10 % de celui de tous les échantillons analysés. Les proportions de produits récupérés qui sont acceptables vont de 60 % à 140 % de la valeur prévue.

Comparaison avec d'autres méthodes

Le principal avantage de cette méthode est le faible coût de l'équipement. Toutefois, mentionnons parmi ses inconvénients l'absence de LDM et une sélectivité moindre de la DPI en comparaison de la détection par spectrométrie de masse.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustre le tableau 9, la méthode 6220C s'applique à 28 composés organiques volatils, dont l'ensemble des 11 hydrocarbures aromatiques monocycliques et 4 des hydrocarbures chlorés qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Les limites de détection de la méthode (LDM) trouvées dans un seul laboratoire pour ces composés au moyen d'eau de qualité réactif et d'ajouts dosés de 0,2 µg/L varient de 0,01 à 0,05 µg/L selon le composé. Ces limites de détection varient aussi en fonction de l'instrument et des effets de matrice. Il est possible de mesurer des concentrations en composés aromatiques distincts allant jusqu'à 1500 µg/L. L'analyse de mélanges complexes renfermant des composés partiellement séparés peut être rendue difficile lorsque la différence des concentrations dépasse un facteur de 10.

Il est à noter qu'aucune plage spécifique d'analyse ni aucune LDM n'est fournie pour les composés pris séparément.

Tableau 9. Analytes auxquels s'applique la méthode SM 6220C

Analyte	N° CAS	Plage (µg/L)	Limite dét méth (µg/L)	Justesse (% de la valeur réelle)	Précision [écart-type rel (%)]
Benzene*	71-43-2	2,2-600	0,01-0,05	100	2,8
Bromobenzene	108-86-1	2,2-600	0,01-0,05	93	6,2
n-Butylbenzene	104-51-8	2,2-600	0,01-0,05	78	15,7
sec-Butylbenzene	135-98-8	2,2-600	0,01-0,05	80	11,0
tert-Butylbenzene	98-06-6	2,2-600	0,01-0,05	88	8,7
Chlorobenzène*	108-90-7	2,2-600	0,01-0,05	96	5,8
2-Chlorotoluene	95-49-8	2,2-600	0,01-0,05	Non listée	Non listée
4-Chlorotoluene	106-43-4	2,2-600	0,01-0,05	91	5,0
1,2-Dichlorobenzène*	95-54-1	2,2-600	0,01-0,05	92	7,1
1,3-Dichlorobenzène*	541-73-1	2,2-600	0,01-0,05	91	8,5
1,4-Dichlorobenzène*	106-46-7	2,2-600	0,01-0,05	95	6,4
Éthylbenzène*	100-41-4	2,2-600	0,01-0,05	93	8,5
Hexchlorobutadiene	87-68-3	2,2-600	0,01-0,05	74	16,8
Isopropylbenzene	98-82-8	2,2-600	0,01-0,05	88	8,7
4-Isopropyltoluene	99-87-6	2,2-600	0,01-0,05	Non listée	Non listée
Naphtalene	91-20-3	2,2-600	0,01-0,05	92	14,8
n Propylbenzène	103-65-1	2,2-600	0,01-0,05	83	9,3
Styrene*	100-42-5	2,2-600	0,01-0,05	Non listée	Non listée
Tetrachloroéthène*	127-18-4	2,2-600	0,01-0,05	97	7,8
Toluene*	108-88-3	2,2-600	0,01-0,05	94	6,6
1,2,3-Trichlorobenzène*	87-61-6	2,2-600	0,01-0,05	85	10,4
1,2,4-Trichlorobenzène*	120-82-1	2,2-600	0,01-0,05	86	10,1
Trichloroéthène*	79-01-6	2,2-600	0,01-0,05	97	6,8
1,2,4-Trimethylbenzene	95-63-6	2,2-600	0,01-0,05	75	8,7
1,3,5-Trimethylbenzene	108-67-8	2,2-600	0,01-0,05	92	8,7
m-Xylène*	108-38-3	2,2-600	0,01-0,05	90	7,7
o Xylène*	95-47-6	2,2-600	0,01-0,05	90	7,2
p Xylène*	106-42-3	2,2-600	0,01-0,05	85	8,7

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Titre

Dosage par extraction liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse Méthode 6410B pour les composés organiques dans les effluents municipaux et industriels

Bibliographie

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17^e édition, 1989, American Public Health Association

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage des composés organiques présents dans les effluents municipaux et industriels pouvant être extraits par partage avec un solvant organique et séparés par chromatographie en phase gazeuse

Préparation des échantillons

Alcaliniser les échantillons à $\text{pH} > 11$ avec une solution d'hydroxyde de sodium 10 N et les extraire au chlorure de méthylène. Concentrer les extraits sur un concentrateur de Kuderna-Danish (K-D). Acidifier ensuite la phase aqueuse à $\text{pH} < 2$ en se servant d'acide sulfurique et la reextraire au chlorure de méthylène. Concentrer les extraits sur concentrateur de K-D. Pour extraire la phase aqueuse au chlorure de méthylène on peut se servir d'ampoules à decantation ou d'extracteurs liquide-liquide en continu.

Analyse instrumentale

Ajouter un étalon interne à l'extrait d'échantillon, bien mélanger et injecter immédiatement de 2 à 5 μL d'échantillon dans le système CPG/SM, selon la technique d'entraînement au solvant pour réduire au maximum les pertes par adsorption, réaction chimique ou évaporation. L'utilisation d'une échantillonneuse automatique, permet d'injecter un volume plus petit d'échantillon (1,0 μL).

Instruments requis

Couplage chromatographe à phase gazeuse, spectromètre de masse et système de données (CPG/SM/SD). La colonne de CPG utilisée pour les composés neutres et basiques est une colonne en verre de 1,8 m x 2 mm (diam int), garnie de SP-2250 sur Supelcoport (maille 100/120 ou l'équivalent). S'il est possible de respecter les critères de contrôle de la qualité, on peut se servir d'autres colonnes garnies ou capillaires (par exemple, colonne capillaire de silice fondue de type DB-5).

Perturbations

La contamination des solvants, des réactifs, de la verrerie et du reste du matériel servant au traitement des échantillons peut causer des perturbations de méthode. Pour démontrer que tout le matériel est exempt de perturbations, il faut analyser régulièrement des blancs de réactifs de laboratoire. Laver toute la verrerie à fond le

plus tôt possible après son utilisation, en la rinçant avec le dernier solvant qu'on y a utilisé, la laver ensuite au détergent et à l'eau chaude et la rincer à l'eau distillée. Égoutter la verrerie à sec et la chauffer dans un four à moufle à 400 °C pendant une période de 15 à 30 minutes. Pour éliminer des matières thermostables comme les BPC, on peut remplacer le chauffage au four par des rinçages à l'acétone et à l'hexane. Une fois la verrerie sèche et refroidie, la boucher hermétiquement et la ranger dans un environnement propre.

Contrôle de la qualité requis

Comme contrôle de la qualité, faire des ajouts dosés à tous les échantillons de solutions étalons substitués et calculer les proportions de chaque substitut récupérées. Chaque jour que ces dosages sont effectués, il faut vérifier l'efficacité de la colonne de CPG et l'étalonnage du CPG/SM. Analyser des doubles de terrain pour évaluer la précision des mesures environnementales.

Comparaison avec d'autres méthodes

Bien que cela ne soit pas mentionné dans la méthode, elle devrait pouvoir s'appliquer à la fois aux matrices d'eaux de surface et d'eaux souterraines. On peut se servir de colonnes de CPG garnies ou capillaires et de spectromètres de masse à basse résolution. Elle ne s'applique pas à l'analyse des sols ni des sédiments.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustrent les tableaux 10 et 11, la méthode 6410B s'applique à 61 composés organiques extractibles en milieu basique ou neutre ainsi qu'à 11 composés organiques extractibles en milieu acide, dont l'ensemble des hydrocarbures aromatiques polycycliques, tous les esters phtaliques, 7 des pesticides, 8 des composés phénoliques, 3 des hydrocarbures aromatiques monocycliques et 2 des hydrocarbures chlorés qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La méthode 6410B de chromatographie en phase gazeuse sur colonne garnie ou capillaire avec détection par spectrométrie de masse (CPG/SM) est une méthode à large spectre permettant de détecter des composés semi-volatils après extraction liquide-liquide. Un volume mesuré d'échantillon est extrait au chlorure de méthylène, d'abord à un pH > 11, puis à un pH < 2. L'extrait est séché, concentré et analysé par CPG/SM. Bien que cette méthode puisse servir à doser tous les composés listés, ce n'est pas la méthode la plus sensible pour certaines classes de composés, car d'autres méthodes de CPG permettent d'en détecter des concentrations inférieures.

Tableau 10. Analytes auxquels s'applique la méthode SM 6410B

Analyte	N° CAS	Limite dét méth. (µg/L)	Plage (µg/L)	Biais et récup, λ* (µg/L)	Précision globale s' (µg/L)
Acenaphthene	83-32-9	19	5-1300	0,96C+0 19	0,21x-0,67
Acenaphthylene	208-96-8	35	5-1300	0,89C+0,74	0,26x 0,54
Aldrine*	309-00-2	19	5-1300	0 78C+1,66	0 43x+1,13
Anthracene	120-12-7	19	5-1300	0 80C+0,68	0 27x 0 64
Benzo(a)anthracene*	56-55 3	78	5 1300	0 88C-0 60	0 26x 0 28
Benzo(b)fluoranthene*	205 99-2	48	5-1300	0 93C-1 80	0 29x+0,96
Benzo(k)fluoranthene*	207-08-9	2,5	5-1300	0,87C-1 56	0 35x+0 40
Benzo(ghi)perylene	191 24-2	41	5 1300	0 98C-0 86	0 51x 0 44
Benzo(a)pyrene*	50-32 8	25	5 1300	0 90C-0 13	0 32x+1 35
β BHC	319 85-7	42	5-1300	0 87C 0 94	0 30x 1 94
δ-BHC	319 86 8	31	5-1300	0 29C-1 09	0 93x-0 17
Bis(2-chloroethoxy)methane	111 91 1	53	5-1300	1 12C 5 04	0 26x+2 01
Éther de bis(2 chloroethyle)	111 44 4	57	5-1300	0 86C 1 54	0 35x+0 10
Éther de bis(2-chloroisopropyle)	108 60 1	57	5-1300	1 03C 2 31	0 25x+1 04
Phtalate de bis(2 ethylhexyle)*	117 81 7	25	5-1300	0 84C 1 18	0 36x+0 67
Éther de phenyle et de 4-bromophenyle	101 55 3	19	5-1300	0 91C 1 34	0 16x+0 66
Phtalate de butyle et de benzyle*	85-68-7	25	5-1300	0 66C 1 68	0 53x+0 92
Chlordane*	57-74-9	Non listée	5-1300	Non listes	Non listee
2 Chloronaphtalene	91 58-7	19	5-1300	0,89C+0,01	0,13x+0 34
Ether de phenyle et de 4 chlorophenyle	7005 72-3	42	5-1300	0 91C+0 53	0 30x-0 46
Chrysene	218-01 9	25	5-1300	0 93C-1 00	0 33x-0 09
4 4 DDD	72 54-8	28	5-1300	0 56C-0 40	0 66x-0 96
4 4 DDE	72 55-9	56	5-1300	0 70C-0,54	0 39x-1 04
4 4' DDΓ*	50 29-3	47	5 1300	0 79C 3 28	0 65x-0 58
Dibenzo(a h)anthracene*	53 70-3	25	5 1300	0 88C+4,72	0 59x+0 25
Phtalate de di-n-butyle	84-74-2	25	5-1300	0 59C+0 71	0 39x+0 60
1 2 Dichlorobenzene*	95 50 1	19	5-1300	0 80C+0 28	0,24x+0 39
1 3 Dichlorobenzene*	541-73 1	19	5-1300	0 86C-0 70	0 41x+0 11

Tableau 10 (suite)

Analyte	N° CAS	Limite dét. méth (µg/L)	Plage (µg/L)	Biais et récup , x* (µg/L)	Précision globale s* (µg/L)
1,4-Dichlorobenzène*	106-46-7	4,4	5-1300	0,73C-1,47	0,29x+0,36
3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1	16,5	5-1300	1,23C-12,65	0,47x+3,45
Dieldrine*	60-57-1	2,5	5-1300	0,82C-0,16	0,26x-0,07
Phtalate de diéthyle*	84-66-2	1,9	5-1300	0,43C+1,00	0,52x+0,22
Phtalate de diméthyle*	131-11-3	1,6	5-1300	0,20C+1,03	1,05x-0,92
2,4-Dinitrotoluène	121-14-2	5,7	5-1300	0,92C-4,81	0,21x+1,50
2,6-Dinitrotoluène	606-20-2	1,9	5-1300	1,06C-3,60	0,19x+0,35
Phtalate de di-n-octyle*	117-84-0	2,5	5-1300	0,76C-0,79	0,37x+1,19
Endosulfan sulfate	1031-07-8	5,6	5-1300	0,39C+0,41	0,63x-1,03
Endrine-aldehyde	7421-93-4	Non listée	5-1300	0,76C-3,86	0,73x-0,62
Fluoranthène	206-44-0	2,2	5-1300	0,81C+1,10	0,28x-0,60
Fluorene	86-73-7	1,9	5-1300	0,90C-0,00	0,13x+0,61
Heptachlore*	76-44-8	1,9	5-1300	0,87C-2,97	0,50x-0,23
Heptachlore-époxyde*	1024-57-3	2,2	5-1300	0,92C-1,87	0,28x-0,64
Hexachlorobenzène*	118-74-1	1,9	5-1300	0,74C+0,66	0,43x-0,52
Hexachlorobutadiène	87-68-3	0,9	5-1300	0,71C-1,01	0,26x+0,49
Hexachloroéthane	67-72-1	1,6	5-1300	0,73C-0,83	0,17x+0,80
Indeno(1,2,3-cd)pyrene*	193-39-5	3,7	5-1300	0,78C-3,10	0,50x+0,44
Isophorone	78-59-1	2,2	5-1300	1,12C+1,41	0,33x+0,26
Naphtalène*	91-20-3	1,6	5-1300	0,76C+1,58	0,30x-0,68
Nitrobenzène	98-95-3	1,9	5-1300	1,09C-3,05	0,27x+0,21
N-Nitrosodi-n-propylamine	621-64-7	Non listée	5-1300	1,12C-6,22	0,44x+0,47
Arochlore 1016	12674-11-2	Non listée	5-1300	Non listée	Non listée
Arochlore 1221	11104-28-2	30	5-1300	Non listée	Non listée
Arochlore 1232	11141-16-5	Non listée	5-1300	Non listée	Non listée
Arochlore 1242*	53469-21-9	Non listée	5-1300	Non listée	Non listée
Arochlore 1248*	12672-29-6	Non listée	5-1300	Non listée	Non listée

Tableau 10 (suite)

Analyte	N° CAS	Limite dét méth. (µg/L)	Plage (µg/L)	Biais et récup, λ* (µg/L)	Précision globale s* (µg/L)
Arochlore 1254*	11097 69-1	36	5-1300	Non listés	Non listée
Arochlore 1260*	11096 82-5	Non listée	5-1300	0,81C-10,86	0,43x̄+1,82
Phénanthrène	85-01-8	5,4	5-1300	0,87C-0,06	0,15x̄+0,25
Pyrcne*	129-00-0	1,9	5-1300	0,84C-0,16	0,15x̄+0,31
Toxaphène	8001-35-2	Non listée	5-1300	Non listés	Non listée
1,2,4-Trichlorobenzène*	120-82-1	1,9	5-1300	0,94C-0,79	0,21x̄+0,39

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

x̄ = Proportions récupérées prévues pour au moins un dosage dans un échantillon dont la concentration est C

s = Écart type interlaboratoire prévu pour un dosage ou la concentration moyenne trouvée est x̄

C = Valeur réelle de la concentration

x̄ = Moyenne des proportions récupérées lors du dosage d'échantillons dont la concentration est C

Note : L'endrine, le δ-BHC (le lindane) et plusieurs autres composés se décomposent aux conditions alcalines de la première extraction

Tableau 11. Critères d'efficacité de la méthode pour les composés extractibles en milieu acide

Analyte	N° CAS	Limite dét méth µg/L	Plage µg/L	Biais (récup, λ)*	Précision globale, s* µg/L
4-Chloro-3-méthylphénol	59-50-7	3,0	5-1300	0,84C+0,35	0,29x̄+1,31
2-Chlorophénol*	95-57-8	3,3	5-1300	0,78C+0,29	0,28x̄+0,97
2,4-Dichlorophénol*	120-83-2	2,7	5-1300	0,87C+0,13	0,21x̄+1,28
2,4-Diméthyl-phénol*	105-67-9	2,7	5-1300	0,71C+4,41	0,22x̄+1,31
2,4-Dinitrophénol*	51-28-5	4,2	5-1300	0,81C-18,04	0,42x̄+26,29
2-Méthyl-4,6-dinitrophénol*	534-52-1	2,4	5-1300	1,04C-28,04	0,26x̄+23,10
2-Nitrophénol	88-75-5	3,6	5-1300	1,07C-1,15	0,27x̄+2,60
4-Nitrophénol	100-02-7	2,4	5-1300	0,61C-1,22	0,44x̄+3,24
Pentachlorophénol*	87-86-5	3,6	5-1300	0,93C+1,99	0,30x̄+4,33
Phénol*	108-95-2	1,5	5-1300	0,43C+1,26	0,35x̄+0,58
2,4,6-Trichlorophénol*	88-06-2	2,7	5-1300	0,91C-0,18	0,22x̄+1,81

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

x̄ = Proportions récupérées prévues pour au moins un dosage dans un échantillon dont la concentration est C

s = Écart-type interlaboratoire prévu pour un dosage ou la concentration moyenne trouvée est x̄

C = Valeur réelle de la concentration

x̄ = Moyenne des proportions récupérées lors du dosage d'échantillons dont la concentration est C

Note : L'endrine, le δ-BHC (le lindane) et plusieurs autres composés se décomposent aux conditions alcalines de la première extraction

Tableau 12. Étalons internes et substitués proposés

Fraction basique/neutre	Fraction acide
Aniline-d ₅	2-Fluorophenol
Anthracène-d ₁₀	Pentafluorophenol
Benzo(a)anthracene-d ₁₂	Phénol-d ₅
4,4'-Dibromobiphenyle	2-Perfluoromethylphénol
4,4'-Dibromooctafluorobiphenyle	
Décafluorobiphenyle	
2,2'-Difluorobiphenyle	
4-Fluoroaniline	
1-Fluoronaphtalene	
2-Fluoronaphtalene	
Naphtalene-d ₈	
Nitrobenzene-d ₅	
2,3 4 5,6-Pentafluorobiphenyle	
Phénanthrène-d ₁₀	
Pyridine-d ₅	

Titre

Dosage par extraction liquide-liquide et chromatographie en phase gazeuse Méthode 6020B

Bibliographie

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17^e édition, 1989, American Public Health Association

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage du phénol et de certains phénols substitués dans les effluents municipaux et industriels

Préparation des échantillons

Indiquer le niveau du ménisque sur la paroi de la bouteille à échantillon afin de pouvoir déterminer ultérieurement le volume du liquide contenu Verser tout l'échantillon dans une ampoule à décantation de 2 L Pour les échantillons riches en composés organiques, éliminer la possibilité de perturbation en faisant un lavage au solvant à pH basique, de la façon indiquée au paragraphe suivant Durant le lavage, éviter un contact prolongé ou trop intime avec le solvant, car il pourrait faire diminuer les proportions récupérées de certains phénols, notamment le phénol non substitué et le 2,4-diméthylphénol Lorsque l'échantillon est relativement propre, omettre le lavage et passer directement à l'extraction

Pour le lavage au solvant, régler le pH de l'échantillon à 12,0 au moins en se servant d'une solution de NaOH Ajouter 60 mL de chlorure de méthylène et agiter l'ampoule pendant 1 min en laissant sortir la pression de temps en temps Jeter le solvant S'il y a une décoloration importante de l'échantillon, répéter le lavage deux autres fois Avant de passer à l'extraction, régler le pH à une valeur comprise entre 1 et 2 avec du H₂SO₄ Extraire ensuite trois fois au chlorure de méthylène Monter un concentrateur de Kuderna-Danish (K-D) et concentrer l'extrait à 1 mL Démonter le concentrateur de K-D, l'égoutter et le refroidir

Chauffer un bain-marie à 100 °C Enlever la colonne Snyder et rincer le flacon et son joint du bas avec 1 à 2 mL de 2-propanol et recueillir les eaux de rinçage dans le tube du concentrateur Pour ce faire, se servir de préférence d'une seringue de 5 mL Monter une microcolonne Snyder à deux sphères sur le tube du concentrateur et mouiller préalablement le haut de la colonne avec environ 0,5 mL de 2-propanol Mettre le concentrateur de K-D dans le bain-marie Régler la position de l'appareil par rapport à la verticale pour que la concentration soit terminée en 5 à 10 minutes Quand le liquide semble concentré à 2,5 mL, démonter le concentrateur de K-D et le laisser s'égoutter et refroidir pendant au moins 10 minutes Ajouter 2 mL de 2-propanol par le haut de la microcolonne Snyder et recommencer l'étape de concentration déjà décrite Quand le liquide semble concentré à 0,5 mL, démonter le concentrateur de K-D et le laisser s'égoutter et refroidir pendant au moins 10 minutes

Enlever la colonne Snyder et rincer le joint inférieur avec une quantité minimale de 2-propanol. Amener le volume d'extrait à 1,0 mL. Boucher le tube du concentrateur et le ranger à 4 °C si le traitement ne se poursuit pas immédiatement. Si l'extrait doit être stocké pendant plus de 2 jours, le transvaser dans un flacon à capuchon vissant étancheifié au PTFE. Si l'échantillon n'a pas besoin d'être purifié davantage, passer tout de suite à son analyse par chromatographie. Dans le cas contraire, le purifier de la façon décrite ci-dessous.

Verser 4,0 g de silice dans une colonne chromatographique. Tapoter la colonne pour tasser le gel de silice et ajouter environ 2 g de Na_2SO_4 anhydre à son sommet. Faire une élution préalable avec 6 mL d'hexane en arrêtant tout juste avant d'exposer la couche de Na_2SO_4 à l'air. Jeter l'éluat. À la pipette, transvaser l'échantillon au sommet de la colonne. Éluer avec 10,0 mL d'hexane et jeter l'éluat. Faire les éluations suivantes dans l'ordre : première fraction 10,0 mL d'une solution de toluène à 15 % dans l'hexane, deuxième fraction 10,0 mL d'une solution de toluène à 40 % dans l'hexane, troisième fraction 10,0 mL d'une solution de toluène à 75 % dans l'hexane, quatrième fraction 10,0 mL d'une solution de 2-propanol à 15 % dans le toluène. Préparer tous les mélanges d'éluants en proportions volumiques (v/v). Les fractions peuvent être combinées à volonté selon les phénols ayant un intérêt particulier ou la concentration des perturbations.

Établir le volume initial d'échantillon en remplissant la bouteille à échantillon jusqu'au niveau du ménisque et en transvasant le liquide dans un cylindre gradué de 1000 mL. Noter le volume mesuré à 5 mL près.

Analyse instrumentale

Il s'agit d'une méthode de chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec détection par ionisation de flamme (DIF) ou par formation de dérivés décelables par capture d'électrons (DCE), qui permet de doser les phénols. En CPG/DIF, l'étalonnage interne se fait en mélangeant intimement les étalons à l'extrait d'échantillon immédiatement avant d'injecter de 2 à 5 μL d'extrait d'échantillon ou d'étalon dans le CPG selon la technique d'entraînement au solvant. L'emploi d'un dispositif automatique permet l'injection de volumes plus petits (1,0 μL). Noter le volume injecté à 0,05 μL près et l'aire ou la hauteur des pics obtenus.

Pour le dosage par CPG/DCE, il est nécessaire de former des dérivés des échantillons. À l'aide d'une pipette, transvaser 1,0 mL de la solution d'étalon ou d'extraits dans le 2-propanol dans un flacon à réaction en verre. Ajouter 1,0 mL du réactif à dérivatisation. Cette quantité suffit pour une solution dont la teneur totale en phénols ne dépasse pas 0,3 mg/L. Ajouter environ 3 mg de K_2CO_3 à cette solution et agiter légèrement. Boucher le flacon et le chauffer au bain-marie pendant 4 heures à 80 °C. Sortir le flacon du bain-marie et le laisser refroidir. Y ajouter 10 mL d'hexane et agiter vigoureusement pendant 1 minute. Ajouter 3,0 mL d'eau distillée désionisée et agiter pendant 2 minutes. Décanter une portion de la couche organique dans le tube d'un concentrateur et le boucher avec un bouchon de verre. Purifier la solution en suivant la marche décrite à la section **Préparation des échantillons**.

Avec la technique d'entraînement au solvant, ajouter dans le chromatographe à phase gazeuse de 2 à 5 μL des fractions obtenues. L'emploi d'un dispositif automatique permet l'injection de volumes plus petits (1,0 μL). Noter le volume injecté à 0,05 μL près et l'aire ou la hauteur des pics obtenus. Si les pics sortent de la plage de linéarité du système, diluer l'extrait et l'analyser de nouveau.

Instruments requis

Un système de chromatographie en phase gazeuse muni soit d'un détecteur à ionisation de flamme (DIF), soit d'un détecteur à capture d'électron (DCE). Le système doit permettre une programmation de la montée de température et l'injection en colonne. La colonne de CPG pour les composés non dérivés est une colonne en verre de 1,8 m x 2 mm (diamètre), garnie de SP-1240DA à 1 % ou de Supelcoport (maille 80/100 ou l'équivalent). Pour les dérivés de phénols, on se sert d'une colonne en verre de 1,8 m x 2 mm (diamètre), garnie d'OV-17 à 5 % ou de Chromosorbe W-AW-DMCS (maille 80/100 ou l'équivalent). S'il est possible de respecter les critères de contrôle de la qualité, on peut se servir d'autres colonnes garnies ou capillaires.

Perturbations

La contamination des solvants, des réactifs, de la verrerie et du reste du matériel servant au traitement des échantillons peut causer des perturbations de méthode. Pour démontrer que tout le matériel est exempt de perturbations, il faut analyser régulièrement des blancs de réactifs de laboratoire. Laver toute la verrerie à fond le plus tôt possible après son utilisation, en la rinçant avec le dernier solvant qu'on y a utilisé, la laver ensuite au détergent et à l'eau chaude et la rincer à l'eau distillée. Égoutter la verrerie à sec et la chauffer dans un four à moufle à 400 °C pendant une période de 15 à 30 minutes. Pour éliminer des matières thermostables comme les BPC, on peut remplacer le chauffage au four par des rinçages à l'acétone et à l'hexane. Une fois la verrerie sèche et refroidie, la boucher hermétiquement et la ranger dans un environnement propre.

Bon nombre des perturbations peuvent être éliminées par le procédé de purification décrit, mais il se peut, pour que la limite de détection de la méthode soit atteinte, que certains échantillons aient besoin d'une purification plus poussée. Il se peut que le lavage basique entraîne une mauvaise récupération du phénol non substitué et du 2,4-diméthylphénol.

Contrôle de la qualité requis

Le programme minimal de contrôle de la qualité consiste en une démonstration initiale des capacités du laboratoire et l'analyse régulière d'échantillons avec ajouts dosés. Analyser chaque jour un blanc d'eau de qualité réactif pour montrer que le système d'analyse ne cause aucune perturbation incontrôlée. Faire des ajouts dosés à 10 % des échantillons au moins avant de les analyser pour contrôler et évaluer la qualité des données de laboratoire. Il faut aussi démontrer que le système de mesure est fiable par l'analyse d'étalons de contrôle de la qualité.

Les étalons de contrôle de la qualité doivent être préparés à partir de quatre portions de 1 L d'eau de qualité réactif et avoir une concentration de 100 µg/L. Les échantillons de contrôle doivent être préparés et analysés de la même façon que les échantillons. Quand les proportions récupérées lors de l'analyse d'un composé ne satisfont pas aux critères établis, préparer un étalon de contrôle contenant ce composé et l'analyser.

Comparaison avec d'autres méthodes

Vu le manque relatif de sélectivité des détecteurs, cette méthode ne sert qu'à des fins de contrôle. Elle est cependant assez rapide et peu coûteuse. Son application est aussi limitée aux échantillons aqueux.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustre le tableau 13, la méthode 6420B s'applique à 11 phénols, dont 8 sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage des phénols. Lorsque des échantillons non familiers sont analysés, l'identification de chacun ou de l'ensemble des composés phénoliques doit être corroborée par les résultats d'au moins une autre technique. On peut aussi procéder par formation d'un dérivé, purification et CPG/DCE pour confirmer les mesures faites par CPG/DIF.

Tableau 13. Analytes auxquels s'applique la méthode SM 6420B

Analyte	N° CAS	CG/DIF Limite dét. méth. (µg/L)	CG/DCE** Limite dét. méth. (µg/L)	Plage (µg/L)	Biais (réc. λ)* (µg/L)	Précision globale s^* (µg/L)
4-Chloro-3-methylphenol	59-50-7	0,36	1 8	12-450	0,87C- 1,97	0,16 \bar{x} +1,41
2-Chlorophenol*	95-57-8	0 31	0,58	12-450	0,83C- 0,84	0,21 \bar{x} +0 75
2 4-Dichlorophénol*	120-83-2	0 39	0,68	12-450	0,81C+0,4 8	0,18 \bar{x} +0,62
2,4-Dimethylphénol*	105-67-9	0,32	0 63	12-450	0 62C- 1 64	0,25 \bar{x} +0 48
2,4-Dinitrophenol*	51-28-5	13,0	Non listee	12-450	0,80C- 1 58	0 29 \bar{x} +4,51
2-Méthyl-4 6-dinitrophenol*	523-52-1	16,0	Non listee	12-450	0,84C- 1 01	0,19 \bar{x} +5,85
2-Nitrophenol	88-75 5	0 45	0,77	12-450	0,81C- 0,76	0,14 \bar{x} +3,84
4-Nitrophenol	100-02-7	2 8	0,70	12-450	0,46C+0,1 8	0,19 \bar{x} +4 79
Pentachlorophenol*	87-86-5	7,4	0 59	12-450	0 83C+2 0 7	0 23 \bar{x} +0,57
Phenol*	108-95-2	0,14	2 2	12-450	0 43C+0,1 1	0 17 \bar{x} +0 77
2 4,6-Trichlorophenol*	88-06-2	0,64	0 58	12-450	0 86C- 0,40	0 13 \bar{x} +2 40

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

** On ne possède aucune donnée sur les biais et la précision pour la CPG/DCE

λ = Proportions récupérées prévues pour au moins un dosage dans un échantillon dont la concentration est C

s^* = Écart-type interlaboratoire prévu pour un dosage où la concentration moyenne trouvée est \bar{x}

C = Valeur réelle de la concentration

\bar{x} = Moyenne des proportions récupérées lors de dosages d'échantillons dont la concentration est C

Titre

Dosage des pesticides organochlorés et des polychlorobiphényles (BPC) par chromatographie en phase gazeuse Méthode 8080B de l'EPA des É -U , révision 2, novembre 1990

Bibliographie

Test Method for Evaluating Solid Waste (SW-846) Méthode 8080B de l'EPA des É -U , rév 1, novembre 1990, Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage de divers pesticides organochlorés et polychlorobiphényles dans des extraits préparés à partir d'eau, d'eaux souterraines, de sols et de sédiments

Préparation des échantillons

Au moyen d'un cylindre gradué de 1 L, mesurer 1 L (capacité nominale) d'échantillon et le transvaser entièrement dans un extracteur en continu. Si les concentrations prévues sont élevées, il est possible de prélever un volume d'échantillon plus petit et de le diluer à 1 L avec de l'eau de qualité réactif exempte de substances organiques. Vérifier le pH de l'échantillon avec un indicateur universel de pH et régler celui-ci, si nécessaire à 5,9 en ajoutant de l'acide sulfurique dilué 1:1 (v/v) ou de l'hydroxyde de sodium 10 N. Au moyen d'une pipette, ajouter 1,0 mL de la solution d'étalons substitués à chaque échantillon à extraire. Bien mélanger.

Dans chaque lot d'analyse, inclure dans un échantillon 1,0 mL d'étalon d'ajout dosé de matrice. Dans un ballon, ajouter de 300 à 500 mL de chlorure de méthylène et plusieurs pierres à ébullition. Ajouter suffisamment d'eau de qualité réactif dans l'extracteur pour en assurer le fonctionnement et extraire pendant 18-24 h. Laisser refroidir et débrancher ensuite le ballon. Concentrer avec l'appareil de Kuderna-Danish (K-D) décrit ci-dessous.

Monter un concentrateur de Kuderna-Danish (K-D) en fixant un tube à concentration de 10 mL sur un ballon à fond à évaporation de 500 mL. Assécher l'extrait en le filtrant sur une colonne à dessécher contenant environ 10 cm de sulfate de sodium anhydre. Recueillir l'extrait séché dans un concentrateur de K-D. Rincer le ballon qui contenait l'extrait de solvant avec 20-30 mL de chlorure de méthylène et filtrer les eaux de rinçage sur la colonne pour s'assurer d'avoir transvasé tout l'extrait. Ajouter une ou deux pierres à ébullition propres dans le ballon et fixer ce dernier à une colonne Snyder à trois sphères. Mouiller préalablement la colonne Snyder en y ajoutant par le haut environ 1 mL de chlorure de méthylène. Mettre le concentrateur de K-D dans un bain-marie chauffé à 80-90 °C et concentrer le solvant à vitesse constante pendant 10 à 20 min.

Lorsque le volume du liquide semble avoir atteint 1 mL, sortir le concentrateur de K-D du bain-marie et le laisser refroidir et s'égoutter pendant au moins 10 min. Enlever la colonne Snyder et rincer le ballon et son joint inférieur avec 1-2 mL de solvant d'extraction en recueillant celui-ci dans le tube du concentrateur. Passer à l'étape intitulée Reprise à l'hexane.

Sols et sédiments

L'étape qui suit doit être réalisée rapidement pour éviter de perdre les substances extractibles les plus volatiles. Dans un bécher de 400 mL, peser à 0,1 g près environ 30 g d'échantillon. Les échantillons humides ou non poreux (gommeux ou argileux), qui ne coulent pas dans la main comme le sable, doivent être mélangés à la spatule à 60 g de sulfate de sodium anhydre. Une fois le sulfate ajouté, l'échantillon doit s'écouler librement. Ajouter 1 mL d'étalons substitués à chaque échantillon, ajout dosé, étalon et blanc. Dans chaque lot d'analyse, choisir un échantillon et y faire un ajout dosé de 1 mL d'étalon. Ajouter immédiatement 100 mL d'un mélange (1/1) de chlorure de méthylène et d'acétone. Extraire pendant 3 minutes aux ultrasons en réglant la puissance à 10 (maximum) et en choisissant le mode pulsion (Pulse). Décanter les extraits et les filtrer (sous vide ou après centrifugation) sur papier Whatman n° 41. Décanter le solvant d'extraction.

Refaire l'extraction au moins deux autres fois avec des portions de solvant de 100 mL chacune. Décanter le solvant chaque fois. A la dernière extraction aux ultrasons, verser tout l'échantillon dans le Buchner et rincer avec le solvant ayant servi à l'extraction.

Assécher l'extrait en le filtrant sur une colonne contenant environ 10 cm de sulfate de sodium anhydre. Recueillir l'extrait séché dans le concentrateur de K-D. Laver le ballon de l'extracteur et la colonne de sulfate de sodium avec 100-125 mL du solvant d'extraction pour s'assurer d'avoir transvasé tout l'échantillon. Concentrer le solvant avec le concentrateur de Kuderna-Danish (K-D) de la façon décrite ci-dessus. Reprendre ensuite à l'hexane.

Reprise à l'hexane

Augmenter la température du bain-marie jusqu'à 90 °C environ. Enlever temporairement la colonne Snyder et ajouter 50 mL d'hexane et une nouvelle pierre à ébullition. Remettre la colonne Snyder en place. Concentrer le liquide jusqu'à ce que son volume semble avoir atteint 1 mL. Enlever le concentrateur de K-D et le laisser s'égoutter et refroidir pendant au moins 10 minutes. Enlever la colonne Snyder et rincer le ballon et son joint inférieur avec 1 à 2 mL d'hexane en recueillant le liquide dans le tube du concentrateur. Amener le volume d'extrait à 10,0 mL. Boucher le tube et le ranger au réfrigérateur à 4 °C si aucun autre traitement ne doit être apporté immédiatement. Si l'extrait doit être conservé pendant plus de deux jours, le transvaser dans un flacon à capuchon vissant ou serti, revêtu de téflon.

Analyse instrumentale

Injecter des portions d'échantillons de 2 à 5 μL dans un chromatographe à phase gazeuse (CPG) par la technique d'entraînement du solvant. Les composés sont détectés par un détecteur à capture d'électron (DCE) ou un détecteur à conductivité électrolytique (DCEH). Il est possible d'analyser des liquides organiques purs et dilués par injection directe.

Instruments requis

Chromatographe à phase gazeuse permettant l'injection en colonne, détecteur à capture d'électron (DCE), détecteur à conductivité électrolytique (DCEH). Colonne n° 1 : colonne en verre de 1,8 m x 4 mm (diam int.), garnie de SP-2250 à 1,5 % et de SP-2401 à 1,95 % sur Supelcoport (maille 100/120). Colonne n° 2 : colonne en verre de 1,8 m x 4 mm (diam int.), garnie d'OV-1 à 3 % sur Supelcoport (maille 100/120).

Perturbations

Les perturbations coextraites des échantillons varient considérablement d'une source à l'autre. Les esters phtaliques peuvent poser un problème majeur lors du dosage des pesticides avec un détecteur à capture d'électron. Ces composés apparaissent généralement dans le chromatogramme sous forme de pics larges élués tard, en particulier dans les fractions (à 15 et à 50 %) de purification sur Florisil. Les plastiques souples communs renferment diverses proportions de phtalates, qui sont facilement extraits ou lixiviés pendant le traitement des échantillons en laboratoire. Il est fréquent que de la verrerie propre soit contaminée (contamination croisée) lorsque des plastiques interviennent dans les étapes d'extraction, en particulier lorsque leur surface est mouillée par les solvants. La meilleure façon de limiter au maximum les perturbations dues aux phtalates est d'éviter tout contact avec des matières plastiques. Il se peut qu'il soit nécessaire de purifier à fond les réactifs et la verrerie pour éliminer la contamination de fond due aux phtalates. L'utilisation d'un détecteur à conductivité électrolytique ou d'un microcoulomètre permet d'éliminer complètement ce genre de contamination.

Les solvants, les réactifs, la verrerie et tout le reste du matériel servant au traitement des échantillons peuvent causer des artefacts ou des perturbations lors de l'analyse des échantillons. Il faut s'assurer, par l'analyse de blancs de méthode, qu'ils sont tous exempts de perturbations dans les conditions de dosage.

Contrôle de la qualité requis

Avant de commencer le traitement de tout échantillon, l'analyste doit démontrer, par l'analyse d'un blanc d'eau de qualité réactif, que toute la verrerie et tous les réactifs sont exempts de perturbations. Chaque fois qu'un échantillon est traité, un blanc de méthode doit être aussi pour se prémunir contre une contamination chronique du laboratoire. Les blancs doivent subir toutes les étapes nécessaires à la préparation et au dosage des échantillons.

Pour chaque lot analysé (jusqu'à 20 échantillons au maximum), il faut aussi analyser un blanc de réactif, un ajout dosé de matrice et un double ou un ajout dosé de matrice en double

Pour l'analyse par CPG, il faut vérifier l'efficacité du système en analysant des échantillons de contrôle de la qualité (CQ) Ces échantillons dissous dans l'acétone doivent contenir les concentrations suivantes de chacun des analytes pris séparément 4,4'-DDD, 10 µg/mL, 4,4'-DDT, 10 µg/mL, endosulfan II, 10 µg/mL, endosulfan-sulfate, 10 µg/mL, et tous les autres pesticides dosés, 2 µg/mL Si la méthode ne sert qu'à doser les BPC, le chlordane ou le toxaphène, la solution de l'échantillon de CQ dans l'acétone doit contenir une concentration de 50 µg/mL du paramètre à composantes multiples le plus représentatif

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode convient aux analyses de contrôle Elle n'est pas aussi sélective que les méthodes à détection au spectromètre de masse, mais elle est relativement peu coûteuse Elle a aussi l'avantage de s'appliquer à la fois aux matrices aqueuses et aux matrices solides (sols et sédiments)

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustre le tableau 14, cette méthode s'applique à 26 composés, dont 13 pesticides et hydrocarbures chlorés qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Cette méthode donne les conditions de chromatographie en phase gazeuse permettant de déceler des ppb de certains pesticides organochlorés et de BPC Avant de faire appel à cette méthode, il faut soumettre les échantillons à une extraction appropriée

La sensibilité de cette méthode dépend habituellement de la concentration des perturbations plutôt que des limitations des instruments Lorsque des perturbations empêchent de déceler les analytes, il est possible d'appliquer la méthode 8080 aux échantillons purifiés

Cette méthode fut testée par 20 laboratoires sur de l'eau de qualité réactif exempte de substances organiques, de l'eau potable, des eaux de surface et trois eaux usées industrielles additionnées de six concentrations d'ajouts dosés Les concentrations utilisées dans l'étude variaient de 0,5 à 30 µg/L pour les pesticides à une seule composante et de 8,5 à 400 µg/L pour ceux à composantes multiples La précision globale et la justesse de la méthode se sont avérées reliées directement à la concentration du paramètre, mais essentiellement indépendantes de la matrice de l'échantillon

**Tableau 14. Analytes auxquels s'applique la méthode 8080B de l'EPA des É.-U.,
révision 2**

Composé	N° CAS ^a	Limite dét méth. (µg/L)	Plage de conc. (µg/L)	Justesse [réc. (x*) (µg/L)]	Précision globale, S* (µg/L)
Aldrine	309-00-2	0,004	0,5-30	0,81C+0,04	0,20x-0,01
α-BHC	319-84-6	0,003	0,5-30	0,84C+0,03	0,23x-0,00
β-BHC	319-85-7	0,006	0,5-30	0,81C+0,07	0,33x-0,95
δ-BHC	319-86-8	0,009	0,5-30	0,81C+0,07	0,25x+0,03
γ-BHC (Lindane)	58-89-9	0,004	0,5-30	0,82C-0,05	0,22x+0,04
Chlordane (technique)	12789-03-6	0,014	8,5-400	0,82C-0,04	0,18x+0,18
4,4'-DDD	72-54-8	0,011	0,5-30	0,84C+0,30	0,27x-0,14
4,4'-DDE	72-55-9	0,004	0,5-30	0,85C+0,14	0,28x-0,09
4,4'-DDT	50-29-3	0,012	0,5-30	0,93C-0,13	0,31x-0,21
Dieldrine*	60-57-1	0,002	0,5-30	0,90C+0,02	0,16x+0,16
Endosulfan I	959-98-8	0,014	0,5-30	0,97C+0,04	0,18x+0,08
Endosulfan II	33212-65-9	0,004	0,5-30	0,93C+0,34	0,47x-0,20
Endosulfan-sulfate	1031-07-8	0,066	0,5-30	0,89C-0,37	0,24x+0,35
Endrine*	72-20-8	0,006	0,5-30	0,89C-0,04	0,24x+0,25
Endrine-aldehyde	7421-93-4	0,023	0,5-30	Non listée	Non listée
Heptachlore*	76-44-8	0,003	0,5-30	0,69C+0,04	0,16x+0,08
Heptachlore-epoxyde	1024-57-3	0,083	0,5-30	0,89C+0,10	0,25x-0,08
4,4'-Methoxychlore	72-43-5	0,176	0,5-30	Non listée	Non listée
Toxaphene	8001-35-2	0,24	8,5-400	0,80C+1,74	0,20x+0,22
Arochlore 1016	12674-11-2	nd	8,5-400	0,81C+0,50	0,15x+0,45
Arochlore 1221	1104-28-2	nd	8,5-400	0,96C+0,65	0,35x-0,62
Arochlore 1232	11141-16-5	nd	8,5-400	0,91C+10,79	0,13x+3,50
Arochlore 1242	53469-21-9	0,065	8,5-400	0,91C+10,79	0,31x+3,50
Arochlore 1248	12672-29-6	nd	8,5-400	0,91C+10,79	0,31x+3,50
Arochlore 1254	11097-69-1	nd	8,5-400	0,91C+10,79	0,31x+3,50
Arochlore 1260	11096-82-5	nd	8,5-400	0,91C+10,79	0,31x+3,50

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

x = Proportions récupérées prévues pour au moins un dosage dans un échantillon dont la concentration est C (µg/L)

s = Écart-type interlaboratoire prévu pour un dosage où la concentration moyenne trouvée est exprimée en µg/L

C = Valeur réelle de la concentration exprimée en µg/L

x̄ = Moyenne des proportions récupérées lors du dosage d'échantillons dont la concentration est C (µg/L)

Titre

Dosage de composés organiques volatils par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (CPG/SM) sur colonne garnie Méthode 8240B de l'EPA des E -U , révision 2, novembre 1990

Bibliographie

Test Method for Evaluating Solid Waste (SW-846) U S , EPA 1983 Méthode 8240B de l'EPA des E -U , rev 2, novembre 1990. Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique à presque tous les types d'échantillons, quelque soit leur teneur en eau, entre autres les eaux souterraines, les boues aqueuses, les liqueurs caustiques et acides, les solvants usés, les déchets huileux, les mousses, les goudrons, les déchets fibreux, les émulsions de polymères, les gâteaux de filtration, le charbon usé, les catalyseurs usés, les sols et les sédiments

Préparation des échantillons

Echantillons liquides

Enlever le piston d'une seringue de 5 mL et fixer un robinet fermé à la seringue Ouvrir la bouteille à échantillon, rechauffée à la température ambiante, et verser soigneusement l'échantillon dans le réservoir de la seringue, en la remplissant jusqu'à la faire déborder presque Remettre le piston dans la seringue, renverser celle-ci et comprimer l'échantillon Ouvrir le robinet et laisser sortir l'air qui reste dans la seringue en réglant le volume d'échantillon à 5,0 mL Le prélèvement d'une portion du liquide rend l'échantillon inutilisable par la suite pour une seconde analyse Par conséquent, si les substances organiques volatiles ne sont dosées que dans un seul flacon, l'analyste doit remplir immédiatement une deuxième seringue pour se prémunir contre la possibilité de contamination du premier échantillon Ce second échantillon n'est conservé que jusqu'à ce que l'analyste décide que l'analyse du premier échantillon s'est avérée adéquate Si on se sert d'une seringue de 20 mL, on ne peut en remplir qu'une seule Il n'est possible de procéder à l'analyse d'un second échantillon conservé dans une seringue que dans un intervalle de 24 heures Il faut faire attention à ce que l'air ne pénètre pas dans la seringue

Par le robinet, ajouter à l'échantillon 10 µL de la solution d'ajouts doses substitués et 10 µL d'étalon interne et refermer le robinet On peut mélanger les substitués et les étalons internes et les ajouter en une seule solution L'addition de 10 µL de la solution d'ajouts doses substitués à 5 mL d'échantillon donne une concentration de ces substitués de 50 µg/L

Sols/sédiments et déchets

On recommande de contrôler tous les échantillons par CPG avant de passer à l'analyse par entraînement et piégeage par CPG/SM. Pour ce faire, on peut se servir de la méthode de l'espace de tête (méthode 3810 de l'EPA) ou de la méthode d'extraction et de contrôle à l'hexadécane (méthode 3820 de l'EPA). Il se peut que ces échantillons contiennent des proportions de substances organiques entraînaibles susceptibles de contaminer le système d'entraînement et de piégeage, et de nécessiter par la suite un nettoyage poussé, donc une période d'arrêt des instruments. On se sert des données de contrôle pour décider si la méthode à utiliser est celle des faibles concentrations (0,005-1 mg/kg) ou celle des concentrations élevées (>1 mg/kg).

Méthode des faibles concentrations - Pour les échantillons dont la concentration en chaque composé entraînaible est <1 mg/kg. Elle ne s'applique qu'aux échantillons de sédiments/sols et aux déchets de consistance analogue (granulaire ou poreuse). Elle consiste à entraîner un échantillon chauffé de sédiments/sols mélangé à de l'eau de qualité réactive exempte de substances organiques, mais renfermant étalons internes et substituts. Analyser tous les blancs et les étalons dans les mêmes conditions que les échantillons.

Enlever le piston d'une seringue Luerlock de 5 mL munie d'un robinet. La remplir d'eau jusqu'à la faire déborder presque. Remettre le piston dans la seringue et comprimer l'échantillon pour en faire sortir l'air emprisonné. Régler le volume d'eau à 5,0 mL. Par le robinet, ajouter à l'échantillon 10 µL de la solution d'ajouts dosés substituts et 10 µL d'étalon interne.

Prélever un échantillon de 5 g si la concentration prévue est <0,1 mg/kg, ou un échantillon de 1 g si elle est comprise entre 0,1 et 1 mg/kg. Mélanger le contenu du récipient à échantillon à l'aide d'une spatule métallique étroite. Peser la quantité d'échantillon prélevée dans un dispositif à entraînement tare. Consigner cette masse. Verser l'eau contenant les ajouts dosés dans le dispositif d'entraînement, qui renferme la masse d'échantillon mesurée, et relier ce dispositif au système d'entraînement et de piégeage.

Méthode des concentrations élevées - Cette méthode consiste à extraire les sédiments/sols au méthanol. Les échantillons de déchets sont extraits ou dilués d'après leur solubilité dans le méthanol. Les déchets insolubles dans le méthanol sont dilués avec du tétraglyme ou du polyéthylène-glycol (PEG) de qualité réactive. On ajoute une portion de l'extrait à de l'eau de qualité réactive, exempte de substances organiques, contenant des étalons internes, on soumet la solution à un entraînement à la température ambiante. Tous les échantillons ayant une concentration prévue >1,0 mg/kg doivent être analysés selon cette méthode.

Mélanger le contenu du récipient à échantillon à l'aide d'une spatule métallique étroite. Si les sédiments/sols ou les déchets solides sont insolubles dans le méthanol, peser 4 g d'échantillon (masse sèche) dans un flacon taré de 20 mL. Consigner la masse trouvée. Si les déchets sont solubles dans le méthanol, le tétraglyme ou le PEG, peser 1 g (masse humide) dans un récipient tare (flacon à scintillation, tube à culture ou fiole jaugée de 10 mL). Ajouter rapidement 9,0 mL du solvant voulu, puis 1,0 mL de la solution d'étalons substituts dosés. Boucher et agiter pendant 2 minutes.

Enlever le piston d'une seringue Luerlock de 5,0 mL munie d'un robinet. La remplir d'eau jusqu'à la faire déborder presque. Remettre le piston dans la seringue et comprimer l'eau pour en faire sortir l'air emprisonné. Régler le volume à 4,9 mL. Ramener le piston à 5,0 mL pour permettre d'ajouter l'extrait d'échantillon et les étalons. Ajouter 10 µL de la solution d'étalon interne. Ajouter aussi le volume d'extrait de solvant indiqué au tableau 15 qui suit et un volume de solvant d'extraction ou de dissolution pour obtenir un volume total de 100 µL (sans compter le méthanol présent dans les étalons).

Tableau 15. Quantité d'extrait de méthanol nécessaire pour l'analyse de concentrations élevées dans des sols/sédiments selon la méthode 8240B de l'EPA

Plage de concentration approximative	Volume de l'extrait de méthanol ^a
500 - 10 000 µg/kg	100 µL
1 000 - 20 000 µg/kg	50 µL
5 000 - 100 000 µg/kg	10 µL
25 000 - 500 000 µg/kg	100 µL dilué à 1/50 ^b

Pour les concentrations supérieures à celles indiquées dans ce tableau, calculer le facteur de dilution approprié.

^a Le volume de méthanol ajouté aux 5 mL d'eau soumis à l'entraînement doit demeurer constant. Il faut donc ajouter dans la seringue de 5 mL la quantité de méthanol nécessaire pour que le volume contenu soit toujours de 100 µL.

^b Diluer une portion de l'extrait de méthanol et en prélever 100 µL pour dosage.

Analyse instrumentale

Injecter les composés volatils dans le chromatographe à phase gazeuse par la méthode d'entraînement et de piégeage ou directement (dans certains cas seulement). Pour la méthode d'entraînement et de piégeage, faire buller un gaz inerte (hélium ou azote de qualité zéro) dans 5 mL d'échantillon en solution à la température ambiante. Au moyen d'un tube de sorbant, piéger les composantes de l'échantillon qui sont entraînées. Une fois l'entraînement terminé, chauffer le tube de sorbant et y faire circuler un gaz inerte en sens inverse pour désorber les composantes piégées et les entraîner dans la colonne de CPG.

Instruments requis

Couplage chromatographe à phase gazeuse, spectromètre de masse et système de données. Colonne en verre de 6 pi x 0,1 po (diam. int.) garnie de SP-1000 à 1 % sur Carbopack-B (maille 60/80). Dispositif d'entraînement de 5 mL, piège sorbant et appareil de désorption thermique pouvant être relié à un système de CPG/SM.

Perturbations

La présence d'impuretés dans le gaz d'entraînement et la sortie de composés organiques dans la tuyauterie en aval du piège causent bien des problèmes de contamination. Il faut s'assurer, au moyen de blancs de réactifs de laboratoire, que le système est exempt de contamination aux conditions d'analyse. Il faut éviter de se servir de revêtements plastiques et de produits d'étanchéité pour filets qui ne sont pas en PTFE ou de régulateurs de débit comportant des composantes en caoutchouc dans le dispositif d'entraînement.

Les perturbations entraînées ou coextraites de l'échantillon varient considérablement d'une source à l'autre selon l'échantillon ou l'extrait faisant l'objet de l'essai. L'analyse de blancs de méthode dans les mêmes conditions que les échantillons peut permettre d'identifier ces perturbations. Chaque fois que des échantillons à teneur élevée et à teneur faible sont analysés consécutivement, il peut y avoir contamination croisée. Après chaque analyse d'un échantillon anormalement concentré, faire l'analyse d'eau de qualité réactive, exempte de substances organiques, pour s'assurer que ce genre de contamination n'a pas eu lieu. Il se peut qu'il soit nécessaire de soumettre le système d'entraînement et de piégeage à un chauffage au four et à un nettoyage poussé après l'analyse d'un échantillon à teneur élevée. On reconditionne les pièges contenant des mélanges de gel de silice et de charbon de noix de coco pour réduire le plus possible la libération d'eau résiduelle provenant des analyses précédentes.

Les échantillons peuvent être contaminés par diffusion dans l'échantillon, à travers le septum, de composés organiques volatils (en particulier le chlorure de méthylène et les fluorocarbones) pendant l'expédition et le stockage. Pour vérifier l'absence de ce genre de contamination, on se sert d'un blanc d'expédition qu'on soumet aux techniques d'échantillonnage et de manutention. Les laboratoires où les composés volatils sont analysés et les entrepôts réfrigérés où ils sont stockés doivent être absolument exempts de solvants.

Contrôle de la qualité requis

Avant même de commencer le traitement des échantillons, l'analyste doit démontrer par l'analyse d'un blanc d'eau de qualité réactive que le système d'analyse, la verrerie et les réactifs ne comportent pas de perturbations incontrôlées. À chaque extraction d'une série d'échantillons ou à chaque changement de réactif, soumettre un blanc d'eau de qualité réactive à toutes les étapes de la préparation et de l'analyse des échantillons afin de dépister une contamination chronique du laboratoire.

Pour chaque lot analysé (jusqu'à 20 échantillons), il faut aussi analyser un blanc de réactif, un ajout dosé de matrice et un double d'ajout dosé de matrice (la fréquence d'analyse d'ajouts dosés peut varier d'un programme de contrôle de la qualité à l'autre). Les blancs et les échantillons enrichis doivent subir toutes les étapes de la préparation et du dosage des échantillons.

Comparaison avec d'autres méthodes

La méthode 8240B de l'EPA s'applique à bon nombre d'analytes d'intérêt dans les eaux de surface, les eaux souterraines, les sols et les sédiments. En outre, c'est là une méthode sensible et très sélective, car l'identification et le dosage des polluants fait appel à la spectrométrie de masse. Toutefois, comme la colonne de chromatographie en phase gazeuse utilisée est une colonne garnie, les méthodes 8260 et 524.2 de l'EPA et la méthode normalisée 6210D offrent une meilleure résolution et une sensibilité quelque peu supérieure. Ces deux dernières méthodes ne s'appliquent pas cependant aux matrices de sols et de sédiments, mais plutôt à celles d'eaux de surface et d'eaux souterraines. C'est aussi la seule méthode permettant de doser les xylènes en tant que mélange d'isomères. Les autres méthodes qui s'appliquent servent toutes au dosage individuel des trois isomères du xylène.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustre le tableau 16, la méthode 8240B s'applique à 80 composés organiques volatils, dont 6 hydrocarbures aromatiques monocycliques et 14 hydrocarbures chlorés qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La méthode 8240B peut servir à doser la plupart des composés organiques volatils qui ont un point d'ébullition inférieur à 200 °C et qui sont insolubles ou légèrement solubles dans l'eau. Cette technique peut aussi s'appliquer aux composés volatils hydrosolubles. Toutefois, dans le cas des composés les plus solubles, les limites de dosage sont à peu près 10 fois plus élevées, vu le peu d'efficacité de l'entraînement. L'applicabilité de la méthode se limite aussi aux composés qui sont élués en pics étroits sur une colonne de CPG garnie de carbone graphité légèrement revêtu d'une Carbowax. Parmi ces composés, mentionnons les composés aromatiques, les cétones, les nitriles, les acétates, les acrylates, les éthers, les sulfures et les hydrocarbures halogénés de faible masse moléculaire.

La limite de dosage estimative (LDE) d'un composé donné par la méthode 8240 est environ 5 µg/kg (masse sèche) pour des échantillons de sols/sédiments, 0,5 mg/kg (masse humide) pour des déchets et 5 µg/L pour des eaux souterraines. Les LDE sont proportionnellement plus élevées pour des extraits d'échantillons et des échantillons qui ont besoin d'être dilués ou les échantillons dont le volume doit être réduit pour éviter la saturation du détecteur.

**Tableau 16. Analytes auxquels s'applique la méthode 8240B de l'EPA,
révision 2**

Analyte	N° CAS	Plage ^a	Limites estimatives de dosage ^b		Just ^c (µg/L)	Préc. ^d (µg/L)
			Eaux souter- raines (µg/L)	Sol/ sédim. faible conc. (µg/kg)		
Acetone	67-64-1	5-600 µg/L	100	100	Non listee	Non listee
Acetonitrile	75-05-8	5-600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Acroleine	107 02 8	5-600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Acrylonitrile	107 13 1	5-600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Alcool allylique	107-18 6	5 600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Chlorure d allyle	107-05-1	5-600 µg/L	5	5	0,93C+2 00	0 25 \bar{x} -1,13
Benzene*	71 43-2	5-600 µg/L	5	5	Non listee	Non listee
Chlorure de benzyle	100-44-7	5-600 µg/L	100	100	Non listee	Non listee
Bromoacetone	598 31-2	5 600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Bromodichloromethane	75 27 4	5-600 µg/L	5	5	1 03C-1 58	0,20 \bar{x} +1 13
Bromoforme	75-25 2	5-600 µg/L	5	5	1 18C-2 35	0 17 \bar{x} +1,38
Bromomethane	74-83 9	5-600 µg/L	10	10	1 00C	0 58 \bar{x}
2-Butanone	78-93-3	5-600 µg/L	100	100	Non listee	Non listee
Disulfure de carbone	75 15-0	5-600 µg/L	100	100	Non listee	Non listee
Tetrachlorure de carbone*	56 23-5	5-600 µg/L	5	5	1 10C 1,68	0,11 \bar{x} +0 37
Chlorobenzène*	108-90-7	5 600 µg/L	5	5	0 98C+2,28	0,26 \bar{x} 1,92
Chlorodibromomethane	124-48 1	5-600 µg/L	5	5	Non listee	Non listee
Chloroethane	75-00-3	5-600 µg/L	10	10	1 18C+0,81	0 29 \bar{x} +1 75
2-Chloroethanol	107-07 3	5 600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Éther de 2-chloroethyle et de vinyle	110-75-8	5 600 µg/L	10	10	1 00C	0 84 \bar{x}
Chloroforme*	67 66-3	5-600 µg/L	5	5	0 93C+0 33	0 18 \bar{x} +0 16
Chloromethane	74 87-3	5-600 µg/L	10	10	1 03C 1,81	0 58 \bar{x} +0 43
Chloroprene	126-99-8	5 600 µg/L	5	5	Non listee	Non listee
3-Chloropropionitrile	542 76-7	5-600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Dibromochloromethane	124-48-1	5 600 µg/L	Non listee	Non listee	1 01C-0 03	0 17 \bar{x} +0 49

Tableau 16 (suite)

Analyte	N° CAS	Plage ^a	Limites estimatives de dosage ^b		Just ^c (µg/L)	Préc. ^d (µg/L)
			Eaux souter- raines (µg/L)	Sol/ sédim. faible conc (µg/kg)		
1,2-Dibromo-3-chloropropane	96-12-8	5-600 µg/L	100	100	Non listée	Non listée
1,2-Dibromoethane	106-93-4	5-600 µg/L	5	5	Non listée	Non listée
Dibromomethane	74-95-3	5-600 µg/L	5	5	Non listée	Non listée
1,2-Dichlorobenzène*	95-50-1	5-600 µg/L	Non listée	Non listée	0,94C+4,47	0,30 \bar{x} -1,20
1,3-Dichlorobenzène*	541-73-1	5-600 µg/L	Non listée	Non listée	1,06C+1,68	0,18 \bar{x} 0,82
1,4-Dichlorobenzène*	106-46-7	5-600 µg/L	Non listée	Non listée	0,94C+4,47	0,30 \bar{x} 1,20
1,4-Dichloro-2-butène	764-41-0	5-600 µg/L	100	100	Non listée	Non listée
Dichlorodifluoromethane	75-71-8	5-600 µg/L	5	5	Non listée	Non listée
1,1-Dichloroethane*	75-34-3	5-600 µg/L	5	5	1,05C+0,36	0,16 \bar{x} +0,47
1,2-Dichloroethane*	107-06-2	5-600 µg/L	5	5	1,02C+0,45	0,21 \bar{x} -0,38
1,1-Dichloroéthène*	75-35-4	5-600 µg/L	5	5	1,12C+0,61	0,43 \bar{x} -0,22
<i>trans</i> -1,2-Dichloroéthène*	156-60-5	5-600 µg/L	5	5	1,05C+0,03	0,19 \bar{x} +0,17
1,2-Dichloropropane*	78-87-5	5-600 µg/L	5	5	1,00C	0,45 \bar{x}
1,3-Dichloro-2-propanol	96-23-1	5-600 µg/L	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
<i>cis</i> -1,3-Dichloropropène*	10061-01-5	5-600 µg/L	5	5	1,00C	0,52 \bar{x}
<i>trans</i> -1,3-Dichloropropène*	10061-02-6	5-600 µg/L	5	5	1,00C	0,34 \bar{x}
1,2,3,4-Diepoxybutane	1464-53-5	5-600 µg/L	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
1,4-Dioxane	123-91-1	5-600 µg/L	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Épichlorhydrine	106-89-8	5-600 µg/L	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Éthanol	64-17-5	5-600 µg/L	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Éthylbenzène*	100-41-4	5-600 µg/L	5	5	0,98C+2,48	0,26 \bar{x} -1,72
Oxyde d'éthylène	75-21-8	5-600 µg/L	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Méthacrylate d'éthyle	97-63-2	5-600 µg/L	5	5	Non listée	Non listée
2-Hexanone	591-78-6	5-600 µg/L	50	50	Non listée	Non listée
2-Hydroxypropionitrile	78-97-7	5-600 µg/L	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée

Tableau 16 (suite)

Analyte	N° CAS	Plage ^a	Limites estimatives de dosage ^b		Just ^c (µg/L)	Préc ^d (µg/L)
			Eaux souterraines (µg/L)	Sol/sédiment faible conc. (µg/kg)		
Iodomethane	74-88-4	5-600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Alcool isobutylique	78-83-1	5-600 µg/L	100	100	Non listee	Non listee
Malononitrile	109-77-3	5-600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Methacrylonitrile	126-98-7	5-600 µg/L	100	100	Non listee	Non listee
Chlorure de methylene	75-09-2	5-600 µg/L	5	5	0,87C+1,88	0,32x̄+4,00
Iodure de methyle	74-88-4	5-600 µg/L	5	5	Non listee	Non listee
Methacrylate de methyle	80-62-6	5-600 µg/L	5	50	Non listee	Non listee
4-Methyl-2-pentanone	108-10-1	5-600 µg/L	50	50	Non listee	Non listee
Pentachloroethane	76-01-7	5-600 µg/L	10	10	Non listee	Non listee
2-Picoline	109-06-8	5-600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Alcool propargylique	107-19-7	5-600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
6-Propiolactone	57-57-8	5-600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Propionitrile	107-12-0	5-600 µg/L	100	100	Non listee	Non listee
n-Propylamine	107-10-8	5-600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Pyridine	110-86-1	5-600 µg/L	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Styrene*	100-42-5	5-600 µg/L	5	5	Non listee	Non listee
1,1,1,2-Tetrachloroethane	630-20-6	5-600 µg/L	5	5	Non listee	Non listee
1,1,1,2-Tetrachloroethane*	79-34-5	5-600 µg/L	5	5	0,93C+1,76	0,20x̄+0,41
Tetrachloroethene*	127-18-4	5-600 µg/L	5	5	1,06C+0,60	0,16x̄-0,45
Toluene*	108-88-3	5-600 µg/L	5	5	0,98C+2,03	0,22x̄+1,71
1,1,1-Trichloroethane*	71-55-6	5-600 µg/L	5	5	1,06C+0,73	0,21x̄+0,39
1,1,2-Trichloroethane*	79-00-5	5-600 µg/L	5	5	0,95C+1,71	0,18x̄+0,00
Trichloroethene*	79-01-6	5-600 µg/L	5	5	1,04C+2,27	0,12x̄+0,59
Trichlorofluoromethane	75-69-4	5-600 µg/L	Non listee	Non listee	0,99C+0,39	0,34x̄-0,39
1,2,3-Trichloropropane	96-18-4	5-600 µg/L	5	5	Non listee	Non listee

Tableau 16 (suite)

Analyte	N° CAS	Plage ^a	Limites estimatives de dosage ^b		Just. ^c (µg/L)	Préc ^d (µg/L)
			Eaux souterraines (µg/L)	Sol/sédim faible conc (µg/kg)		
Acetate de vinyle	108-05 4	5-600 µg/L	50	50	Non listee	Non listee
Chlorure de vinyle	75 01-4	5-600 µg/L	10	10	1 00C	0,65x̄
Xylene (total)	1330 20-7	5-600 µg/L	5	5	Non listee	Non listee

Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

- ^a La méthode a fait l'objet d'essais dans 15 laboratoires sur des matrices - eau de qualité réactif exempté de substances organiques - eaux potables - eaux de surface et eaux usées industrielles (sans précision) - enrichies de six concentrations d'analytes dans la plage 5-600 µg/L
- ^b Les limites de dosage estimatives (LDE) pour l'échantillon varient fortement en fonction de la matrice. Les LDE listées ici le sont uniquement à titre d'indications et ne peuvent pas toujours être atteintes. Les LDE listées pour les sédiments/sols sont basées sur une masse humide. Les données sont normalement rapportées en fonction de la masse sèche. Les LDE seront par conséquent plus élevées si on fait le rapport à la masse sèche de chaque échantillon. On trouve au tableau 17 une estimation des facteurs multiplicatifs à utiliser pour d'autres types de matrices.
- ^c Proportions récupérées trouvées lors du dosage d'un échantillon dont la concentration est C (µg/L)
- ^d Précision globale trouvée lors du dosage d'échantillons ou la proportion récupérée moyenne est \bar{x} pour une concentration C exprimée en µg/L
- \bar{x} Proportion récupérée moyenne lors du dosage d'échantillons dont la concentration est C (µg/L)

Tableau 17. Facteurs multiplicatifs à utiliser pour trouver les limites de dosage estimatives de la méthode 8240B pour d'autres matrices que l'eau, les sols et les sédiments

Autres matrices	Facteur ^a
Déchets miscibles déchets liquides	50
Sols et boues fortement concentrées	125
Déchets non miscibles avec l'eau	500

^aLDE = [LDE pour des sédiments/sols à faible teneur (tableau 17)] X [Facteur]. Pour des échantillons non aqueux, le facteur est fonction de la masse humide

Titre

Dosage de composés organiques volatils par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (CPG/SM) sur colonne capillaire Méthode 8260A de l'EPA des E -U , révision 1, novembre 1990

Bibliographie

Test Method for Evaluating Solid Waste (SW-846) U S , EPA 1983 Méthode 8260A de l'EPA des E -U , rév 1, novembre 1990, Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette methode s'applique à presque tous les types d'échantillons, quelque soit leur teneur en eau, entre autres les eaux souterraines, les sols et les sédiments

Préparation des échantillons

Echantillons liquides

Enlever le piston d'une seringue de 5 mL et fixer un robinet ferme a la seringue S'il faut atteindre des limites de détection plus faibles, se servir d'une seringue de 25 mL Réchauffer la bouteille à echantillon a la temperature ambiante, l'ouvrir et verser soigneusement l'échantillon dans le reservoir de la seringue, en la remplissant jusqu'à la faire déborder presque Remettre le piston dans la seringue et comprimer l'échantillon Ouvrir le robinet et laisser sortir l'air qui reste dans la seringue en réglant le volume d'échantillon à 5,0 mL Le prelevement d'une portion du liquide rend l'échantillon inutilisable pour une analyse ultérieure Par conséquent, si les substances organiques volatiles ne sont dosees que dans un seul flacon, l'analyste doit remplir immédiatement une deuxieme seringue pour se prémunir contre la possibilité de contamination du premier echantillon Ce second échantillon n'est conserve que jusqu'à ce que l'analyste décide que l'analyse du premier échantillon s'est avérée adéquate Si on se sert d'une seringue de 20 mL, on ne peut en remplir qu'une seule Il n'est possible de procéder à l'analyse du second échantillon conservé dans une seringue que dans un intervalle de 24 heures Il faut faire attention à ce que l'air ne penetre pas dans la seringue

Par le robinet, ajouter a l'échantillon 10 µL de la solution d'ajouts doses substitués et 10 µL d'étalon interne et refermer le robinet On peut melanger les substitués et les étalons internes et les ajouter en une seule solution L'addition de 10 µL de la solution d'ajouts dosés substitués a 5 mL d'échantillon donne une concentration de ces substitués de 50 µg/L

Sols/sédiments et déchets

On recommande de contrôler tous les echantillons par CPG avant de passer à l'analyse par entraînement et piégeage par CPG/SM Pour ce faire, on peut se servir de la methode de l'espace de tête (methode 3810 de l'EPA) ou de la méthode d'extraction et de contrôle à l'hexadécane (methode 3820 de l'EPA) Il se peut que ces echantillons

contiennent des proportions de substances organiques perméables susceptibles de contaminer le système d'entraînement et de piégeage et de nécessiter un nettoyage poussé, donc une période d'arrêt des instruments. On se sert des données de contrôle pour décider si la méthode à utiliser est celle des faibles concentrations (de 0,005 à 1 mg/kg) ou des concentrations élevées (>1mg/kg)

Méthode des faibles concentrations - Pour les échantillons dont la concentration en chaque composé entraînable est <1 mg/kg. Elle ne s'applique qu'aux échantillons de sédiments/sols et aux déchets de consistance analogue (granulaire ou poreuse). Elle consiste à entraîner un échantillon chauffé de sédiments/sols mélangé à de l'eau de qualité réactif exempt de substances organiques, mais renfermant étalons internes et substitués. Analyser tous les blancs de réactifs et les étalons dans les mêmes conditions que les échantillons.

Enlever le piston d'une seringue Luerlock de 5 mL munie d'un robinet. La remplir d'eau jusqu'à la faire déborder presque. Remettre le piston dans la seringue et comprimer l'échantillon pour en faire sortir l'air emprisonné. Régler le volume d'eau à 5,0 mL. Par le robinet, ajouter à l'échantillon 10 µL de la solution d'ajouts doses substitués et 10 µL d'étalon interne.

Prélever un échantillon de 5 g si la concentration prévue est <0,1 mg/kg, ou un échantillon de 1 g si elle est comprise entre 0,1 et 1 mg/kg. Mélanger le contenu du récipient à échantillon à l'aide d'une spatule métallique étroite. Peser la quantité d'échantillon prélevée dans un dispositif à entraînement taré. Consigner cette masse. Ajouter l'eau contenant les ajouts doses dans le dispositif d'entraînement, qui renferme la masse d'échantillon mesurée, et relier ce dispositif au système d'entraînement et de piégeage.

Méthode des concentrations élevées - Cette méthode consiste à extraire les sédiments/sols au méthanol. Les échantillons de déchets sont extraits ou dilués d'après leur solubilité dans le méthanol. Les déchets insolubles dans le méthanol sont dilués avec du tétraglyme ou du polyéthylène-glycol (PEG) de qualité réactif. On ajoute une portion de l'extrait à de l'eau de qualité réactif, exempt de substances organiques, contenant des étalons internes et on soumet la solution à un entraînement à la température ambiante. Tous les échantillons ayant une concentration prévue >1,0 mg/kg doivent être analysés selon cette méthode.

Mélanger le contenu du récipient à échantillon à l'aide d'une spatule métallique étroite. Si les sédiments/sols ou les déchets solides sont insolubles dans le méthanol, peser 4 g d'échantillon (masse sèche) dans un flacon tare de 20 mL. Consigner la masse trouvée à 0,1 g près. Si les déchets sont solubles dans le méthanol, le tétraglyme ou le PEG, peser 1 g (masse humide) dans un récipient taré (flacon à scintillation, tube à culture ou fiole jaugée de 10 mL). Ajouter rapidement 9,0 mL du solvant voulu, puis 1,0 mL de la solution d'étalons substitués dosés. Boucher et agiter pendant 2 minutes.

Enlever le piston d'une seringue Luerlock de 5,0 mL munie d'un robinet. La remplir d'eau jusqu'à la faire déborder presque. Remettre le piston dans la seringue et comprimer l'eau pour en faire sortir l'air emprisonné. Régler le volume à 4,9 mL. Ramener le piston à 5,0 mL pour permettre d'ajouter l'extrait d'échantillon et les étalons. Ajouter 10 µL de la solution d'étalon interne. Ajouter aussi le volume d'extrait de

solvant indiqué au tableau 18 qui suit et un volume de solvant d'extraction ou de dissolution pour obtenir un volume total de 100 µL (sans compter le méthanol présent dans les étalons)

Tableau 18. Quantité d'extrait nécessaire pour l'analyse de concentrations élevées dans des sols/sédiments

Plage de concentration approximative	Volume de l'extrait ^a
500 - 10 000 µg/kg	100 µL
1 000 - 20 000 µg/kg	50 µL
5 000 - 100 000 µg/kg	10 µL
25 000 - 500 000 µg/kg	100 µL dilué à 1/50 ^b

Pour les concentrations supérieures à celles indiquées dans ce tableau, calculer le facteur de dilution approprié

^a Le volume de méthanol ajouté aux 5 mL d'eau soumis à l'entraînement doit demeurer constant. Il faut donc ajouter dans la seringue de 5 mL la quantité de méthanol nécessaire pour que le volume contenu soit toujours de 100 µL

^b Diluer une portion de l'extrait de méthanol et en prélever 100 µL pour dosage

Analyse instrumentale

Injecter les composés volatils dans le chromatographe à phase gazeuse par la méthode d'entraînement et de piégeage ou directement (dans certains cas seulement). Piéger les composantes de l'échantillon au moyen d'un tube de sorbant adéquat. Une fois l'entraînement terminé, chauffer le tube de sorbant et y faire circuler un gaz inerte en sens inverse pour désorber les composantes piégées. Les analytes sont désorbés directement dans une colonne capillaire à grand diamètre intérieur ou cryofocalisés sur une précolonne capillaire, puis évaporés rapidement dans une colonne capillaire à petit diamètre intérieur, où ils sont dosés.

Instruments requis

Couplage chromatographe à phase gazeuse, spectromètre de masse et système de données. Système d'analyse complet, dont un chromatographe avec programmation de la montée de température, permettant l'injection sans diviseur et un réglage du débit à différence constante. Réglage du four à une température inférieure à la température ambiante, dispositif d'entraînement, piège sorbant, appareil à désorption thermique et couplage avec précolonne capillaire pour l'utilisation de la technique cryogénique. Colonne n° 1 : colonne capillaire de 60 m x 0,75 mm (diam. int.) revêtue d'une pellicule de 1,5 µm de VOCOL. Colonne n° 2 : colonne capillaire de 30 m x 0,53 mm (diam. int.) revêtue d'une pellicule de 3 µm de DB-624 ou de VOCOL. Colonne n° 3 : colonne capillaire de 30 m x 0,32 mm (diam. int.) revêtue d'une pellicule de 1 µm de DB-5 ou de SE-54.

Perturbations

Les principales sources de contaminants sont les matières volatiles présentes dans le laboratoire et les impuretés contenues dans le gaz inerte d'entraînement et le sorbant du piège. Éviter de se servir de produits d'étanchéité à filets ou de tubes en plastique qui ne sont pas en poly(tétrafluoroéthylène) (PTFE), ou encore de régulateurs de débit comportant des composantes en caoutchouc, car ces matières dégagent des composés organiques qui se concentrent dans le piège durant l'entraînement. Il n'est pas permis de soustraire la concentration des blancs des valeurs obtenues lors du dosage des échantillons.

La contamination entraînée par l'analyse d'un échantillon à faible teneur en composés organiques volatils immédiatement après un échantillon à forte teneur en ce genre de composés peut causer des perturbations. Le moyen d'empêcher ce phénomène est de rincer le dispositif d'entraînement et les seringues à échantillonnage avec deux portions d'eau de qualité réactif exempte de substances organiques entre les analyses. Après l'analyse d'un échantillon renfermant de fortes concentrations en composés organiques volatils, il faut analyser au moins un blanc d'étalonnage pour s'assurer qu'il n'y a pas de contamination croisée. Dans le cas d'échantillons contenant de grandes quantités de matières hydrosolubles, de matières solides en suspension ou de composés à point d'ébullition élevé, ou de fortes concentrations des composés dosés, il peut être nécessaire de laver le dispositif d'entraînement avec une solution d'eau savonneuse, de le rincer avec de l'eau de qualité réactif exempte de substances organiques et de l'assécher en le chauffant à l'étuve à 105 °C. Dans les cas extrêmes, il peut être nécessaire de démonter tout le dispositif d'entraînement et de piégeage pour le nettoyer. Pour éviter de contaminer le système, il est fortement recommandé de contrôler les échantillons avant de les entraîner, de les piéger et de les analyser par CPG/SM. C'est tout particulièrement vrai dans le cas des échantillons de sols et de déchets.

Pour le dosage du chlorure de méthylène, il faut prendre des précautions spéciales. Il faut isoler l'aire de stockage et d'analyse des échantillons de toute source atmosphérique de ce composé, sinon une teneur de fond sera décelée. Comme le chlorure de méthylène diffuse à travers les tubes de PTFE, toutes les conduites à gaz vecteur et à gaz d'entraînement doivent être en acier inoxydable ou en cuivre. L'analyste doit porter des vêtements de laboratoire propres, car des vêtements qui auraient été déjà exposés à des vapeurs de chlorure de méthylène pendant une extraction liquide/liquide peuvent contribuer à contaminer les échantillons.

Les échantillons peuvent être contaminés pendant l'expédition et le stockage par diffusion, à travers le septum, de composés organiques volatils (en particulier le chlorure de méthylène et les fluorocarbones) dans les échantillons. Pour vérifier l'absence de ce genre de contamination, on peut se servir d'un blanc d'expédition préparé à partir d'eau de qualité réactif exempte de substances organiques et soumis au procédé d'échantillonnage et de manutention.

Contrôle de la qualité requis

Avant même de commencer le traitement des échantillons, l'analyste doit démontrer par l'analyse d'un blanc d'eau de qualité réactif que le système d'analyse, la verrerie et les réactifs sont exempts de perturbations incontrôlées. A chaque extraction d'une série d'échantillons ou à chaque changement de réactif, soumettre un blanc d'eau de qualité réactif à toutes les étapes de la préparation et de l'analyse des échantillons afin de dépister une contamination chronique du laboratoire.

Pour chaque lot analysé (jusqu'à 20 échantillons), il faut aussi analyser un blanc de réactif, un ajout dosé de matrice et un double d'ajout dose de matrice (la fréquence d'analyse des ajouts dosés peut varier d'un programme de contrôle de la qualité à l'autre). Les blancs et les échantillons enrichis doivent subir toutes les étapes de la préparation et du dosage des échantillons.

Des étalons d'ajouts doses de matrice doivent être préparés à partir de composés organiques volatils représentatifs des composés dosés. Les étalons internes recommandés sont le chlorobenzène- d_5 , le 1,4-difluorobenzène, le 1,4-dichlorobenzène- d_4 et le pentafluorobenzène. Préparer des solutions étalons secondaires contenant les composés d'intérêt seuls ou en mélange en diluant les solutions étalons mères au méthanol. Lorsqu'ils sont stockés, ces étalons secondaires doivent comporter un volume mort minimal et faire l'objet de contrôles fréquents de tout signe de dégradation ou d'évaporation, en particulier immédiatement avant de servir pour un étalonnage. Les conserver une semaine seulement, dans des flacons sans volume mort. Les substituts recommandés sont le toluène- d_8 , le 4-bromofluorobenzène et le dibromofluorométhane. Avant l'analyse par CPG/SM, il faut enrichir chaque échantillon d'un ajout dosé de 10 μ L de substitut.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode est complexe, mais le CQ est suffisant et la sélectivité du détecteur est telle que les laboratoires ayant de l'expérience obtiennent habituellement de bons résultats. Elle a l'avantage additionnel de s'appliquer à toutes les matrices d'intérêt, entre autres les sols, les sédiments et les eaux.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustre le tableau 19, la méthode 8260A s'applique à 58 composés organiques volatils, dont le naphthalène, l'ensemble des hydrocarbures aromatiques monocycliques et 14 des hydrocarbures chlorés qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

**Tableau 19. Analytes auxquels s'applique la méthode 8260A de l'EPA,
révision 1**

Analyte	N° CAS	LDM ** (µg/L)	Plage de conc. (µg/L)	Just moy. (% valeur réelle)	Précis. [écart-type rel (%)]
Benzene*	71-43-2	0,04	0,1 - 10	97	5,7
Bromobenzène	108-86-1	0,03	0,1 - 10	100	5,5
Bromochloromethane	74-97-5	0,04	0,5 - 10	90	6,4
Bromodichloromethane	75-27-4	0,08	0,1 - 10	95	6,1
Bromoforme	75-25-2	0,12	0,5 - 10	101	6,3
Bromométhane	74-83-9	0,11	0,5 - 10	95	8,2
n-Butylbenzene	104-51-8	0,11	0,5 - 10	100	7,6
sec-Butylbenzene	135-98-8	0,13	0,5 - 10	100	7,6
tert-Butylbenzene	98-06-6	0,14	0,5 - 10	102	7,3
Tétrachlorure de carbone*	56-23-5	0,21	0,5 - 10	84	8,8
Chlorobenzène*	108-90-7	0,04	0,1 - 10	98	5,9
Chloroethane	75-00-3	0,10	0,5 - 10	89	9,0
Chloroforme*	67-66-3	0,03	0,5 - 10	90	6,1
Chlorométhane	74-87-3	0,13	0,5 - 10	93	8,9
2-Chlorotoluène	95-49-8	0,04	0,1 - 10	90	6,2
4-Chlorotoluène	106-43-4	0,06	0,1 - 10	99	8,3
Dibromochlorométhane	124-48-1	0,05	0,1 - 10	83	7,0
1,2-Dibromo-3-chloropropane	96-12-8	0,26	0,5 - 10	92	19,9
1,2-Dibromoéthane	106-93-4	0,06	0,5 - 10	102	3,9
Dibromométhane	74-95-3	0,24	0,5 - 10	100	5,6
1,2-Dichlorobenzène*	95-50-1	0,03	0,1 - 10	93	6,2
1,3-Dichlorobenzène*	541-73-1	0,12	0,5 - 10	99	6,9
1,4-Dichlorobenzène*	106-46-7	0,03	0,2 - 20	103	6,4
Dichlorodifluorométhane	75-71-8	0,10	0,5 - 10	90	7,7
1,1-Dichloroéthane*	75-34-3	0,04	0,5 - 10	96	5,3
1,2-Dichloroéthane*	107-06-2	0,06	0,1 - 10	95	5,4
1,1-Dichloroéthène*	75-35-4	0,12	0,1 - 10	94	6,7

Tableau 19 (suite)

Analyte	N° CAS	LDM ** (µg/L)	Plage de conc (µg/L)	Just moy (% valeur réelle)	Précis [écart-type rel (%)]
<i>cis</i> -1,2-Dichloroéthène*	156-59-2	0,12	0,5 - 10	101	6,7
<i>trans</i> -1,2-Dichloroéthène*	156-60-5	0,06	0,1 - 10	93	5,6
1,2-Dichloropropane*	75-87-5	0,04	0,1 - 10	97	6,1
1,3-Dichloropropane	142-28-9	0,04	0,1 - 10	96	6,0
2,2-Dichloropropane	594-20-7	0,12	0,5 - 10	86	16,9
1,1-Dichloropropène	563-58-6	0,10	0,5 - 10	98	8,9
Ethylbenzène*	100-41-4	0,06	0,1 - 10	99	8,6
Hexachlorobutadiène	87-68-3	0,11	0,5 - 10	100	6,8
Isopropylbenzène	98-82-8	0,15	0,5 - 10	101	7,6
<i>p</i> -Isopropyltoluène	99-87-6	0,12	0,1 - 10	99	6,7
Chlorure de méthylène*	75-09-2	0,03	0,1 - 10	95	5,3
Naphtalène*	91-20-3	0,04	0,1 - 100	104	8,2
<i>n</i> -Propylbenzène	103-65-1	0,04	0,1 - 10	100	5,8
Styrène*	100-42-5	0,04	0,1 - 100	102	7,2
1,1,1,2-Tétrachloroéthane	630-20-6	0,05	0,5 - 10	90	6,8
1,1,2,2-Tétrachloroéthane*	79-34-5	0,04	0,1 - 10	91	6,3
Tétrachloroéthane*	127-18-4	0,14	0,5 - 10	89	6,8
Toluène*	108-88-3	0,11	0,5 - 10	102	8,0
1,2,3-Trichlorobenzène*	87-61-6	0,03	0,5 - 10	109	8,6
1,2,4-Trichlorobenzène*	120-82-1	0,04	0,5 - 10	108	8,3
1,1,1-Trichloroéthane*	71-55-6	0,08	0,5 - 10	98	8,1
1,1,2-Trichloroéthane*	79-00-5	0,10	0,5 - 10	104	7,3
1,1,1-Trichloroéthène*	79-01-6	0,19	0,5 - 10	90	7,3
Trichlorofluorométhane	75-69-4	0,08	0,5 - 10	89	8,1
1,2,3-Trichloropropane	96-18-4	0,32	0,5 - 10	108	14,4
1,2,4-Triméthylbenzène	95-63-6	0,13	0,5 - 10	99	8,1
1,3,5-Triméthylbenzène	108-67-8	0,05	0,5 - 10	92	7,4

Tableau 19 (suite)

Analyte	N° CAS	LDM ** (µg/L)	Plage de conc (µg/L)	Just moy (% valeur réelle)	Précis. [écart-type rel. (%)]
Chlorure de vinyle	75-01-4	0,17	0,5 - 10	98	6,7
<i>o</i> -Xylène*	95-47-6	0,11	0,1 - 31	103	7,2
<i>m</i> -Xylène*	108-38-3	0,05	0,1 - 10	97	6,5
<i>p</i> -Xylène*	106-42-3	0,13	0,5 - 10	104	7,7

* Analytes ciblés par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

** LDM pour un volume de 25 mL d'échantillon

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La méthode 8260A peut servir à doser la plupart des composés organiques volatils qui ont un point d'ébullition inférieur à 200 °C et qui sont insolubles ou légèrement solubles dans l'eau. Cette technique peut aussi s'appliquer aux composés volatils hydrosolubles. Toutefois, dans le cas des composés les plus solubles, les limites de dosage sont à peu près 10 fois plus élevées, vu le peu d'efficacité de l'entraînement. Parmi ces composés, mentionnons les composés aromatiques, les cétones, les nitriles, les acétates, les acrylates, les éthers, les sulfures et les hydrocarbures halogénés de faible masse moléculaire.

La limite de détection de la méthode (LDM) est définie comme la concentration minimum d'une substance qu'il est possible de mesurer et de consigner en étant sûr à 99 % que cette valeur est supérieure à zéro. La LDM atteinte lors d'une analyse particulière varie selon la sensibilité de l'instrument et les effets de matrice.

Cette méthode a fait l'objet d'essais dans un seul laboratoire sur colonne capillaire à grand diamètre intérieur avec de l'eau contenant des ajouts dosés dont la concentration variait de 0,5 à 10 µg/L. Des données de précision et de justesse obtenues dans un seul laboratoire pour les analytes visés sont fournies au tableau 19, de même que les LDM calculées.

Titre

Dosage de composés organiques semi-volatils par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (CPG/SM) sur colonne capillaire Méthode 8270B de l'EPA des E -U , révision 2, novembre 1990

Bibliographie

Test Method for Evaluating Solid Waste (SW-846) U S , EPA 1983 Méthode 8270B de l'EPA des E -U , rév 2, novembre 1990, Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette methode s'applique au dosage de composés organiques semi-volatils dans des extraits de tous types de matrices de déchets solides, de sols et d'eaux souterraines Bien que les eaux de surface ne soient pas mentionnées de façon spécifique, la méthode s'applique aussi aux échantillons d'eau de rivières, de lacs, etc

Préparation des échantillons

Echantillons liquides

A l'aide d'un cylindre gradué de 1 L, mesurer 1 L (capacité nominale) d'échantillon et le transvaser en entier dans un extracteur en continu Si des concentrations élevées sont attendues, on peut prélever un volume d'échantillon plus petit et le diluer à 1 L avec de l'eau de qualité réactif exempte de substances organiques Vérifier le pH de l'échantillon et le régler, au besoin, à < 2 avec de l'acide sulfurique dilué à raison de 1:1 (v/v) A l'aide d'une pipette, ajouter 1,0 mL de la solution d'étalon substitut à chaque échantillon Pour le dosage des composés basiques ou neutres et des composés acides, la quantité d'ajouts dosés de substituts et de matrice additionnée à l'échantillon doit donner une teneur finale de 100 ng/ μ L en chacun des analytes basiques ou neutres et de 200 ng/ μ L en chacun des analytes acides dans l'extrait à analyser (en supposant un volume d'injection de 1 μ L)

Ajouter 300-500 mL de chlorure de méthylène et quelques pierres à ébullition dans les ballons à fond rond Mettre suffisamment d'eau dans l'extracteur pour s'assurer qu'il fonctionne bien Extraire pendant 18-24 heures

Au moyen d'une solution d'hydroxyde de sodium 10 N, régler le pH de la phase aqueuse à > 11 et l'extraire au chlorure de méthylène pendant une autre période de 18-24 heures

Assecher l'extrait en le filtrant sur une colonne contenant du sulfate de sodium anhydre et le concentrer jusqu'à un volume de 1 mL sur un concentrateur de Kuderna-Danish

Sols/sédiments et boues

Les étapes suivantes doivent être réalisées rapidement sur à peu près 30 g d'échantillon pour éviter de perdre les substances extractibles les plus volatiles Les échantillons humides ou non poreux (de type gommeux ou argileux) doivent être

mélangés avec du sulfate de sodium anhydre jusqu'à ce qu'ils s'écoulent librement comme du sable. Ajouter 1 mL d'étalons substitués à tous les échantillons, ajouts dosés, étalons et blancs.

Pour chaque lot d'analyse, choisir un échantillon et l'enrichir de 1,0 mL d'un étalon d'ajout dosé de matrice. Pour le dosage des composés basiques ou neutres et des composés acides, la quantité d'ajouts dosés de substitués et de matrice additionnée à l'échantillon doit donner une teneur finale de 100 ng/μL en chacun des analytes basiques ou neutres et de 200 ng/μL en chacun des analytes acides dans l'extrait à analyser (en supposant un volume d'injection de 1 μL). Ajouter immédiatement 100 mL d'un mélange 1:1 de chlorure de méthylène-acétone et extraire aux ultrasons pendant 3 minutes, puis décanter ou filtrer les extraits. Refaire l'extraction deux autres fois au moins.

Assécher l'extrait en le filtrant sur une colonne contenant du sulfate de sodium anhydre et le concentrer jusqu'à un volume de 1 mL sur un concentrateur de Kuderna-Danish.

Analyse instrumentale

Dans des cas très rares, il peut être pertinent d'injecter l'échantillon directement dans le système de CPG/SM, mais cela entraîne des limites de détection très élevées (environ 10 000 μg/L). Généralement, un volume de 1 mL d'extrait d'échantillon préparé est enrichi de 10 μL de solution d'étalon interne immédiatement avant le dosage par CPG/SM. Le volume injecté doit contenir à peu près 100 ng de chaque substitut basique ou neutre et 200 ng de chaque substitut acide (en supposant un volume d'injection de 1 μL).

Instruments requis

Couplage chromatographe à phase gazeuse et spectromètre de masse (CPG/SM) et système de données. La colonne de CPG utilisée est une colonne capillaire de silice fondue de 30 m x 0,25 mm (diam. int.) ou 0,32 mm (diam. int.) revêtue d'une pellicule de silicone de 1 μm. Extracteur liquide-liquide en continu à joints et robinets de téflon ou de verre ne demandant aucune lubrification, concentrateur de K-D, bain-marie et disrupteur ultrasonique à puissance minimale de 300 watts fonctionnant en mode pulsion.

Perturbations

Il faut contrôler l'absence de perturbations dans les données brutes de CPG/SM recueillies pour chaque blanc, échantillon ou ajout dosé. Chaque fois qu'un échantillon à concentration élevée est analysé immédiatement avant un échantillon à concentration faible, il peut y avoir contamination croisée. Pour réduire ce phénomène, il faut rincer la seringue à échantillonnage entre les prélèvements avec le solvant utilisé. Chaque fois qu'un échantillon ayant une concentration anormalement élevée est analysé, il faut analyser ensuite un blanc de solvant pour s'assurer qu'il n'y a pas de contamination croisée.

Contrôle de la qualité requis

À chaque poste de 12 heures, se servir d'une solution de décafluorotriphényl-phosphine (DFTPP) dans le chlorure de méthylène (50 ng/μL) pour régler le système de CPG/SM, au même intervalle, vérifier aussi l'efficacité du système avant de commencer les analyses. Au moyen d'un étalon contenant du 4,4-DDT, du pentachlorophénol et de la benzidine à raison de 50 ng/μL chacun, vérifier l'inertie de l'injecteur et l'efficacité de la colonne de CPG. À toutes les 12 heures durant l'analyse, il faut doser une solution d'étalonnage dont la concentration se situe dans l'intervalle moyen pour chaque composé d'intérêt, y compris tous les substitués nécessaires.

Une fois vérifiée l'efficacité du système, contrôler la validité de l'étalonnage initial à l'aide de composés servant au contrôle de l'étalonnage (CCE) (voir tableau 20). Toute différence supérieure à 20 % pour quelque composé que ce soit est une limite que le laboratoire doit considérer comme un avertissement. Lorsque la différence est inférieure à 30 % pour chacun des CCE, on considère que l'étalonnage initial est valide.

Tableau 20. Composés servant au contrôle de l'étalonnage

Fraction Basique ou neutre	Fraction acide
Acenaphène	4-Chloro-3-méthylphénol
1,4-Dichlorobenzène	2,4-Dichlorophénol
Hexachlorobutadiène	2-Nitrophénol
N-Nitrosodiphénylamine	Phénol
Phtalate de di-n-octyle	Pentachlorophénol
Fluoranthène	2,4,6-Trichlorophénol
Benzo(a)pyrène	

Lors du contrôle de l'étalonnage, les signaux et les temps de rétention des étalons internes doivent être évalués immédiatement après ou pendant la saisie des données. Si le temps de rétention de n'importe quel étalon interne change de plus de 30 secondes par rapport au dernier contrôle d'étalonnage (12 heures auparavant) il faut inspecter le système de chromatographie pour s'assurer qu'il n'est pas dérégulé et, au besoin, apporter les corrections qui s'imposent. Si l'aire sous le pic de la courbe du courant d'ionisation électronique (CCIE) change d'un facteur de deux (de - 50 % à + 150 %) pour l'un ou l'autre des étalons internes en comparaison du dernier étalonnage quotidien, il faut inspecter le spectromètre de masse pour s'assurer qu'il n'est pas dérégulé et, au besoin, apporter les corrections pertinentes.

Avant même de commencer le traitement des échantillons, l'analyste doit s'assurer par l'analyse d'un blanc d'eau de qualité réactif que le système d'analyse, la verrerie et les réactifs sont exempts de perturbations incontrôlées. À chaque extraction d'une série d'échantillons ou à chaque changement de réactif, soumettre un blanc d'eau de qualité réactif à toutes les étapes de la préparation et de l'analyse des échantillons afin de dépister une contamination chronique du laboratoire.

Pour chaque lot analyse (jusqu'à 20 échantillons), il faut aussi analyser un blanc de réactif, un ajout dose de matrice et un double d'ajout dosé de matrice (la fréquence d'analyse des ajouts dosés peut varier d'un programme de contrôle de la qualité à l'autre). Les blancs doivent subir toutes les étapes de la préparation et du dosage des échantillons.

Pour le contrôle de la qualité, il est nécessaire d'avoir un concentré d'échantillon de référence renfermant une concentration de 100 mg/L de chaque analyte dans le méthanol. Ce concentré peut être préparé à partir d'étalons purs ou acheté sous forme de solution certifiée. S'il est préparé en laboratoire, il doit l'être à partir de solutions étalons mères distinctes de celles utilisées pour l'étalonnage. Préparer des solutions d'échantillons de référence de CQ ayant une concentration de 100 µg/L en ajoutant le concentré à de l'eau de qualité réactif exempte de substances organiques. Bien mélanger les échantillons de référence de CQ et les analyser.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode est complexe et coûteuse d'utilisation, mais c'est la plus complète qui existe pour le dosage des polluants organiques. Elle a aussi l'avantage de s'appliquer aux eaux de surface, aux eaux souterraines, aux sols, aux sédiments et, en plus, aux déchets solides et liquides.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Le tableau 21 illustre cette méthode qui s'applique à 259 composés organiques semi-volatils, dont 10 des phénols, 8 des hydrocarbures chlorés, 12 des pesticides, 6 des paramètres organiques divers et l'ensemble des hydrocarbures aromatiques polycycliques qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés. Les critères d'efficacité de la méthode sont présentés au tableau 21.

Tableau 21. Analytes auxquels s'applique la méthode 8270B de L'EPA

Composés	N° CAS	Limites estimatives de dosage ^b		Justesse (µg/L)	Précision globale (µg/L)
		Eau souterraine (µg/L)	Sol/sédim conc. faible (µg/kg)		
Acenaphtene	83 32-9	10	660	0 96C+0 19	0 21x-0 67
Acenaphtene-d ₁₀ (É 1)		Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Acenaphthylène	208 96 8	10	660	0 89C+0,74	0 26x 0 54
Acetophenone	98-86 2	10	ND	Non listee	Non listee
2 Acetylaminofluorene	53-96 3	20	ND	Non listee	Non listee
1 Acetyl-2 thio-uree	591 08 2	1000	ND	Non listee	Non listee
Aldrine*	309-00-2	Non listee	Non listee	0 78C+1 66	0,43x+1,13
2-Aminoanthraquinone	117-79-3	20	ND	Non listee	Non listee
Aninoazobenzene	60 09-3	10	ND	Non listee	Non listee
4-Aminobiphenyle	92 67-1	20	ND	Non listee	Non listee
3-Amino 9 ethylcarbazole	132 32-1	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Anilazine	101 05 3	100	ND	Non listee	Non listee
Aniline	62-53 3	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
o Anisidine	90-04 0	10	ND	Non listee	Non listee
Anthracene	120-12 7	10	660	0,80C+0 68	0 27x-0,64
Aramite	140-57-8	20	ND	Non listee	Non listee
Arochlore 1016	12674 11 2	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Arochlore 1221	11104 28-2	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Arochlore 1232	11141 16-5	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Arochlore 1242*	53-469-21-9	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Arochlore 1248*	12672 29 6	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Arochlore 1254*	11097-69 1	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Arochlore 1260*	11096-82 5	Non listee	Non listee	0 81C 10 86	0 43x+1 82
Azinphos-methyl	86-50 0	100	ND	Non listee	Non listee
Barbane	101-27-9	200	ND	Non listee	Non listee
Benzidine	92 87-5	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Acide benzoïque	65 85-0	50	3300	Non listee	Non listee

Tableau 21 (suite)

Composés	N° CAS	Limites estimatives de dosage ^b		Justesse (µg/L)	Précision globale (µg/L)
		Eau souterraine (µg/L)	Sol/sédim conc faible (µg/kg)		
Benzo(a)anthracene*	56-55-3	10	660	0,88C-0,60	0,26x-0,21
Benzo(b)fluoranthene*	205-99-2	10	660	0,93C-1,80	0,29x+0,96
Benzo(k)fluoranthene*	207-08-9	10	660	0,87C-1,56	,035x+0,40
Benzo(g,h,i)perylene	191-24-2	10	660	0,98C-0,86	0,51x+0,44
Benzo(a)pyrene*	50-32-8	10	660	0,90C-0,13	0,32x+1,35
p Benzoquinone	106-51-4	10	ND	Non listée	Non listée
Alcool benzylique	100-51-6	20	1300	Non listée	Non listée
α-BHC	319-84-6	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
β-BHC	319-85-7	Non listée	Non listée	0,87C-0,94	0,30x+1,94
δ BHC	319-86-8	Non listée	Non listée	0,29C-1,09	0,93x+0,17
γ BHC (Lindane)*	58-89-9	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
bis(2-chloroethoxy)méthane	111-91-1	10	660	1,12C-5,04	0,26x+2,01
Éther bis(2-chloroéthylrique)	111-44-4	10	660	0,86C-1,54	0,35x+0,10
Éther bis(2-chloroisopropylrique)	108-60-1	10	660	1,03C-2,31	0,25x+1,04
Phtalate de bis(2-éthylhexyle)*	117-81-7	Non listée	Non listée	0,84C-1,18	0,36x+0,67
Éther de phenyle et de 4-bromophenyle	101-55-3	10	660	0,91C-1,34	0,16x+0,66
Bromoxynil	1689-84-5	10	ND	Non listée	Non listée
Phtalate de butyle et de benzyle*	85-68-7	10	660	0,66C-1,68	0,53x+0,92
2-sec-Butyl 4,6-dinitrophenol	88-85-7	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Captafol	2425-06-1	20	ND	Non listée	Non listée
Captane	133-06-2	50	ND	Non listée	Non listée
Carbaryl*	63-25-2	10	ND	Non listée	Non listée
Carbofuran*	1563-66-2	10	ND	Non listée	Non listée
Carbophenothion	786-19-6	10	ND	Non listée	Non listée
Chlordane	57-74-9	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Chlorfenvinphos	470-90-6	20	ND	Non listée	Non listée
4-Chloroaniline	106-47-8	20	1300	Non listée	Non listée

Tableau 21 (suite)

Composés	N° CAS	Limites estimatives de dosage ^b		Justesse (µg/L)	Précision globale (µg/L)
		Eau souterraine (µg/L)	Sol/sédim. conc. faible (µg/kg)		
Chlorobenzilate	510-15-6	10	ND	Non listee	Non listee
5-Chloro-2 methylaniline	95 79-4	10	ND	Non listee	Non listee
4-Chloro-3 methylphenol	59 50-7	20	1300	0 84C+0,35	0 29x+1,31
3-(Chloromethyl)pyridine, chlorhydrate	6959 48 4	100	ND	Non listee	Non listee
1-Chloronaphtalene	90-13 1	Non listee	Non listee	0 89C+0,01	0 13x+0,34
2-Chloronaphtalene	91-58-7	10	660	Non listee	Non listee
2 Chlorophenol*	95-57 8	10	660	0,78C+0 29	0 28x+0 97
4 Chloro-1 2-phenylenediamine	95-83 0	Non listee	Non listee	Non listée	Non listee
4 Chloro 1 3-phenylenediamine	5131-60-2	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Éther de phenyle et de 4-chlorophenyle	7005-72-3	10	660	0,91C+0 53	0 30x-0 46
Chrysene	218-01-9	10	660	0 93C-1,00	0 33x-0 09
Chrysene-d ₁₂ (É I)		Non listee	Non listee	Non listee	Non listée
Coumaphos	56 72-4	40	ND	Non listee	Non listee
p Cresidine	120-71-8	10	ND	Non listee	Non listee
Crotoxyphos	7700 17-6	20	ND	Non listee	Non listee
2-Cyclohexyl-4 6 dimitrophenol	131 89-5	100	ND	Non listee	Non listee
4 4 -DDD	72 54-8	Non listee	Non listee	0 56C-0 40	0,66x 0 96
4 4 -DDE	72 55 9	Non listee	Non listee	0 70C 0 54	0,39x-1 04
4 4'-DDT*	50-29 3	Non listee	Non listee	0 79C-3,28	0,65x 0,58
Demeton O	298 03-3	10	ND	Non listee	Non listee
Demeton S	126-75 0	10	ND	Non listee	Non listee
Diallate (cis ou trans)	2303-16-4	10	ND	Non listee	Non listee
2 4-Diaminotoluene	95-80 7	20	ND	Non listee	Non listee
Dibenz(a j)acridine	224-42 0	10	ND	Non listee	Non listee
Dibenz(a,h)anthracene*	53-70-3	10	660	0 88C+4 72	0,59x+0,25
Dibenzofurane	132-64-9	10	660	Non listee	Non listée
Dibenzo(a e)pyrene	192-65-4	10	ND	Non listee	Non listee

Tableau 21 (suite)

Composés	N° CAS	Limites estimatives de dosage ^b		Justesse (µg/L)	Précision globale (µg/L)
		Eau souterraine (µg/L)	Sol/sédim conc faible (µg/kg)		
1,2-Dibromo-3-chloropropane	96-12-8	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Phtalate de di n-butyle*	84-74-2	10	ND	0,59C+0,71	0,39κ+0,60
Dichlone	117-80-6	NA	ND	Non listée	Non listée
1,2-Dichlorobenzène*	95-50-1	10	660	0,80C+0,28	0,24κ+0,39
1,3-Dichlorobenzène*	541-73-1	10	660	0,86C-0,70	0,41κ+0,11
1,4-Dichlorobenzène*	106-46-7	10	660	0,73C-1,47	0,29κ+0,36
1,4-Dichlorobenzène-d ₄ (É 1)		Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
3,3'-Dichlorobenzidine	91-94-1	20	1300	1,23C-12,65	0,47κ+3,45
2,4-Dichlorophénol*	120-83-2	10	660	0,87C-0,13	0,21κ+1,28
2,6-Dichlorophénol*	87-65-0	10	ND	Non listée	Non listée
Dichlorovos	62-73-7	10	ND	Non listée	Non listée
Dicrotophos	141-66-2	10	ND	Non listée	Non listée
Dieldrine	60-57-1	Non listée	Non listée	0,82C-0,16	0,26κ-0,07
Phtalate de diéthyle*	84-66-2	10	660	0,43C+1,00	0,52κ+0,22
Diéthylstilbestrol	56-53-1	20	ND	Non listée	Non listée
Sulfate de diéthyle	64-67-5	100	ND	Non listée	Non listée
Dihydrosaffrole	56312-13-1	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Diméthoate	60-51-5	20	ND	Non listée	Non listée
3,3'-Diméthoxybenzidine	119-90-4	100	ND	Non listée	Non listée
Diméthylaminoazobenzène	60-11-7	10	ND	Non listée	Non listée
7,12-Diméthylbenz(a)anthracène	57-97-6	10	ND	Non listée	Non listée
3,3'-Diméthylbenzidine	119-93-7	10	ND	Non listée	Non listée
α,α-Diméthylphénylamine	122-09-8	ND	ND	Non listée	Non listée
2,4-Diméthylphénol*	105-67-9	10	660	0,71C+4,41	0,22κ+1,31
Phtalate de diméthyle*	131-11-3	10	660	0,20C+1,03	1,05κ-0,92
1,2-Dinitrobenzène	528-29-0	40	ND	Non listée	Non listée
1,3-Dinitrobenzène	99-65-0	20	ND	Non listée	Non listée

Tableau 21 (suite)

Composés	N° CAS	Limites estimatives de dosage ^b		Justesse (µg/L)	Précision globale (µg/L)
		Eau souterraine (µg/L)	Sol/sédim conc faible (µg/kg)		
1 4-Dinitrobenzene	100-25 4	40	ND	Non listee	Non listee
4 6-Dinitro-2-methylphenol*	534-52 1	50	3300	Non listee	Non listee
2 4 Dinitrophenol*	51-28-5	50	3300	0 81C-18 04	0 42x+26,29
2 4 Dinitrotoluene	121-14-2	10	660	0,92C-4 81	0 21x+1 50
2 6-Dinitrotoluene	606-20-2	10	660	1 06C-3,60	0,19x+0 35
Dinocap	39300 45-3	100	ND	Non listee	Non listee
Dinoseb	88 85 7	20	ND	Non listee	Non listee
Dioxathion	78 34-2	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Diphenylamine	122 39 4	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
5 5-Diphenylhydantoine	57-41 0	20	ND	Non listee	Non listee
1 2-Diphenylhydrazine	122 66 7	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Phtalate de di-n-octyle*	117-84 0	10	660	0 76C-0,79	0 37x+1 19
Disulfoton	298-04-4	10	ND	Non listee	Non listee
Endosulfan I	959-98-8	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Endosulfan II	33213-65-9	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Endosulfan-sulfate	1031 07-8	Non listee	Non listee	0 39C+0,41	0,63x-1 03
Endrine*	72 20-8	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Endrine aldehyde	7421 93-4	Non listee	Non listee	0 76C 3 86	0 73x-0 62
Endrine cétone	53494 70 5	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
EPN	2104 64 5	10	ND	Non listee	Non listee
Éthion	563 12 2	10	ND	Non listee	Non listee
Carbamate d'éthyle	51-79 6	50	ND	Non listee	Non listee
Methanesulfonate d'éthyle	62-50 0	20	ND	Non listee	Non listee
Parathion-ethyl	56-38-2	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Famphur	52 85-7	20	ND	Non listee	Non listee
Fensulfathion	115-90-2	40	ND	Non listee	Non listee
Fenthion	55 38-9	10	ND	Non listee	Non listee

Tableau 21 (suite)

Composés	N° CAS	Limites estimatives de dosage ^b		Justesse (µg/L)	Précision globale (µg/L)
		Eau souterraine (µg/L)	Sol/sédim. conc. faible (µg/kg)		
Fluchloraline	33245-39-5	20	ND	Non listée	Non listée
Fluoranthène	206-44-0	10	660	0,81C+1,10	0,28x-0,60
Fluorcène	86-73-7	10	660	0,90C-0,00	0,13x+0,61
2-Fluorobiphényle (subst.)	321-60-8	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
2-Fluorophénol (subst.)	367-12-4	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Heptachlore*	76-44-8	Non listée	Non listée	0,87C-2,97	0,50x-0,23
Heptachlore époxide	1024-57-3	Non listée	Non listée	0,92C-1,87	0,28x+0,64
Hexachlorobenzène*	118-74-1	10	660	0,74C+0,66	0,43x-0,52
Hexachlorobutadiène	87-68-3	10	660	0,71C-1,01	0,26x+0,49
Hexachlorocyclopentadiène	77-47-4	10	660	Non listée	Non listée
Hexachloroéthane	67-72-1	10	660	0,73C-0,83	0,17x+0,80
Hexachlorophène	70-30-4	50	ND	Non listée	Non listée
Hexachloropropène	1888-71-7	10	ND	Non listée	Non listée
Hexaméthylphosphoramide	680-31-9	20	ND	Non listée	Non listée
Hydroquinone	123-31-9	ND	ND	Non listée	Non listée
Indeno(1,2,3-cd)pyrène*	193-39-5	10	660	0,78C-3,10	0,50x-0,44
Isodrine	465-73-6	20	ND	Non listée	Non listée
Isophorone	78-59-1	10	660	1,12C+1,14	0,33x+0,26
Isosafrole	120-58-1	10	ND	Non listée	Non listée
Képone	143-50-0	20	ND	Non listée	Non listée
Leptophos	21609-90-5	10	ND	Non listée	Non listée
Malathion	121-75-5	50	ND	Non listée	Non listée
Anhydride maléique	108-31-6	NA	ND	Non listée	Non listée
Mestranol	72-33-3	20	ND	Non listée	Non listée
Méthapyrilène	91-80-5	100	ND	Non listée	Non listée
Méthoxychlore*	72-43-5	10	ND	Non listée	Non listée
3-Méthylcholanthrène	56-49-5	10	ND	Non listée	Non listée

Tableau 21 (suite)

Composés	N° CAS	Limites estimatives de dosage ^b		Justesse (µg/L)	Précision globale (µg/L)
		Eau souterraine (µg/L)	Sol/sédim conc. faible (µg/kg)		
4,4'-Methylenebis(2-chloro-aniline)	101-14-4	NA	ND	Non listee	Non listee
4,4 -Méthylène-bis(<i>N,N</i> -diméthylaniline)	101 61-1	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Methanesulfonate de methyle	66-27 3	10	ND	Non listee	Non listee
2-Methylnaphtalene	91-57 6	10	660	Non listee	Non listee
2-Methyl 5 nitroaniline	99-55 8	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Parathion-methyl	298-00 0	10	ND	Non listee	Non listee
2-Methylphenol	95-48 7	10	660	Non listee	Non listee
3 Méthylphénol	108-39 4	10	ND	Non listee	Non listee
4-Méthylphenol	106-44-5	10	660	Non listee	Non listee
2-Méthylpyridine	109 06-8	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Mevinphos	7786 34 7	10	ND	Non listee	Non listee
Mexacarbate	315 18 4	20	ND	Non listee	Non listee
Mirex	2385-85 5	10	ND	Non listee	Non listee
Monocrotophos	6923-22 4	40	ND	Non listee	Non listee
Naled	300-76-5	20	ND	Non listee	Non listee
Naphtalene*	91-20 3	10	660	0 76C+1 58	0 30x-0 68
Naphtalene-d ₈ (É I)		Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
1,4 Naphtoquinone	130-15-4	10	ND	Non listee	Non listee
1-Naphtylamine	134 32-7	10	ND	Non listee	Non listee
2-Naphtylamine	91 59-8	10	ND	Non listee	Non listee
Nicotine	54-11 5	20	ND	Non listee	Non listee
5-Nitroacenaphtene	602-87 9	10	ND	Non listee	Non listee
2 Nitroaniline	88-74 4	50	3300	Non listee	Non listee
3 Nitroaniline	99-09-2	50	3300	Non listee	Non listee
4 Nitroaniline	100-01-6	20	ND	Non listee	Non listee
5-Nitro- <i>o</i> -anisidine	99 59-2	10	ND	Non listee	Non listee
Nitrobenzene	98 95-3	10	660	1 09C-3 05	0 27x+0,21

Tableau 21 (suite)

Composés	N° CAS	Limites estimatives de dosage ^b		Justesse (µg/L)	Précision globale (µg/L)
		Eau souterraine (µg/L)	Sol/sédim conc faible (µg/kg)		
Nitrobenzene-d ₅ (subst)		Non listee	Non listee	Non listée	Non listee
4-Nitrophenyle	92-93-3	10	ND	Non listee	Non listee
Nitrofe	1836 75-5	20	ND	Non listee	Non listee
2-Nitrophenol	88 75-5	10	660	0 07C 1 15	0,27x+2,60
4-Nitrophenol	100-02-7	50	3300	0 61C-1,22	0 44x+3 24
5-Nitro- <i>o</i> -toluidine	99 55-8	10	ND	Non listee	Non listée
Nitroquinoline-1 oxvde	56 57-5	40	ND	Non listee	Non listee
<i>N</i> -Nitrosodibutylamine	924 16 3	10	ND	Non listee	Non listee
<i>N</i> -Nitrosodiethylamine	55 18-5	20	ND	Non listee	Non listee
<i>N</i> -Nitrosodimethylamine	62 75-9	Non listee	Non listee	Non listee	Non listée
<i>N</i> -Nitrosomethylethylamine	10595 95-6	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
<i>N</i> -Nitrosodiphenylamine	86 30 6	10	660	Non listee	Non listee
<i>N</i> -Nitrosodi- <i>n</i> -propylamine	621-64-7	10	660	1 12C-6 22	0,44x+0,47
<i>N</i> Nitrosomorpholine	59 89 2	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
<i>N</i> Nitrosopiperidine	100-75 4	20	ND	Non listee	Non listee
<i>N</i> Nitrosopyrrolidine	930-55 2	40	ND	Non listee	Non listee
Octamethylpyrophosphoramide	152-16 9	200	ND	Non listee	Non listee
4 4 Oxydianiline	101-80 4	20	ND	Non listee	Non listee
Parathion*	56-38 2	10	ND	Non listee	Non listee
Pentachlorobenzene*	608-93 5	10	ND	Non listee	Non listee
Pentachloronitrobenzene	82-68 8	20	ND	Non listee	Non listee
Pentachlorophenol*	87 86 5	50	3300	0 93C+1,99	0 30x+4 33
Perylene-d ₁₂ (É I)		Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Phenacetine	62-44 2	20	ND	Non listee	Non listée
Phenanthrene*	85 01 8	10	660	0 87C+0 06	0 15x+0,25
Phenanthrene d ₁₀ (É I)		Non listee	Non listee	Non listee	Non listée
Phenobarbital	50 06-6	10	ND	Non listee	Non listée

Tableau 21 (suite)

Composés	N° CAS	Limites estimatives de dosage ^b		Justesse (µg/L)	Précision globale (µg/L)
		Eau souterraine (µg/L)	Sol/sédim conc faible (µg/kg)		
Phenol*	108 95 2	10	660	0 43C+1 26	0 35x+0,58
Phenol d ₆ (subst)		Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
1 4 Phenylendiamine	106-50 3	10	ND	Non listee	Non listee
Phorate	298-02-2	10	ND	Non listee	Non listee
Phosalone	2310 17-0	100	ND	Non listee	Non listee
Phosmet	732-11-6	40	ND	Non listee	Non listee
Phosphamidon	13171 21-6	100	ND	Non listee	Non listee
Anhydride phtalique	85 44-9	100	ND	Non listee	Non listee
2-Picoline	109 06 8	ND	ND	Non listee	Non listee
Sulfoxyde de piperonyle	120-62 7	100	ND	Non listee	Non listee
Pronamide	23950-58 5	10	ND	Non listee	Non listee
Propylthio uracil	51-52 5	100	ND	Non listee	Non listee
Pyrene*	129-00 0	10	660	0 84C-0 16	0 15x+0,31
Pyridine	110-86 1	ND	ND	Non listee	Non listee
Resorcinol	108-46-3	100	ND	Non listee	Non listee
Safrole	94 59 7	10	ND	Non listee	Non listee
Strychnine	60 41 3	40	ND	Non listee	Non listee
Sulfallate	95 06-7	10	ND	Non listee	Non listee
Terbufos	13071 79-9	20	ND	Non listee	Non listee
Terphenyl-d ₁₄ (subst)		Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
1 2 4,5-Tetrachlorobenzène*	95 94-3	10	ND	Non listee	Non listee
2 3 4 6-Tetrachlorophenol*	58-90-2	10	ND	Non listee	Non listee
Tetrachlorvinphos	961 11-5	20	ND	Non listee	Non listee
Dithiopyrophosphate de tetraethyle	3689-24-5	Non listee	Non listee	Non listee	Non listee
Pyrophosphate de tetraethyle	107-49 3	40	ND	Non listee	Non listee
Thionazine	297-97-2	20	ND	Non listee	Non listee
Thiophenol (benzenethiol)	108-98-5	20	ND	Non listee	Non listee

Tableau 21 (suite)

Composés	N° CAS	Limites estimatives de dosage ^b		Justesse (µg/L)	Précision globale (µg/L)
		Eau souterraine (µg/L)	Sol/sédim conc faible (µg/kg)		
Toluene diisocyanate	584-84-9	100	ND	Non listée	Non listée
<i>o</i> -Toluidine	95-53-4	10	ND	Non listée	Non listée
Toxaphène	8001-35-2	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
2,4,6-Tribromophénol (subst.)		Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
1,2,4-Trichlorobenzène*	120-82-1	10	660	0,94C-0,79	0,21 \bar{x} +0,39
2,4,5-Trichlorophénol*	95-95-4	10	660	Non listée	Non listée
2,4,6-Trichlorophénol*	88-06-2	10	660	0,91C-0,18	0,22 \bar{x} +1,81
Trifluraline	1582-09-8	10	ND	Non listée	Non listée
2,4,5-Triméthylaniline	137-17-7	10	ND	Non listée	Non listée
Phosphate de triméthyle	512-56-1	10	ND	Non listée	Non listée
1,3,5-Trinitrobenzène	99-35-4	10	ND	Non listée	Non listée
Phosphate de tris(2,3-dibromopropyle)	126-72-7	200	ND	Non listée	Non listée
Phosphate de tri- <i>p</i> -tolyle	78-32-0	10	ND	Non listée	Non listée
Phosphorothioate d' <i>o</i> <i>o</i> <i>o</i> -triéthyle	126-68-1	NT	ND	Non listée	Non listée

a = Les LDE listées pour les sédiments/sols sont basées sur une masse humide. Comme les données sont normalement rapportées en fonction de la masse sèche, les LDE seront plus élevées car la masse sèche ne constitue qu'une proportion de chaque échantillon. Elles correspondent à un échantillon de 30 g et une filtration par chromatographie de perméation sur gel.

b = Les LDE pour 1 échantillon varient fortement en fonction de la matrice. Les LDE listées ici le sont uniquement à titre indicatif et ne peuvent pas toujours être atteintes.

ND = Non déterminée

NA = Non applicable

NT = Non testée

C = Valeur réelle de la concentration exprimée en µg/L

\bar{x} = Proportion récupérée moyenne lors du dosage d'échantillons dont la concentration est C (µg/L)

* = Anilyles cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Autres matrices

Facteur¹

Extraction de sols et de boues

a concentration élevée par sonication 7,5

Déchets non miscibles dans l'eau 75

¹LDE = [LDE pour sols/sédiments à faible concentration (tableau 20)] X [Facteur]

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La méthode 8270B peut servir à doser la plupart des composés organiques, neutres, acides et basiques, qui sont solubles dans le chlorure de méthylène et qui peuvent être élués, sans formation préalable d'un dérivé, en donnant des pics étroits en chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire de gel de silice fondue revêtue d'un silicone légèrement polaire. Parmi ces composés, mentionnons les hydrocarbures aromatiques polycycliques, les hydrocarbures et les pesticides chlorés, les esters phtaliques, les esters organophosphoriques, les nitrosamines, les halogénoéthers, les aldéhydes, les éthers, les cétones, les anilines, les pyridines, les quinoléines, les composés aromatiques nitrés et les phénols, y compris les nitrophénols.

Pour être dosables par cette méthode, les composés suivants peuvent nécessiter un traitement spécial. La benzidine peut subir des pertes par oxydation durant la concentration du solvant en plus de donner des résultats pauvres à la chromatographie. Dans les conditions alcalines de l'extraction, l' α -BHC, le γ -BHC, l'endosulfan I, l'endosulfan II et l'endrine ont tendance à se décomposer. Quand on prévoit la présence de ces composés, il faut faire l'extraction en milieu neutre. L'hexachlorocyclopentadiène a tendance à se décomposer thermiquement et photochimiquement. La *N*-nitrosodiméthylamine se sépare difficilement du solvant dans les conditions de chromatographie décrites. La *N*-nitrosodiphénylamine se décompose à l'entrée du chromatographe à phase gazeuse et ne peut être séparée de la diphénylamine. Le pentachlorophénol, le 2,4-dinitrophénol, le 4-nitrophénol, 4,6-dinitro-2-méthylphénol, le 4-chloro-3-méthylphénol, l'acide benzoïque, la 2-nitroaniline, la 3-nitroaniline, la 4-chloroaniline et l'alcool benzylique ont tendance à un comportement erratique en chromatographie en phase gazeuse, en particulier si le système est contaminé par des matières à point d'ébullition élevé.

La limite de dosage estimative (LDE) d'un composé distinct par la méthode 8270B est environ 1 mg/kg (masse humide) pour des échantillons de sols/sédiments, de 1 à 200 mg/kg pour des déchets (variation en fonction de la matrice et de la méthode de préparation) et 10 μ g/L pour des échantillons d'eaux souterraines. Lorsque l'échantillon doit être dilué pour éviter que le détecteur ne soit saturé, la LDE est d'autant plus élevée.

Titre :

Dosage des polychlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD), des polychlorodibenzofuranes (PCDF) et des polychlorobiphényles (BPC) dans des échantillons prélevés lors de l'incinération de déchets renfermant des BPC

Bibliographie

Méthode de référence 1/RM/3 (révisée), mai 1990, Environnement Canada, Centre de technologie environnementale de River Road, Ottawa, Ontario

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage des tétra-, penta-, hexa-, hepta- et octachlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD) et des tétra-, penta-, hexa-, hepta- et octachlorodibenzofuranes (PCDF) et des trichloro- à décachlorobiphényles dans des échantillons de procédés d'incinération et de gaz de cheminée des incinérateurs dont des solides (cendres et charges de déchets solides), des liquides (condensats piégés, solvants de rinçage, etc.) et des huiles usées

Préparation des échantillonsÉchantillons solides

Les échantillons solides sont le filtre du train et les matières particulaires filtrées dans les eaux de rinçage de la partie avant, la résine Amberlite XAD-2, les matières brûlées dans l'incinérateur et toutes les cendres produites par la combustion. La portion extraite au Soxhlet est commune à tous les échantillons solides

Cendres et charge (déchets solides)

Dans un bécher de 250 mL, peser exactement une portion représentative de 2 à 10 g d'échantillon en poudre fine et l'ajouter à une dose de substitués isotopiques de PCDD/PCDF et de BPC. Laisser l'échantillon sécher à l'air pendant 30 minutes, y ajouter ensuite 100 mL de HCl 3 M et l'agiter pendant 30 minutes aux ultrasons et, à l'occasion, avec une tige de verre

Transvaser le filtrat dans une ampoule à décantation de 500 mL et l'extraire consécutivement avec des portions de dichlorométhane de 100, de 50 et de 50 mL. Assécher les extraits en les filtrant sur un lit de sulfate de sodium rincé au dichlorométhane. Après addition de 1 mL d'isooctane (solvant résistant à l'évaporation), concentrer l'extrait jusqu'à un volume de 3 à 5 mL sur évaporateur rotatif en chauffant à environ 38 °C. Combiner l'extrait de filtrat à l'extrait d'échantillon non purifié recueilli au Soxhlet

Nettoyer une cartouche de cellulose en l'extrayant au Soxhlet avec du toluène, la laisser sécher à l'air dans un bécher avant de s'en servir. Verser dans la cartouche tout le filtre contenant l'échantillon sec traité à l'acide. Mettre la cartouche dans le Soxhlet et extraire l'échantillon pendant 20 heures avec à peu près 350 mL de benzène, en chauffant de façon à obtenir trois ou quatre reflux à l'heure

Ajouter à l'échantillon l'extrait de filtrat dans le dichlorométhane en rinçant le ballon avec trois portions de ce solvant. Concentrer l'échantillon combiné jusqu'à un volume d'à peu près 5 mL sur évaporateur rotatif, en chauffant à 38 °C. Ajouter environ 100 mL d'hexane dans le ballon et concentrer de nouveau. Assécher l'extrait en le filtrant sur du sulfate de sodium rincé à l'hexane. Rincer le ballon et le sulfate de sodium à l'hexane et concentrer l'extrait combiné jusqu'à un volume de 3 à 5 mL sur évaporateur rotatif. Filtrer ensuite le concentré sur la colonne de silice acide et basique et la colonne d'alumine basique décrites plus loin.

Solvant de rinçage de la sonde et filtre du train

Éliminer les matières particulières qui peuvent être en suspension ou déposées dans le solvant de rinçage de la sonde du train d'échantillonnage par passage sur un filtre en fibre de verre. Réunir les matières particulières filtrées et le filtre du train, les traiter à l'acide et les extraire au Soxhlet de la façon déjà décrite. Une fois le solvant de rinçage filtré, lui faire subir le traitement réservé aux échantillons de solvant de rinçage décrit à la section **Échantillons liquides** qui suit. Réunir l'extrait et le filtrat afin de les purifier sur colonne de silice acide et basique, et colonne d'alumine basique de la façon décrite plus loin.

Résine Amberlite XAD-2

Déboucher les extrémités de la cartouche d'adsorbant et faire sécher la résine XAD-2 à l'air dans un dessiccateur. Verser la résine dans une cartouche extraite au préalable. Additionner un ajout dosé d'étalon substitut et extraire au Soxhlet de la façon déjà décrite. Filtrer le concentré de cet extrait sur la colonne de silice acide et basique, et la colonne d'alumine basique décrites plus loin.

Échantillons liquides

Les échantillons liquides sont le contenu du piège à condensat et du barboteur au glycol et le solvant de rinçage de la verrerie du train d'échantillonnage. Avant de les extraire, il faut additionner à tous les échantillons liquides, encore dans leur bouteille d'origine, des étalons substitués (sauf s'ils doivent être ajoutés à la résine XAD-2 comme le contenu des barboteurs et le solvant de rinçage de la moitié arrière), dans ce cas, seule la résine est additionnée de substitués.

Échantillons aqueux

Transvaser tout l'échantillon aqueux additionné de substitués dans une ampoule à décantation, en rinçant la bouteille à échantillon avec de l'eau désionisée, puis du dichlorométhane, l'extraire ensuite avec une portion de 100 mL et deux portions de 50 mL de dichlorométhane. Ces volumes sont pour des volumes d'échantillon variant de 500 à 1000 mL. Si le volume est moindre, les quantités de dichlorométhane utilisées peuvent être modifiées en conséquence. Sécher les portions d'extrait. Les réunir et les filtrer sur un lit de sulfate de sodium rincé au dichlorométhane. Après addition de 1 mL d'isooctane (solvant résistant à l'évaporation), concentrer l'extrait jusqu'à un volume de 3 à 5 mL sur évaporateur rotatif en chauffant à environ 38 °C. Filtrer ensuite le concentré sur la colonne de silice acide et basique, et la colonne d'alumine basique décrites plus loin.

Échantillon dans l'éthylène glycol

Transvaser un échantillon additionné de substitués dans une ampoule à décantation. Rincer la bouteille à échantillon avec deux petites portions d'eau désionisée, puis deux portions d'hexane. Diluer ensuite l'échantillon à environ 1,5 fois son volume original avec de l'eau désionisée.

Ajouter du dichlorométhane et agiter vigoureusement pendant deux minutes. Laisser les couches se séparer et assécher l'extrait de dichlorométhane en le filtrant sur un lit de sulfate de sodium rincé au dichlorométhane.

Recommencer l'extraction avec deux autres portions de dichlorométhane. Filtrer chaque extrait sur sulfate de sodium et le recueillir dans le ballon. Rincer ensuite le sulfate au dichlorométhane.

Après addition de 1 mL d'isooctane (solvant résistant à l'évaporation), concentrer l'extrait jusqu'à un volume de 3 à 5 mL sur évaporateur rotatif en chauffant à environ 38 °C. Remplacer le solvant en ajoutant 50 mL d'hexane et en évaporant de nouveau jusqu'à un volume de 3 à 5 mL. Filtrer ensuite le concentré sur la colonne de silice acide et basique, et la colonne d'alumine basique décrites plus loin.

Échantillons de rinçage au solvant

Transvaser entièrement un échantillon de 500 mL dans un ballon à fond rond et rincer trois fois la bouteille à l'hexane. Après addition de 1 mL d'isooctane (solvant résistant à l'évaporation), concentrer l'extrait jusqu'à un volume de 3 à 5 mL sur évaporateur rotatif en chauffant à environ 38 °C. Remplacer le solvant par de l'hexane de la façon décrite ci-dessus. Assécher l'échantillon en le filtrant sur un lit de sulfate de sodium rincé à l'hexane. Compléter le transvasement par des rinçages à l'hexane et réunir les eaux de rinçage de la moitié arrière à l'extrait d'éthylène glycol. Réunir les eaux de rinçage du piège antiretour et du réfrigérant à l'extrait de XAD-2.

Filtration sur colonne de silice acide et basique, et colonne d'alumine basique

Filtrer l'échantillon sur deux colonnes : une colonne de silice acide et basique, et une colonne d'alumine.

Remplir la colonne de silice acide et basique de bas en haut de couches successives de laine de verre, de 1,5 g de nitrate d'argent et de silice (couche du bas), de 1 g de silice, de 2 g d'un mélange à 33 % d'hydroxyde de sodium 3 M et silice, de 1 g de silice, de 4 g d'un mélange à 44 % d'acide sulfurique et de silice, de 2 g de silice. Recouvrir d'à peu près 1 g de sulfate de sodium. Faire un lavage préalable de la colonne avec 30 mL de dichlorométhane à 2 % (v/v) dans l'hexane. À la pipette, transvaser au sommet de la colonne l'extrait d'échantillon concentré, puis les eaux de rinçage du ballon contenant l'échantillon avec trois portions de 5 mL du mélange dichlorométhane/hexane. Une fois la troisième portion d'eaux de rinçage descendue au niveau du sommet de la couche de sulfate de sodium, ajouter encore 50 mL de la solution de dichlorométhane à 2 % (v/v) dans l'hexane. Concentrer l'effluent de la colonne jusqu'à un volume d'environ 2 mL sur évaporateur rotatif en chauffant à 38 °C.

Ajouter environ 50 mL d'hexane dans le ballon et concentrer de nouveau pour échanger le solvant

Prélever à l'hexane une deuxième colonne de filtration, qui contient cette fois-ci 2,5 g d'alumine basique fraîchement préparée recouverte de 0,5 cm de sulfate de sodium et, avec de l'hexane, transvaser intégralement à son sommet le concentré ainsi obtenu

Se servir d'une pipette de Pasteur pour transvaser l'extrait concentré de filtration sur colonne de silice acide et basique, puis les eaux de rinçage du ballon renfermant l'échantillon. Ajouter 30 mL d'hexane et laisser le solvant descendre dans la colonne jusqu'au sommet de l'alumine. Ajouter dans la colonne 20 mL d'une solution fraîchement préparée de dichlorométhane à 2 % (v/v) dans l'hexane. Cette fraction (fraction 1) contient les BPC. Quand le niveau du solvant dans la colonne atteint de nouveau le sommet de l'alumine, ajouter 30 mL d'une solution de dichlorométhane à 50 % dans l'hexane (v/v) et laisser la colonne s'égoutter complètement. Cette fraction (fraction 2) contient les PCDD/PCDF. Sur évaporateur rotatif chauffé à 38 °C, concentrer la fraction 1 à environ 3 mL et la fraction 2 à environ 1 mL.

À l'aide d'une pipette de Pasteur, transvaser la fraction 1 (BPC) dans un tube à centrifuger jauge au préalable. Concentrer encore sous un léger courant d'azote purifié au préalable. Avec la même pipette que précédemment et en rinçant le ballon avec trois portions de 0,5 mL d'isooctane, finir de transvaser intégralement l'échantillon du ballon au tube à centrifuger.

Après avoir concentré la fraction de BPC à un peu moins de 450 µL, ajouter 50 µL d'une solution à 4 ng/µL de $^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4'-tetrachlorobiphényle et ajouter de l'isooctane jusqu'à ce que le volume de l'échantillon atteigne 500 µL. Transvaser l'échantillon dans un flacon en verre brun de 1,5 mL à capuchon vissant. Conserver l'échantillon à 4 °C jusqu'à son analyse.

À l'aide d'une pipette de Pasteur, transvaser l'échantillon de PCDD/PCDF (fraction 2) dans un flacon Reacti et le concentrer sous un léger courant d'azote prépurifié. Avec la même pipette, compléter l'opération en prélevant trois portions de 0,5 mL d'hexane, en s'en servant pour rincer le ballon et en les transvasant dans le flacon Reacti. Concentrer l'extrait à un volume connu (en général, 100 µL) et contrôler la présence de PCDD/PCDF au moyen d'un chromatographe à phase gazeuse muni d'une colonne capillaire DB-5 et d'un détecteur à capture d'électron. Si l'extrait donne un chromatogramme ou le bruit de fond cause de fortes perturbations, il peut être nécessaire de purifier davantage l'échantillon. On peut, par exemple, agiter l'extrait en présence d'acide fort, puis de bases fortes, le filtrer sur colonne de charbon ou encore séparer les PCDD/PCDF des perturbations par CLHP. Immédiatement avant l'analyse par CPG/SM, assécher l'échantillon sous un léger courant d'azote prépurifié. Ajouter dans le flacon Reacti un certain volume (en général 100 µL) d'étalon pour contrôler l'efficacité de la méthode (solution à 100 pg/µL de $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD dans le toluène), boucher le flacon et le laisser au repos pendant une heure avant l'analyse.

Échantillons d'huiles usées La préparation des huiles usées pour dosage des PCB et des PCDD/PCDF fait appel aux colonnes décrites ci-dessus plus une autre colonne d'alumine servant à la purification des PCDD/PCDF.

PCDD/PCDF Mettre dans un ballon un gramme d'huile et un ajout dosé de substitués de PCDD/PCDF. Ajouter 45 mL d'hexane et purifier l'échantillon en utilisant les deux colonnes décrites précédemment. L'élimination de la matrice d'huile de la colonne d'alumine est meilleure lorsque 40 mL d'hexane sont utilisés. Concentrer la fraction contenant les PCDD/PCDF (la fraction 2) et remplacer le solvant par de l'hexane, le volume final doit être de 3 à 5 mL. Passer de nouveau sur une autre colonne d'alumine fraîchement préparée, en éluant de la même façon que précédemment. La fraction 1 peut être jetée. Transvaser la fraction 2 dans un flacon Reacti

BPC Dans un ballon, peser 0,1 g d'huile et l'additionner d'un ajout dose de substitués de BPC. Ajouter de 3 à 5 mL d'hexane et passer l'échantillon sur une colonne de silice acide et basique, puis le concentrer de la façon déjà décrite. Transvaser ensuite l'échantillon sur une colonne d'alumine fraîchement préparée, éluer avec 40 mL d'hexane et jeter l'éluat. Lorsque l'hexane atteint presque le niveau du sommet de la colonne d'alumine, mettre un ballon sous celle-ci et ajouter 20 mL d'une solution de dichlorométhane à 5 % (v/v) dans l'hexane pour éluer les BPC. Une fois la colonne égouttée, ajouter 3 mL d'isooctane à l'extrait et concentrer jusqu'à un volume de 3 à 5 mL sur évaporateur rotatif. Avec trois portions de 0,5 mL d'isooctane, transvaser l'extrait et les eaux de rinçage dans un tube à centrifuger (jaugé au préalable à 2,0 mL). Concentrer l'échantillon sous un léger courant d'azote jusqu'à un volume un peu inférieur à 2,0 mL. Ajouter une quantité connue d'étalon ($^{13}\text{C}_{12}$ -3,3',4,4,-tétrachlorobiphényle) pour contrôler l'efficacité de la méthode et de l'isooctane jusqu'à ce que le volume de l'échantillon atteigne exactement 2,0 mL. Transvaser l'échantillon dans un flacon brun de 3 mL à capuchon revêtu de téflon et le ranger à une température de 4 °C jusqu'à l'analyse.

Analyse instrumentale

Les analytes peuvent être présents dans l'échantillon sous forme d'isomères seuls ou de mélanges complexes. Le nombre maximum de congénères ciblés est 194 pour les BPC (trichlorés à decachlorés), 49 pour les PCDD (tétrachlorés à octachlorés) et 87 pour les PCDF (tétrachlorés à octachlorés).

Avec un réglage optimal des paramètres de CPG et un choix judicieux des intervalles de temps de rétention pour le dosage des PCDD/PCDF en séquence temporelle dans le mode SIM (contrôle sélectif d'ion) sur colonne DB-5 il est possible de définir des intervalles, correspondant à l'élution des cinq niveaux de chloration (composés tétrachlorés à octachlorés), qui ne se chevauchent pas. Par contre, sur une colonne DB-5, les congénères des polychlorobiphényles se chevauchent sur trois niveaux de chloration (p. ex., composés trichlorés-tétrachlorés-pentachlorés, tétrachlorés-pentachlorés-hexachlorés, etc.)

Instruments requis

Pour les dosages, se servir d'un système de CPG/SM muni d'une colonne capillaire non polaire couplée directement à un spectromètre de masse à quadrupôle à faible résolution et un système de données asservi. Le système de données est programmé par l'opérateur pour acquisition en séquences temporelles des données correspondant à certains pics choisis pour chaque analyte.

La colonne de CPG utilisée pour le dosage des BPC est une colonne DB-5 de 30 m x 0,25 mm (diam int) de silice fondue, à pellicule d'une épaisseur de 0,25 µm ou l'équivalent

On considère que le choix d'une colonne de 30 m pour le dosage des BPC représente le meilleur compromis entre deux idéaux contradictoires : une capacité de résolution maximale et un temps d'analyse court pour des homologues. Le dosage des dioxines demande par ailleurs une colonne DB-5 de 60 m pour séparer adéquatement la 2,3,7,8-TCDD des isomères voisins en même temps que les homologues entre eux (il se peut que la 1,2,8,9-TCDD et le 1,3,4,6,8-P₅CDF eluent très près l'un de l'autre)

Utiliser les spectromètres de masse dans le mode d'impact électronique (EI) et le mode de contrôle sélectif d'ion (SIM). La liste des masses des ions choisis pour le dosage des PCDD/PCDF et des BPC est donnée dans la méthode.

Perturbations

Le matériel servant au traitement des échantillons, entre autres, les solvants, les réactifs et la verrerie, peut provoquer l'apparition de pics distincts et/ou l'élévation de la ligne de base, entraînant ainsi une mauvaise interprétation des données chromatographiques. Il faut donc s'assurer, par l'analyse de blancs de méthode, que tout ce matériel est exempt de perturbations dans les conditions de dosage.

L'emploi de réactifs et de solvants très purs aide à réduire au minimum les perturbations. Il peut être nécessaire de purifier les solvants par distillation entièrement sous verre.

Les perturbations coextraites varient considérablement d'une source à l'autre selon l'échantillon. Les PCDD et les PCDF sont souvent associés à d'autres composés chlorés qui entraînent des perturbations, entre autres les BPC et les éthers polychlorodiphenyliques, qui peuvent se rencontrer en concentrations supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles des analytes d'intérêt. Les temps de rétention des analytes cibles doivent être vérifiés au moyen d'étalons de référence et ils doivent correspondre aux intervalles de temps de rétention établis. Certaines techniques de purification sont fournies dans cette méthode, mais il peut être nécessaire, dans le cas d'échantillons particuliers, de faire appel à d'autres techniques pour que la limite de détection de la méthode soit atteinte.

Contrôle de la qualité requis

Verrerie Il faut nettoyer scrupuleusement toute la verrerie réutilisable le plus tôt possible après s'en être servi. L'assécher à l'air ou à l'étuve, à une température inférieure à 100 °C. Avant le début d'une série d'analyses, rincer chaque pièce de verrerie à l'hexane et au dichlorométhane, y compris les ballons, les flacons et les évaporateurs rotatifs. Réunir les eaux de rinçage et les soumettre au traitement, analyser l'échantillon de solvant ainsi obtenu pour s'assurer qu'il ne renferme aucun PCDD/PCDF. Si une quantité quelconque de ces substances est identifiée avec certitude, il faut nettoyer de nouveau toute la verrerie. Avant le début d'une série

d'analyses, il faut aussi contrôler les soxhlets (Ce contrôle vient s'ajouter à la vérification en blanc régulière) À cet effet, chauffer du toluène à reflux pendant toute une nuit dans les soxhlets (ballon, réfrigérant et extracteur contenant une cartouche) Rincer entièrement tous les appareils trois fois au toluène Jeter les extraits et les eaux de rinçage Une deuxième extraction avec d'autre toluène donne l'échantillon de contrôle Réunir les extraits de tous les soxhlets en un seul échantillon et les analyser par CPG/SM pour s'assurer que ces appareils ne sont pas contaminés

Amberlite XAD-2 Cette résine doit être nettoyée et s'avérer exempte de contaminants avant l'échantillonnage sur le terrain Rincer la résine à l'eau désionisée, avec trois fois le volume de la colonne, puis l'extraire au soxhlet, dans l'ordre et pendant 20 heures chaque fois, avec du méthanol, du dichlorométhane et du cyclohexane Après la dernière extraction, rincer la résine (qui se trouve encore dans le soxhlet) à l'hexane porté à reflux pendant trois cycles Epandre, sur une épaisseur ne dépassant pas 0,5 cm, la résine ainsi nettoyée sur un plateau revêtu d'une feuille d'aluminium (prélevée au méthanol et à l'hexane) Éliminer l'excédent de solvant par séchage à l'air sous la hotte Assecher ensuite pendant une période de trois à quatre heures dans une étuve sous vide chauffée à 50 °C Avant d'utiliser la résine pour les échantillonnages, en soumettre une portion (~ 30 g) au même contrôle que les autres échantillons du train d'analyse pour s'assurer qu'elle ne renferme aucun des analytes cibles

Laine de verre Comprimer de la laine de verre dans une grande colonne et la laver d'abord à l'hexane, puis au dichlorométhane Le volume de solvant utilisé pour chaque lavage devrait être le double à peu près de celui de la laine contenue dans la colonne Mettre la laine de verre dans un bécher et recouvrir lâchement son ouverture d'une feuille d'aluminium rincée à l'hexane et au dichlorométhane Mettre la laine de verre à sécher à l'étuve, puis la conditionner pendant toute une nuit dans une étuve ventilée chauffée à 225 °C

Sulfate de sodium Dans l'ordre, laver le sulfate de sodium deux fois à l'hexane et deux fois au dichlorométhane Le volume de solvant utilisé pour chaque lavage devrait être environ le double de celui du sulfate de sodium Vider le sulfate dans un grand bécher et recouvrir lâchement l'ouverture de celui-ci d'une feuille d'aluminium rincée à l'hexane et au dichlorométhane Mettre le sulfate à sécher pendant une heure au moins dans une étuve chauffée à 50 °C avant de le conditionner pendant toute une nuit à 225 °C

Silice Laver d'abord à l'hexane, puis au dichlorométhane de la façon déjà décrite La sécher à l'étuve à 50 °C pendant au moins une heure dans un bécher recouvert d'une feuille métallique, puis la conditionner à 225 °C pendant au moins quatre heures

Silice acidifiée à l'acide sulfurique à 44 % Dans un erlenmeyer de 500 mL à bouchon de verre, verser (par portions de 5 mL à la fois) 78,6 g d'acide sulfurique concentré sur 100 g de silice (préparée de la façon décrite ci-dessus) Après chaque addition, agiter vigoureusement jusqu'à disparition des grumeaux Boucher l'erlenmeyer et le ranger Cette quantité de silice acidifiée suffit à la préparation de 40 colonnes de filtration Il n'est pas recommandé d'en préparer davantage

Silice contenant 33 % d'hydroxyde de sodium 1 M Dans un erlenmeyer à bouchon de verre, ajouter graduellement 24,6 g d'une solution d'hydroxyde de sodium 1 M à 50 g de silice fraîchement conditionnée. Après chaque addition, agiter vigoureusement l'erlenmeyer jusqu'à disparition des grumeaux. Conserver dans une bouteille à couvercle vissant revêtu d'une couche de téflon.

Silice contenant 10 % de nitrate d'argent Dissoudre 5,6 g de nitrate d'argent dans 21,5 mL d'eau désionisée. Ajouter cette solution par portions à 50 g de silice fraîchement conditionnée contenue dans un erlenmeyer à bouchon de verre. Entre les additions, agiter l'erlenmeyer jusqu'à l'obtention d'une poudre uniformément revêtue qui s'écoule librement. Une fois terminée l'addition du nitrate d'argent, laisser le mélange au repos pendant à peu près 30 minutes, recouvrir l'ouverture de l'erlenmeyer d'une feuille de papier d'aluminium lavée au solvant et mettre à l'étuve chauffée à 30 °C. Sur une période de cinq heures, augmenter graduellement la température de l'étuve à 180 °C et continuer de conditionner la silice à cette température pendant toute la nuit. Refroidir à la température de la pièce et transvider immédiatement dans une bouteille en verre brun à couvercle vissant revêtu d'une couche de téflon. Exposer cette silice le moins possible à la lumière. La conserver au dessiccateur jusqu'à son utilisation.

Alumine basique Peser de 2 à 3 grammes d'alumine de plus qu'il est nécessaire (2,5 g par échantillon) pour traiter en une fois tous les échantillons d'un lot. Mettre l'alumine dans une colonne de conditionnement et la laver d'abord au dichlorométhane, puis à l'hexane (deux portions dans chaque cas). Le volume de solvant utilisé chaque fois devrait être à peu près le double ou le triple de celui d'alumine à conditionner. Laisser égoutter, puis insérer un bouchon de laine de verre dans la colonne pour immobiliser l'alumine. En faisant le vide du côté du robinet, soutirer le plus de solvant possible de l'alumine humide et mettre la colonne dans un four tubulaire. Brancher l'extrémité de la colonne munie d'un joint de verre à une bouteille d'azote purifié au préalable. Avant d'allumer le four, purger l'alumine par un courant d'azote de 200-400 mL/min pendant environ 30 minutes. En continuant de purger à l'azote, conditionner l'alumine à 350 °C pendant au moins deux heures. L'alumine conditionnée doit être utilisée immédiatement à sa sortie du four tubulaire. Ne pas la conserver pour usage ultérieur.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode fait appel à la chromatographie sur colonne capillaire à haute résolution et à la spectrométrie de masse à basse résolution. Elle est moins coûteuse que la méthode 8290 de l'EPA et la méthode 1/RM/19 d'Environnement Canada qui recourent toutes deux à la spectrométrie de masse à haute résolution. Les méthodes de purification sont différentes de celle de l'EPA des É-U, car on se sert d'une colonne de gel de silice acide et basique, puis d'une colonne d'alumine basique plutôt que d'une colonne d'alumine neutre, puis d'une colonne de charbon actif (méthodes 8280 et 8290 de l'EPA). La présente méthode donne des détails additionnels sur les échantillons solides de XAD-2, les échantillons dans l'éthylène-glycol, les échantillons d'huiles usées, etc. Cette méthode étant plus récente elle a pu bénéficier de plusieurs années d'expérience et devenir supérieure aux méthodes de l'EPA.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustre le tableau 22, cette méthode s'applique à 17 PCDD et PCDF qui sont tous d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés. Elle s'applique aussi aux BPC en tant qu'homologues plutôt que mélanges d'arochlores spécifiques décrits au tableau 1 du volume 1.

Tableau 22. Analytes auxquels s'applique la méthode 1/RM/3 d'Environnement Canada

2,3,7,8-T₄CDD*
2,3,7,8-T₄CDF*
1,2,3,7,8-P₅CDD*
1,2,3,7,8-P₅CDF*
2,3,4,7,8-P₅CDF*
1,2,3,4,7,8-H₆CDD*
1,2,3,6,7,8-H₆CDD*
1,2,3,7,8,9-H₆CDD*
1,2,3,4,7,8-H₆CDF*
1,2,3,6,7,8-H₆CDF*
1,2,3,7,8,9-H₆CDF*
2,3,4,6,7,8-H₆CDF*
1,2,3,4,6,7,8-H₇CDD*
1,2,3,4,6,7,8-H₇CDF*
1,2,3,4,7,8,9-H₇CDF*
OCDD*
OCDF*
PCB (homologues trichlorés à decachlores)

* Analytes ciblés par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Dans une matrice donnée, la sensibilité de cette méthode dépend du niveau des perturbations et de l'efficacité de leur élimination. Des marqueurs isotopiques substitués sont ajoutés à chaque échantillon avant l'extraction et la purification de façon à pouvoir évaluer les proportions d'analytes récupérées en fonction des quantités de substitués dosés. On décrit deux méthodes de dosage, l'une par rapport à un étalon interne et l'autre, à un étalon externe. Des rapports de données sont aussi fournis à titre d'exemples.

Un inconvénient de cette méthode, la colonne de CPG DB-5 ne permet pas de séparer le 2,3,7,8-TCDF de certains autres isomères. S'il est nécessaire de détecter et de doser le 2,3,7,8-TCDF, on recommande de se servir d'une colonne de CPG DB-225 de 30 m.

Titre

Méthode de référence pour le dosage des polychlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) dans les effluents d'usines de pâtes et papiers

Bibliographie

Méthode de référence du SPE 1/RM/19, février 1992, Environnement Canada, Centre de technologie environnementale de River Road, Ottawa, Ontario, K1A 0H3

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique aux parties solides et liquides des effluents d'usines de pâtes et papiers

Préparation des échantillons

Dans une bouteille à échantillonnage, ajouter à un échantillon de 1 kg une portion d'une solution de substituts (marqueurs isotopiques stables) fraîchement préparée. Bien mélanger pendant une heure, puis filtrer sous vide pour séparer la pâte solide de l'échantillon aqueux. Rincer la pâte avec de l'eau désionisée exempte d'analytes et la sécher au dessiccateur. Extraire séparément la pâte séchée et les filtrats réunis.

Extraction du filtrat

Transvaser intégralement le filtrat dans une ampoule à décantation et l'extraire au dichlorométhane. S'il se forme une émulsion difficile à défaire, on peut la décanter dans un gros bœcher propre et la briser mécaniquement - par exemple, en la faisant passer à travers de la laine de verre légèrement tassée. Recommencer l'extraction deux fois. Si jamais on observe la présence d'une émulsion ou d'eau dans le flacon contenant l'extrait, filtrer ce dernier sur un lit de sulfate de sodium lavé au dichlorométhane. Concentrer les extraits et les eaux de rinçage réunis jusqu'à un volume de 3 à 5 mL sur un évaporateur rotatif à une température de 30 °C avant de les ajouter à l'extrait de la portion particulière de l'échantillon (pâte).

Extraction de la pâte

Extraire au toluène les matières particulaires et la pâte séchées dans une cartouche et un soxhlet préextraits. Chauffer l'échantillon à reflux à raison de 3 à 4 cycles à l'heure pendant au moins 16 heures. Ajouter le concentré obtenu lors de l'extraction du filtrat (ci-dessus) et concentrer les extraits réunis jusqu'à 1 ou 2 mL sur évaporateur rotatif dont le bain-marie est chauffé au maximum à 72 °C. Remplacer le toluène par de l'hexane en ajoutant 100 mL de ce solvant et en concentrant de nouveau. Assécher l'échantillon en le filtrant sur du sulfate de sodium rincé à l'hexane. Rincer ensuite le ballon à extraction, puis le sulfate de sodium avec trois portions de 5 mL d'hexane. Concentrer l'échantillon à un volume de 3 à 5 mL sur évaporateur rotatif en chauffant à 30 °C.

Filtration sur colonne de silice acide et basique et colonne d'alumine basique

Filtrer l'échantillon sur deux colonnes une colonne de silice acide et basique et une colonne d'alumine

Remplir la colonne de silice acide et basique de bas en haut de couches successives de laine de verre, de 1,5 g de nitrate d'argent et de silice (couche du bas), de 1 g de silice, de 2 g d'un mélange à 33 % d'hydroxyde de sodium 3 M et de silice, de 1 g de silice, de 4 g d'un mélange à 44 % d'acide sulfurique et de silice, de 2 g de silice. Recouvrir d'un peu près 1 g de sulfate de sodium. Faire un lavage préalable de la colonne avec 30 mL de dichlorométhane à 2 % (v/v) dans l'hexane.

À la pipette, transvaser au sommet de la colonne l'extrait d'échantillon concentré, puis les eaux de rinçage, avec trois portions de 5 mL de ce mélange dichlorométhane/hexane, du ballon contenant l'échantillon. Une fois la troisième portion d'eaux de rinçage descendue au niveau du sommet de la couche de sulfate de sodium, ajouter encore 50 mL de la solution de dichlorométhane à 2 % (v/v) dans l'hexane. Laisser égoutter. Vérifier si la couche de silice acide et la couche de nitrate d'argent et de silice sont saturées. La saturation est indiquée par une coloration de la couche de réactif.

Une saturation de la couche de silice acide signifie que l'échantillon d'extrait dans l'hexane doit être lavé à l'acide sulfurique concentré dans une deuxième ampoule à decantation, en répétant les lavages (au maximum quatre) avec une nouvelle portion d'acide jusqu'à ce que la couche acide ne se colore plus. Laver ensuite l'extrait en séquence à l'eau désionisée, puis à l'hydroxyde de sodium 1 M et, finalement, à l'eau désionisée. Assécher l'extrait en le filtrant sur du sulfate de sodium.

Une saturation de la couche de nitrate d'argent et de silice signifie qu'il faut filtrer l'échantillon sur une seconde colonne lavée, garnie de 2,5 g d'un mélange à 10 % de nitrate d'argent dans la silice. Éluer l'extrait d'échantillon avec 30 mL d'une solution à 2 % de dichlorométhane dans l'hexane. Ajouter de l'hexane à l'éluat et le concentrer à un volume de 1 ou 2 mL sur évaporateur rotatif en chauffant à 30 °C.

Prélever à l'hexane une autre colonne de filtration, qui contient cette fois-ci 2,5 g d'alumine basique fraîchement préparée recouverte de 0,5 cm de sulfate de sodium. Avec de l'hexane, transvaser intégralement à son sommet le concentré obtenu ci-dessus.

Une fois l'extrait de concentré transvasé de la colonne de silice, contenant acide, base et nitrate d'argent, à la colonne d'alumine basique, y ajouter les eaux de trois rinçages du ballon à échantillon avec des portions de 5 mL d'hexane, ajouter encore 30 mL d'hexane, puis 20 mL d'une solution fraîchement préparée de dichlorométhane à 1,5 % dans l'hexane. Conserver cette fraction réunie (fraction 1).

Ajouter à la colonne 30 mL d'un mélange dichlorométhane et d'hexane à 50 % (v/v) et la laisser s'égoutter complètement. L'éluat (fraction 2) contient les PCDD et les PCDF. Le concentrer à 1 ou 2 mL, remplacer le solvant par de l'hexane et recommencer les étapes de concentration.

Étape facultative préparer une autre colonne d'alumine identique à celle déjà décrite, transvaser l'échantillon de PCDD/PCDF (fraction 2) à son sommet et l'éluer de la même façon que précédemment. Recueillir les fractions 1 et 2 dans les mêmes ballons qu'à la chromatographie précédente. Concentrer les deux fractions à environ 1 mL sur évaporateur rotatif en chauffant à 30 °C. Conserver la fraction 1, elle peut être analysée si les proportions de PCDD/PCDF récupérées dans la fraction 2 semblent faibles.

Transvaser intégralement la fraction 2, qui renferme les PCDD/PCDF, dans un flacon à échantillon conique de 1 mL et, sous un léger courant d'azote prépurifié, la concentrer à un petit volume (à peu près 100 µL) pour analyse.

Immédiatement avant le dosage par CPG/SM, assécher tout juste l'échantillon sous un léger courant d'azote prépurifié. Ajouter dans le flacon d'échantillon 20 µL de la solution étalon pour mesurer les proportions récupérées (toluène contenant de la $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD et de la $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD à raison de 50 pg/µL). Boucher le flacon et soumettre la solution à une sonication pendant au moins une heure avant l'analyse.

Étape de purification optionnelle filtrer l'échantillon sur une autre colonne, rincée au préalable, qui renferme 1 g de charbon actif et de silice. Verser alors l'échantillon, en solution dans 1 mL d'hexane, au sommet de cette colonne. Rincer le ballon à l'échantillon avec un mélange de cyclohexane et de dichlorométhane (1/1). Éluer d'abord avec ce mélange, puis avec un mélange de dichlorométhane, de méthanol et de toluène (75/20/5). Éluer une dernière fois au toluène. Cette fraction contient les PCDD/PCDF. La concentrer à un petit volume pour analyse sur un évaporateur rotatif. Jeter les deux premières fractions.

Analyse instrumentale

Doser les PCDD/PCDF par couplage d'un chromatographe à phase gazeuse à haute résolution, d'un spectromètre de masse à haute résolution et d'un système de données informatisé (CPGHR/SMHR/SD). Pour chaque groupe de congénères des PCDD/PCDF, procéder au contrôle sélectif de deux ions. L'identité des analytes est confirmée par la détection des ions visés avec la bonne abondance relative dans la plage de temps de rétention déterminée. Le dosage est basé sur l'emploi de substituts (marqueurs isotopiques ajoutés à l'échantillon avant la purification) comme étalons internes. Deux autres marqueurs isotopiques, ajoutés à l'extrait d'échantillon immédiatement avant le dosage, servent d'étalons de contrôle pour mesurer les proportions de substituts récupérées.

Le réglage optimal des paramètres de CPG et le choix judicieux des plages de temps d'élution pour le dosage des PCDD/PCDF en séquence temporelle dans le mode SIM (contrôle sélectif d'ion) sur colonne DB-5 de 60 m sont établis par l'analyse de mélanges délimitant la plage d'élution du premier et du dernier congénère de chaque groupe d'homologues parmi les analytes. L'ordre d'élution est tel qu'il est possible de définir cinq plages de rétention, correspondant à l'élution de cinq niveaux de chloration (composés tétrachlorés à octachlorés), qui ne se chevauchent pas. Dans des conditions optimales, l'intervalle entre l'élution du dernier congénère des TCDD et des

TCDF et l'élution du premier congénère des P₅CDF est supérieur à 0,1 minute. Les réglages qui entraînent un temps d'élution de 25 minutes au moins pour la 2,3,7,8-TCDD donnent normalement des conditions où l'écart entre les composés tetrachlorés et pentachlorés est optimal et qui permettent de respecter les critères d'efficacité de la chromatographie décrites à la sous-section suivante. Le dosage des PCDD/PCDF se fait à l'aide d'un étalon interne. Sa fiabilité dépend de la linéarité constante de la réponse du SM en fonction du temps et de la plage d'étalonnage.

Instruments requis

Un chromatographe à phase gazeuse (CPG) qui doit avoir une grande stabilité isothermique ($\pm 0,2$ °C au moins) dans les plages spécifiées, tout en permettant au moins trois montées de température. Une colonne capillaire DB-5 de 60 m couplée directement à un spectromètre de masse (SM) à haute résolution de géométrie quelconque, à double focalisation. Un système de données programmé par l'opérateur pour acquisition en séquence temporelle des données correspondant à certains pics choisis pour chaque analyte. Les spectromètres de masse sont utilisés dans le mode d'impact électronique (EI) et le mode de contrôle sélectif d'ion (SIM).

Perturbations

Le matériel servant au traitement des échantillons, entre autres, les solvants, les réactifs et la verrerie, peut provoquer l'apparition de pics distincts et/ou l'élévation de la ligne de base, pouvant entraîner ainsi une augmentation des limites de détection et/ou une incapacité de détecter les PCDD/PCDF qui seraient présents. Il est donc extrêmement important de bien nettoyer la verrerie. Elle doit être rincée avec un solvant et lavée avec une solution détergente le plus tôt possible après avoir servi. Pour faciliter le nettoyage, on peut aussi procéder à la sonication de la verrerie remplie d'une solution détergente.

Les perturbations coextraites de l'échantillon varient considérablement d'une source à l'autre selon la nature exacte de la matrice d'échantillon. La concentration des perturbations peut être supérieure à celle des PCDD/PCDF de plusieurs ordres de grandeur. Il faut donc éliminer ou réduire au maximum les substances coextraites pour assurer un dosage fiable de traces de PCDD/PCDF. Les méthodes de purification décrites permettent d'éliminer efficacement bon nombre des perturbations possibles.

Malgré la rigueur des méthodes de purification, il y a toujours possibilité de perturbations de matrice. Si des bruits de fond (perturbations non distinctes) trop forts compromettent sérieusement les limites de détection, l'extrait d'échantillon doit être purifié de nouveau par une autre technique.

Contrôle de la qualité requis

Avant de commencer à traiter les échantillons d'effluents, rincer à l'hexane et au dichlorométhane chaque pièce de verrerie lavée au préalable, y compris les soxhlets, les concentrateurs, les colonnes, les ballons et les flacons. Réunir les eaux de rinçage et les soumettre au traitement destiné aux échantillons. Le niveau de contamination

des eaux de rinçage de contrôle de la verrerie en chacun des congénères substitués en 2,3,7,8 des tétra-, penta-, hexa-, hepta- et octa-CDD/CDF ne doit pas dépasser 5, 10, 10, 15 et 50 pg par échantillon respectivement

Avant de commencer à traiter les échantillons d'effluents, le laboratoire doit démontrer ses capacités par l'analyse, en triple exemplaire, de blancs de matrice (eau purifiée) enrichis d'étalons de PCDD/PCDF naturels et marqués. Les critères de précision et d'efficacité de récupération des substitués doivent être respectés.

Avant de procéder à l'extraction, enrichir tous les échantillons d'un mélange d'isotopes marqués substitués pour évaluer les pertes d'analytes survenant pendant le traitement. Si les proportions de quelque analyte que ce soit sortent des plages établies de 40 à 130 % pour les TCDD et TCDF, et de 30 à 130 % pour les penta-, hexa-, hepta- et octa-CDD/CDF, l'échantillon doit être traité et analysé de nouveau.

Immédiatement avant l'analyse par CPG/SM, additionner à chaque échantillon des ajouts dosés de $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD et de $^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9- H_6CDD . Ces composés servent de références pour établir les temps de rétention des substitués marqués et d'étalons pour le calcul des proportions de substitués récupérés.

Pour chaque lot de dix échantillons au maximum, traiter un échantillon de blanc de méthode (1 L d'eau de grande pureté contenant des ajouts dosés de substitués). Voici les limites d'acceptation des congénères des dioxines et des furanes substitués en 2,3,7,8 dans les échantillons de blanc de méthode : 5 pg pour les TCDD et les TCDF, 10 pg pour les penta- et les hexa-CDD/CDF, 15 pg pour les hepta-CDD/CDF, et 50 pg pour les OCDD/OCDF. Lorsqu'un congénère substitué en 2,3,7,8 est présent dans le blanc de méthode correspondant en concentration supérieure à la limite d'acceptation qui s'applique, il faut attribuer à l'échantillon la marque "C" (conforme) pour ce même congénère.

Avant et après chaque série d'injections d'échantillons traités par la présente méthode, il faut vérifier sur papier la résolution du SM au niveau 10 000 au moins.

On doit se servir d'un mélange contenant le premier et le dernier congénère de chaque groupe d'homologues des PCDD/PCDF pour délimiter correctement la plage des temps de rétention ou se fera le contrôle sélectif d'ions de chaque homologue. Cette analyse doit être répétée chaque jour.

Il faut s'assurer chaque jour d'une séparation chromatographique acceptable entre la 2,3,7,8-TCDD et ses isomères les plus rapprochés. S'il est nécessaire de doser la 2,3,7,8-TCDD sur une seconde colonne, il faut aussi démontrer que cette colonne permet une séparation chromatographique acceptable de la 2,3,7,8-TCDD et de ses isomères les plus rapprochés.

Avant d'analyser les échantillons, il faut tracer des courbes d'étalonnage pour vérifier la linéarité de la réponse du SM pour tous les homologues de PCDD/PCDF naturels dans la plage de concentration allant de 0,25 à 100 pg/ μL .

Les courbes d'étalonnage tracées doivent être vérifiées chaque jour par l'analyse, au moins une fois par poste de travail de 12 heures, d'un étalon de contrôle. Au moyen des R_i relatifs pondérés sur quatre points obtenus à partir des étalonnages initiaux, calculer les concentrations de la 2,3,7,8-TCDD et du 2,3,7,8-TCDF, les valeurs trouvées doivent correspondre à 15 % près aux valeurs réelles. Pour tous les autres analytes naturels les concentrations calculées et les concentrations vraies doivent concorder à 20 % près. Le pourcentage de récupération calculé pour chaque substitut doit se situer dans la plage de 75 à 125 % de la valeur de départ. Chaque fois que ces critères d'étalonnage ne sont pas respectés pour un composé naturel ou un substitut, des mesures correctives doivent être prises.

Les limites de détection par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (CPG/SM), doivent être évaluées par analyse de la solution étalon la moins concentrée. Cette analyse doit être répétée chaque jour.

Pour vérifier la précision des résultats, analyser un échantillon de matériau de référence 1614 (2,3,7,8-TCDD) du NIST. Les résultats signalés doivent être appuyés par tous les documents requis. Tous les documents d'AQ/CQ et toutes les données de CPG/SM doivent être disponibles dans l'éventualité d'une vérification.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode est très complexe et fait appel à des instruments coûteux. Elle s'applique aussi aux échantillons solides et liquides d'effluents des usines de pâtes et papiers, qui n'apparaissent ni l'un ni l'autre sur la liste des matrices d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés. Cependant, moyennant les vérifications qui s'imposent, cette méthode modifiée pourrait s'appliquer aux eaux de surface et aux eaux souterraines, ou aux sols et aux sédiments.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Le tableau 23 illustre cette méthode qui s'applique à 17 PCDD et PCDF qui sont tous d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés. Elle s'applique aussi aux BPC en tant qu'homologues plutôt que mélanges d'arochlores spécifiques décrits au tableau 1 du Volume I.

**Tableau 23. Analytes auxquels s'applique la méthode 1/RM/3
d'Environnement Canada**

2,3 7,8-T ₄ CDD*	1 2,3,6 7,8-H ₆ CDF*
2,3 7,8-T ₄ CDF*	1,2,3,7,8 9-H ₆ CDF*
1,2 3,7,8-P ₅ CDD*	2,3,4,6,7 8-H ₆ CDF*
1,2,3,7,8-P ₅ CDF*	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD*
2,3,4,7 8-P ₅ CDF*	1,2,3 4,6 7,8-H ₇ CDF*
1 2,3 4,7 8-H ₆ CDD*	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF*
1 2,3 6,7 8-H ₆ CDF*	OCDD*
1,2,3 7,8 9-H ₆ CDD*	OCDF*
1 2,3 4,7 8-H ₆ CDF*	

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Dans une matrice donnée, la sensibilité de cette méthode dépend du niveau des perturbations et de l'efficacité de leur élimination. Des marqueurs isotopiques servant de substituts sont ajoutés à chaque échantillon avant l'extraction et la purification de façon à pouvoir évaluer les proportions d'analytes récupérées en fonction des quantités de substituts dosés. Des rapports de données sont aussi fournis à titre d'exemples.

Il est impossible de séparer le 2,3,7,8-TCDF de ses isomères voisins (c-à-d., les isomères 1,2,4,9-, 2,3,4,8- et 2,3,4,6-) sur une colonne DB-5. Pour doser avec précision tout 2,3,7,8-TCDF présent dans un échantillon, il est nécessaire de refaire l'analyse sur une seconde colonne. L'emploi d'une seconde colonne n'est obligatoire que si les résultats obtenus sur la colonne DB-5 montrent que la concentration de 2,3,7,8-TCDF peut être égale ou supérieure à la concentration réglementaire. Le 2,3,7,8-TCDF peut être séparé de ses isomères voisins (c-à-d., les isomères 2,3,4,7- et 1,2,3,9-) sur une colonne DB-225 de 30 mètres.

Il est aussi possible de se servir d'une colonne DB-Dioxin de 60 mètres pour doser la 2,3,7,8-TCDD et le 2,3,7,8-TCDF, car cette colonne permet de séparer la 2,3,7,8-TCDD de ses isomères voisins (c-à-d., 1,2,4,6-/1,2,4,9-TCDD et 1,2,3,7-/1,2,6,8-TCDD) et le 2,3,7,8-TCDF de ses isomères voisins (c-à-d., les 2,3,4,7- et 2,3,4,8-TCDF). Il n'est cependant pas possible de l'utiliser pour doser efficacement des analogues.

Il est important d'être conscient que la colonne DB-5 ne permet pas d'identifier séparément la plupart des congénères substitués en 2,3,7,8, même dans les meilleures conditions.

Titre :

Dosage des polychlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) par la méthode 8280 de l'EPA des É -U , revision 0, septembre 1986

Bibliographie

Test Method for Evaluating Solid Waste (SW-846) Méthode 8280 de l'EPA des É -U , rév 0, septembre 1986, Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette méthode permet de doser des tétra-, penta-, hexa-, hepta- et octachlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD) et des tétra-, penta-, hexa-, hepta- et octachlorodibenzofuranes (PCDF) dans des déchets chimiques comme les résidus de distillation, les mazouts, les boues, les cendres volantes, les résidus de réacteurs, le sol et l'eau

Préparation des échantillons

Échantillons de sol

Extraire des échantillons de sol en mettant environ 10 g d'échantillon et une quantité équivalente de sulfate de sodium anhydre dans un erlenmeyer de 500 mL muni d'un bouchon de teflon. Ajouter 20 mL de méthanol, puis 80 mL d'éther de pétrole dans l'erlenmeyer. Agiter pendant 2 heures sur un agitateur oscillant. La partie solide de l'échantillon devrait se mélanger librement. Si l'échantillon de sol est petit, diminuer la quantité de méthanol en proportion.

Filtrer l'extrait dans un entonnoir en verre contenant un filtre en fibre de verre, rempli de sulfate de sodium anhydre, recueillir le filtrat dans un concentrateur de Kuderna-Danish (K-D) muni d'un tube de 10 mL. Ajouter de l'éther de pétrole dans l'erlenmeyer, le reboucher et agiter l'échantillon légèrement en le faisant tourner, enlever le bouchon avec précaution et verser le solvant dans l'entonnoir comme précédemment. Recommencer la filtration avec deux autres portions d'éther de pétrole. Laver le sulfate de sodium contenu dans l'entonnoir avec deux autres portions d'éther de pétrole.

Ajouter des pierres à ébullition de téflon ou de PTFE dans le ballon du concentrateur de K-D et une colonne de Snyder à trois sphères à son sommet. En chauffant au bain-marie à 70 °C, concentrer la solution à un volume d'environ 10 mL. Sortir le concentrateur de l'eau et le laisser refroidir pendant 5 minutes.

Ajouter de l'hexane et une autre pierre à ébullition dans le concentrateur de K-D. Concentrer la solution au bain-marie à un volume d'environ 10 mL. Sortir le concentrateur de l'eau et le laisser refroidir pendant 5 minutes.

Enlever la colonne de Snyder et l'inverser, la rincer avec deux portions de 1 mL d'hexane et recueillir les eaux de rinçage dans le concentrateur de K-D Verser le contenu du ballon et du tube du concentrateur dans une ampoule à décantation de 125 mL Rincer le concentrateur avec deux autres portions de 5 mL d'hexane et réunir ces eaux de rinçage à celles déjà recueillies Passer à la purification

Echantillons aqueux

Marquer le niveau du ménisque sur les parois d'une bouteille à échantillon de 1 L de façon à pouvoir mesurer ultérieurement le volume exact d'échantillon utilisé Verser tout l'échantillon dans (environ 1 L) dans une ampoule à décantation de 2 L

Ajouter du chlorure de méthylène dans la bouteille à échantillon, la boucher et l'agiter pendant 30 secondes pour en rincer les parois internes Transvaser le solvant dans l'ampoule à décantation et extraire l'échantillon en agitant l'ampoule pendant 2 minutes, en laissant sortir la pression de temps en temps Laisser la phase organique et la phase aqueuse se séparer pendant au moins 10 minutes S'il se forme à l'interface une émulsion dont le volume est supérieur au tiers de celui de la couche organique, il faut terminer la séparation des phases en procédant par des moyens mécaniques Filtrer l'échantillon dans un entonnoir garni d'un bouchon de laine de verre et de sulfate de sodium anhydre en recueillant le chlorure de méthylène (3 portions de 60 mL) directement dans le ballon (500 mL) du concentrateur de K-D (sur lequel est fixé un tube à concentration de 10 mL) Après la troisième extraction, rincer le sulfate de sodium anhydre avec d'autre chlorure de méthylène pour s'assurer que le transvasement est intégral

Monter une colonne de Snyder et concentrer l'extrait au bain-marie jusqu'à ce que le volume de liquide semble réduit à 5 mL Retirer le concentrateur de l'eau chaude et laisser le liquide s'égoutter et refroidir pendant au moins 10 minutes Enlever la colonne Snyder, ajouter de l'hexane, remettre la colonne en place et concentrer le liquide à environ 5 mL Ajouter une nouvelle pierre à ébullition dans le concentrateur de K-D avant de passer à la seconde étape de concentration

Rincer le ballon et le joint du bas de la colonne avec au moins 5 mL d'hexane, réunir les extraits, ce qui donne un volume final de 15 mL environ Trouver le volume initial de l'échantillon en remplissant la bouteille à échantillon jusqu'au niveau de la marque et en transvasant le liquide dans un cylindre gradué de 1000 mL Noter le volume de l'échantillon à 5 mL près Passer à la purification

REMARQUE On peut remplacer l'extraction dans une ampoule à décantation par une extraction en continu pour éviter la formation d'une émulsion Ajouter du chlorure de méthylène dans la bouteille à échantillon, la boucher hermétiquement et l'agiter pendant 30 secondes pour en rincer les parois intérieures Transvaser le solvant dans l'extracteur et rincer de nouveau avec du chlorure de méthylène Ajouter de 200 à 500 mL de chlorure de méthylène dans le ballon à distiller, mettre assez d'eau de qualité réactif pour assurer un bon fonctionnement et extraire pendant 24 heures Laisser refroidir l'échantillon et enlever le ballon à distiller Assécher et concentrer l'extrait, en déterminer le volume et le purifier

Purification

Dans une ampoule à decantation de 250 mL, faire le partage du solvant (15 mL d'hexane) avec 40 mL d'une solution d'hydroxyde de potassium à 20 % (m v) Agiter pendant 2 minutes Décanter la couche aqueuse (bas) et la jeter Répéter les lavages a l'hydroxyde de potassium jusqu'à ce que la coloration disparaisse dans la couche du bas Toutefois ne pas laver plus de quatre fois, car les bases fortes detruisent les PCDD/PCDF et il faut donc limiter le temps de contact

Faire le partage du solvant 15 mL avec 40 mL d'une solution de chlorure de sodium à 5 % (m v) Agiter pendant 2 minutes Decanter la couche aqueuse (bas) et la jeter Faire ensuite le partage du solvant 15 mL avec 40 mL d'acide sulfurique concentre Agiter pendant 2 minutes Décanter la couche aqueuse (bas) et la jeter Repéter les lavages acides jusqu'a ce qu'aucune coloration ne soit visible dans la couche acide (pas plus de quatre lavages, cependant)

Finalement, faire le partage du solvant 15 mL avec 40 mL d'une solution de chlorure de sodium a 5 % (m v) Agiter pendant 2 minutes Decanter la couche aqueuse (bas) et la jeter Assecher la phase organique en la filtrant dans un entonnoir contenant du sulfate de sodium anhydre et en recueillant le filtrat dans un ballon a fond rond de 50 mL Rincer l'ampoule à decantation deux fois a l'hexane et verser les eaux de rinçage dans l'entonnoir contenant du sulfate de sodium anhydre Reunir tous les filtrats d'hexane Concentrer la solution d'hexane presque jusqu a siccité sur evaporateur rotatif (en chauffant au bain-marie a 35 °C) S'assurer que toute trace de toluène est éliminée (On peut aussi se servir d'un faible courant d'un gaz inerte comme l'azote pour concentrer l'extrait)

Pour la seconde phase de la purification, garnir de la façon suivante une colonne en verre (300 mm x 10,5 mm) muni d'un robinet de teflon (écoulement par gravite) mettre un bouchon de laine de verre a la base et le recouvrir de 4 g de sulfate de sodium Ajouter 4 g d'alumine neutre Woelm super 1 et tapoter le haut de la colonne L'alumine neutre Woelm super 1 n'a pas besoin d'être activée ni purifiée avant l'usage, mais elle doit être conservée dans un dessiccateur fermé hermétiquement Recouvrir l'alumine de 4 g de sulfate de sodium Eluer avec 10 mL d'hexane et fermer le robinet tout juste avant que l'alumine ne soit exposee à l'air Jeter l'eluat S'assurer qu'il n'y a pas de canaux dans la colonne S'il y en a, vider la colonne, car il ne faut pas essayer de les faire disparaître en tapotant la colonne

Diluer le résidu hexanique de la première phase de la purification dans 2 mL d'hexane et le verser delicatement au sommet de la colonne Eluer avec suffisamment d'hexane (3-4 mL) pour que l'échantillon se retrouve integralement a la surface de l'alumine Jeter l'eluat Eluer la colonne avec 10 mL d'une solution de chlorure de methylene a 8 % (v v) dans l'hexane Avant de jeter cette fraction, s'assurer par CPG/SM qu'elle ne renferme pas de PCDD/PCDF Eluer les PCDD et les PCDF avec 15 mL d'une solution de chlorure de methylene a 60 % (v v) dans l'hexane, recueillir cette fraction dans un tube concentrateur de 15 mL de forme conique

Purification sur colonne de charbon

À l'aide d'un courant d'azote soigneusement réglé, concentrer à environ 1 mL la première fraction éluée par le mélange à 8 % sur la colonne d'alumine. Laver les parois du tube avec une petite portion d'hexane (1-2 mL) et concentrer de nouveau à 1 mL environ. Conserver ce concentré d'éluat à 8 % pour analyse par CPG/SM afin de s'assurer qu'aucune percée de PCDD/PCDF n'a eu lieu. Concentrer la seconde fraction d'éluat à 60 % à un volume de 2-3 mL environ. Préparer une colonne de charbon et la rincer avec 5 mL d'un mélange de cyclohexane et de chlorure de méthylène (50/50 - v/v), d'abord dans un sens, puis dans l'autre. En laissant la colonne dans le deuxième sens, transvaser le concentré d'échantillon au sommet de la colonne et éluer avec 10 mL d'un mélange de chlorure de méthylène, de méthanol et de benzène (75/20/5 - v/v/v). Conserver tous ces éluats et les réunir (cette fraction sert à vérifier l'efficacité de la colonne). Inverser la colonne, puis éluer la fraction de PCDD/PCDF avec 20 mL de toluène.

Évaporer la fraction de toluène à un volume d'environ 1 mL sur évaporateur rotatif et la transvaser dans un flacon Reacti de 2,0 mL en rinçant une fois au toluène. Concentrer l'échantillon à l'aide d'un léger courant d'azote. Le volume final varie en fonction de la concentration relative des analytes cibles dans l'échantillon, mais il est généralement de 100 µL pour les sols et de 500 µL pour les boues, les résidus de distillation et les cendres volantes. Quand la concentration de certains analytes s'avère à l'extérieur de la plage d'étalonnage on doit diluer l'extrait ou reextraire une plus petite portion d'échantillon.

On peut aussi procéder à une autre purification sur colonne de carbone en concentrant, comme ci-dessus, une seconde fois la fraction d'éluat à 60 %, mais à 400 µL cette fois-ci. Transvaser ce volume dans la boucle d'injection de 1 mL d'un CLHP, qui est reliée à la seconde colonne de CLHP. Rincer le tube à centrifuger avec 500 µL d'hexane et ajouter ces eaux de rinçage dans la boucle. Injecter le concentré et les eaux de rinçage réunis dans la colonne. Éluer à raison de 2 mL/min à la température ambiante avec 30 mL d'un mélange de cyclohexane et de chlorure de méthylène 1/1 (v/v) et jeter l'éluat. Éluer la colonne à rebours avec 40 mL de toluène et recueillir toute la fraction, qui contient les PCDD/PCDF. Mettre la colonne de côté et préparer une nouvelle colonne en y pompant 30 mL d'un mélange 1/1 (v/v) de cyclohexane et de chlorure de méthylène.

Une heure environ avant l'analyse par CPGHR/SMBR, transvaser une portion de l'extrait dans un micro-flacon et y ajouter assez d'étalon ($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD) pour le calcul des proportions récupérées pour obtenir une concentration de 500 ng/mL.

Analyse instrumentale

Il est recommandé de se servir d'une colonne à phase greffée quand on emploie du toluène comme solvant final. Pour une autre phase liquide ou une colonne non greffée comme la CP-Sil-88, par exemple, il est nécessaire de remplacer le solvant par du tridécane. Les conditions chromatographiques doivent être réglées de façon à tenir compte du point d'ébullition du solvant.

Calculer les facteurs de réponse des étalons par rapport aux étalons internes ($^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD et la ^{13}C -OCDD) Ajouter l'étalon ($^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD) pour le calcul des proportions récupérées aux échantillons avant de les injecter Les proportions de cet étalon retrouvées dans l'extrait d'échantillon doivent être les mêmes que dans les étalons utilisés pour mesurer les facteurs de réponse

Analyser les échantillons par contrôle sélectif d'ions (les cinq ensembles d'ions sont décrits en détail dans la méthode)

Instruments requis

Couplage chromatographe à phase gazeuse, spectromètre de masse, système de données Colonne n° 1 colonne capillaire de silice fondue CP-Sil-88 de 50 m Colonne n° 2 colonne capillaire de silice fondue DB-5 (diam int de 30 m x 0,25 mm, pellicule de 0,25 μm) Colonne n° 3 colonne capillaire de silice fondue SP-2250 de 30 m Spectromètre de masse spectromètre à basse résolution (spécifiquement), a ionisation par impact électronique sous une tension (nominale) de 70 volts Le système doit permettre simultanément un contrôle sélectif d'ions (SIM) sur au moins 11 ions pour une durée de cycle inférieure ou égale à une seconde Le temps d'intégration minimum en SIM est 50 ms par m/z L'interface CPG/SM doit aussi être entièrement en verre ou revêtue de verre à l'intérieur

Perturbations

Les solvants, les réactifs, la verrerie et toutes les autres pièces de matériel servant au traitement des échantillons peuvent causer des artefacts et/ou des perturbations susceptibles d'entraîner une mauvaise interprétation des données Il faut s'assurer, par l'analyse de blancs de méthode, qu'ils sont tous exempts de perturbations dans les conditions de dosage

L'emploi de réactifs et de solvants très purs aide à réduire au maximum les perturbations Il peut être nécessaire de purifier les solvants en les distillant sous verre

Les perturbations coextraites des échantillons varient considérablement d'une source à l'autre Les PCDD et les PCDF sont souvent associés à d'autres perturbations chlorées comme les BPC et les éthers polychlorodiphenyliques qui peuvent avoir une concentration dépassant de plusieurs ordres de grandeur celle des analytes d'intérêt Les temps de rétention des analytes doivent être vérifiés au moyen de références Ces valeurs doivent correspondre à la plage de temps de rétention établie Bien que certaines méthodes de purifications soient fournies dans la présente méthode, il se peut qu'il faille appliquer d'autres techniques à certains échantillons exceptionnels pour que la limite de détection soit atteinte

Contrôle de la qualité requis

Avant de commencer le traitement de tout échantillon, il faut s'assurer, par l'analyse d'un blanc de méthode, que toute la verrerie et tous les réactifs sont exempts de perturbations à la limite de détection pour la matrice d'intérêt Chaque fois qu'une série d'échantillons est extraite ou qu'il y a un changement de réactif, un blanc de méthode doit être traité pour se prémunir contre une contamination du laboratoire

Pour chaque lot analysé (20 échantillons au maximum), il faut aussi analyser un blanc de méthode de laboratoire. Cet essai a blanc est réalisé en exécutant toutes les étapes d'extraction et de purification mentionnées, mais en remplaçant l'échantillon par un ajout dosé d'étalon interne. Pour les échantillons aqueux, on se sert d'un litre d'eau desionisée et/ou distillée comme blanc de méthode et pour les autres matrices, on peut utiliser de l'huile minérale.

Il est prévu que le laboratoire fera périodiquement l'analyse d'échantillons de contrôle d'efficacité tout au long de chaque série d'analyses. Si le laboratoire ne satisfait pas aux critères d'efficacité établis, il n'aura plus la permission d'analyser d'autres échantillons. Le laboratoire devra prendre des mesures correctrices et démontrer que son efficacité est acceptable avant de pouvoir recommencer à analyser des échantillons.

Des doubles de terrain (échantillons distincts prélevés au même endroit et au même moment) doivent être analysés périodiquement de façon à établir la précision globale de la méthode (sur le terrain et en laboratoire). Au besoin, des blancs de terrain doivent être prévus pour vérifier la possibilité d'une contamination croisée des échantillons sur le terrain. L'efficacité de la colonne de CPG doit être démontrée initialement, puis vérifiée avant de commencer l'analyse des échantillons à chaque période de 12 heures. La solution servant à vérifier l'efficacité de la colonne de CPG doit être analysée dans les mêmes conditions de chromatographie et de spectrométrie de masse que les autres échantillons et les étalons.

Avant de commencer à utiliser une méthode de purification, il faut y soumettre une série d'étalons pour valider les chromatogrammes d'élution et s'assurer de l'absence de perturbations dues aux réactifs. Il faut vérifier l'efficacité de la colonne d'alumine et de la colonne de charbon. Vérifier régulièrement si des analytes cibles sont présents dans l'éluat de CH_2Cl_2 /hexane à 8 % recueilli de la colonne d'alumine. Cette fraction devrait contenir de fortes concentrations de perturbations qui peuvent empêcher l'analyse à des concentrations voisines de la limite de détection.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode fait appel à la chromatographie en phase gazeuse sur colonne capillaire à haute résolution couplée à la spectrométrie de masse à basse résolution. Elle est généralement moins coûteuse que la méthode 8290 de l'EPA qui demande l'utilisation d'un spectromètre de masse à haute résolution. Toutefois, elle ne s'applique pas à tous les isomères des PCDD/PCDF d'intérêt. En outre, il n'est pas mentionné qu'elle soit applicable à l'analyse de sédiments, contrairement à la méthode 8290 (qui s'applique à toutes les matrices liquides et solides, y compris les sédiments). Cependant, des modifications simples de la préparation des échantillons devraient permettre de s'en servir aussi pour l'analyse des sédiments.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Comme l'illustre le tableau 24, cette méthode s'applique à 22 composés, dont 11 qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

**Tableau 24. Analytes auxquels s'applique la méthode 8280 de l'EPA des É.-U.,
révision 0**

1,2,3,4-T ₄ CDD	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD*
1,3,6,8-T ₄ CDD	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD*
1,3,7,9-T ₄ CDD	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD*
1,3,7,8-T ₄ CDD	OCDD*
1,2,7,8-T ₄ CDD	1,2,7,8-T ₄ CDF
1,2,8,9-T ₄ CDD	2,3,7,8-T ₄ CDF*
2,3,7,8-T ₄ CDD*	1,2,3,7,8-P ₅ CDF*
1,2,3,4,7-P ₅ CDD	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF*
1,2,3,7,8-P ₅ CDD*	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF*
	OCDF*

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Dans une matrice donnée, la sensibilité de cette méthode varie en fonction du niveau des perturbations présentes. Les niveaux de dosage proposés pour les analytes cibles sont 2 ppb dans des échantillons de sol, jusqu'à 10 ppb dans les autres déchets solides et 10 ppt dans l'eau. On a montré que les valeurs réelles varient selon la série d'homologue et, à un degré moindre, selon l'isomère dose. La limite de détection globale pour chaque série d'homologue de CDD/CDF est calculée en multipliant la limite de détection d'un isomère de cette série donnée par le nombre de pics distincts qu'il est possible d'obtenir dans les conditions de chromatographie en phase gazeuse.

Certains congénères substitués en 2,3,7,8 servent à l'étalonnage et à la mesure de l'efficacité de la méthode. Dans certains cas, il se peut qu'un bon choix de la colonne et l'utilisation d'isomères étalons de référence permettent d'obtenir des données propres à un isomère donné. On n'a pas encore déterminé la précision, ni les biais de cette méthode, ni les plages de concentration où elle s'applique.

Titre

Dosage des polychlorodibenzodioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) par chromatographie en phase gazeuse à haute résolution et spectrométrie de masse à haute résolution (CPGHR/SMHR) Méthode 8290 de l'EPA, novembre 1990

Bibliographie

Test Method for Evaluating Solid Waste (SW-846) Méthode 8290 de l'EPA des É -U , rév 0, novembre 1986, Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique à diverses matrices environnementales, entre autres eaux, sols, sédiments, pâte à papier, cendres volantes, tissus de poissons, tissus adipeux humains, boues, mazouts, résidus de réacteurs chimiques et résidus de distillation

Préparation des échantillons

Échantillons de boues/mazouts humides

Extraire les échantillons de boues ou de mazouts humides en les chauffant à reflux en présence de 50 mL de toluène dans un ballon de 125 mL muni d'un Dean Starck pour séparation de l'eau. Laisser au reflux jusqu'à élimination complète de l'eau. Refroidir l'échantillon, filtrer l'extrait de toluène sur un filtre en fibre de verre ou un filtre équivalent et recueillir le filtrat dans un ballon à fond rond de 100 mL. Rincer le filtre avec 10 mL de toluène et réunir l'extrait et les eaux de rinçage. Concentrer cette solution presque jusqu'à siccité, soit sur évaporateur rotatif en chauffant à 50 °C, soit sous un courant de gaz inerte. À l'aide de 15 mL d'hexane, transvaser le concentré dans une ampoule à décantation de 125 mL. Rincer le ballon avec deux portions de 5 mL d'hexane et ajouter les eaux de rinçage dans l'ampoule. Mélanger les solutions réunies et 50 mL d'une solution de chlorure de sodium à 5 % en agitant l'ampoule pendant 2 minutes, jeter la phase aqueuse. Passer à la purification.

Échantillons de sols/sédiments

Si l'échantillon est humide, y ajouter du sulfate de sodium anhydre en poudre et bien mélanger avec une spatule en acier inoxydable jusqu'à l'obtention d'un mélange qui s'écoule librement. Après avoir brisé tout amas éventuel, mettre un bouchon de laine de verre dans le soxhlet et vider le mélange de sols et de sulfate de sodium dessus. Ajouter du toluène dans le soxhlet et refluxer pendant 16 heures. Le solvant doit être recyclé dans l'extracteur au moins cinq fois à l'heure. Refroidir l'extrait et le filtrer sur un filtre en fibre de verre. Recueillir le filtrat dans un ballon à fond rond de 500 mL, qui servira à évaporer le toluène. Rincer le filtre au toluène et concentrer les fractions réunies presque jusqu'à siccité sur évaporateur rotatif en chauffant à 50 °C. Retirer le ballon du bain-marie et le laisser refroidir pendant 5 minutes. À l'aide d'hexane, transvaser le résidu dans une ampoule à décantation de 125 mL. Rincer le ballon avec deux autres portions d'hexane et ajouter les eaux de rinçage dans l'ampoule. Passer à la purification.

Echantillons aqueux

Laisser l'échantillon prendre la température ambiante en le laissant dans la bouteille de 1 L, puis marquer le niveau du ménisque sur les parois de la bouteille de façon à pouvoir mesurer ultérieurement le volume exact d'échantillon utilisé. Ajouter à l'échantillon la quantité requise de la solution d'ajouts doses diluée à l'acétone (voir tableau 25). Quand l'échantillon semble contenir au moins 1 % de solides, il doit être filtré sur un filtre en fibre de verre à porosité de 0,45 µm rincé préalablement au toluène. Si la teneur en matières solides en suspension est trop élevée pour permettre la filtration, centrifuger l'échantillon, décanter la phase aqueuse et la filtrer. Réunir les solides qui restent dans les bouteilles à centrifuger et les matières particulières retenues par le filtre, de même que le filtre lui-même et les soumettre à l'extraction au Soxhlet pour échantillons de sols/sédiments.

Verser le filtrat aqueux dans une ampoule à decantation de 2 L. Ajouter du chlorure de méthylène dans la bouteille à échantillon, la boucher et l'agiter pendant 30 secondes pour en rincer les parois internes. Transvaser le solvant dans l'ampoule à decantation et extraire l'échantillon en agitant l'ampoule pendant 2 minutes, en laissant sortir la pression de temps en temps. Laisser la phase organique et la phase aqueuse se séparer pendant au moins 10 minutes. Décanter la couche de chlorure de méthylène, la filtrer dans un entonnoir garni d'un bouchon de laine de verre et de 5 g de sulfate de sodium anhydre et la recueillir dans un concentrateur de K-D muni d'un tube de 10 mL. On peut aussi se servir d'un évaporateur rotatif à la place du concentrateur de K-D. Reextraire avec deux nouvelles portions de chlorure de méthylène. Après la troisième extraction, rincer le sulfate de sodium avec d'autre chlorure de méthylène pour s'assurer d'un transvasement intégral. Réunir tous les extraits et les eaux de rinçage dans le concentrateur de K-D.

Ajouter une colonne de Snyder à l'appareil et concentrer l'extrait au bain-marie jusqu'à ce que le volume de liquide semble réduit à 5 mL. Retirer le concentrateur de l'eau chaude et laisser le liquide s'égoutter et refroidir pendant au moins 10 minutes. Enlever la colonne Snyder, ajouter de l'hexane et, le cas échéant, le concentré obtenu de l'extraction au Soxhlet des matières solides en suspension, remettre la colonne en place et concentrer le liquide à environ 5 mL. Ajouter une nouvelle pierre à ébullition dans le concentrateur de K-D avant de passer à la seconde étape de concentration. Rincer le ballon et le joint du bas de la colonne avec deux portions de 5 mL d'hexane, réunir l'extrait et les eaux de rinçage, ce qui donne un volume final de 15 mL environ. Trouver le volume initial de l'échantillon en remplissant la bouteille à échantillon jusqu'au niveau de la marque et en transvasant le liquide dans un cylindre gradué de 1 L. Noter le volume de l'échantillon à 5 mL près. Passer à la purification.

Purification

Un certain nombre de techniques différentes sont mises en œuvre pour purifier l'échantillon.

- Purification par partage : partage avec l'acide sulfurique concentré, une solution aqueuse de chlorure de sodium à 5 % et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 20 %.

- Purification sur silice/alumine purification du concentré résultant du partage par élution séquentielle par gravité sur des colonnes garnies de gel de silice et d'alumine
- Purification sur colonne de charbon purification sur colonne garnie d'un mélange d'AX-21 et de celite 545 par élution séquentielle du concentré résultant de la purification sur silice/alumine avec de l'hexane, un mélange de cyclohexane et de chlorure de méthylène (50/50) et un mélange de chlorure de méthylène, de méthanol et de toluène (75/20/5), inversion de la colonne, puis élution de la fraction de PCDD/PCDF au toluène Concentration de la fraction de toluène, qui est conservée à la noirceur à la température ambiante jusqu'au moment de l'analyse

Analyse instrumentale

Sortir l'extrait d'échantillon ou le blanc de la réserve Sous un léger courant d'azote séché et purifié, concentrer l'extrait à un volume de 10 à 50 µL Injecter une portion de 2 µL de l'extrait dans un appareil de CPG fonctionnant dans des conditions ayant donné des résultats acceptables avec les solutions pour contrôle de l'efficacité

Instruments requis

Couplage chromatographe à phase gazeuse à haute résolution, spectromètre de masse à haute résolution et système de données (CPGHR/SMHR/SD) Injecteur conçu pour que la 2,3,7,8-TCDD séparée des autres isomères de TCDD ne se dégrade pas de façon appréciable dans la colonne Colonne n° 1 colonne capillaire de silice fondue DB-5 de 60 m Colonne n° 2 colonne capillaire de silice fondue DB-225 de 30 m ou l'équivalent

Perturbations

Les solvants, les réactifs, la verrerie et le reste du matériel servant au traitement des échantillons peuvent causer des artefacts et/ou des perturbations susceptibles d'entraîner une mauvaise interprétation des données chromatographiques Il faut s'assurer qu'ils sont tous exempts de perturbations dans les conditions de dosage par l'analyse de blancs de méthode L'analyste doit éviter de porter des gants de PVC Les perturbations coextraites des échantillons varient considérablement d'une matrice à l'autre Les PCDD et les PCDF sont souvent associés à d'autres perturbations chlorées comme les polychlorobiphényles (BPC), les éthers polychlorodiphényles (PCDE), les polychloronaphtalènes et les polychloroalkyldibenzo-furanes qui peuvent avoir une concentration dépassant de plusieurs ordres de grandeur celle des PCDD ou des PCDF Bien que certaines méthodes de purifications soient fournies dans la présente méthode, il se peut qu'il faille appliquer d'autres techniques à certains échantillons exceptionnels pour permettre des limites de détection plus basses

Cette méthode fait appel à la CPG sur colonne capillaire à haute résolution On ne connaît cependant aucune colonne capable à elle seule de séparer tous les isomères Une colonne DB-5 de 60 m permet la détection spécifique de l'isomère 2,3,7,8 de la TCDD, qui doit cependant être dosé (lorsque décelé) par une seconde analyse de l'échantillon sur une colonne permettant sa séparation spécifique de l'isomère 2,3,7,8

du TCDF (p ex , DB-225, SP-2330, SP-2331 ou l'équivalent) Quand sera trouvee une colonne capable de séparer tous les isomères, on pourra alors faire l'analyse sur une seule colonne et non plus sur deux

Contrôle de la qualité requis

Avant de commencer le traitement de tout échantillon, l'analyste doit s'assurer, par l'analyse d'un blanc de méthode, que le système d'analyse, la verrerie et les réactifs sont exempts de perturbations incontrôlées. Chaque fois qu'une série d'échantillons est extraite ou qu'il y a un changement de réactif, un blanc de méthode doit être traité pour se prémunir contre une contamination du laboratoire. Les blancs doivent être soumis à toutes les étapes de préparation et d'analyse des échantillons.

Pour chaque lot analyse (jusqu'à 20 échantillons) il faut aussi analyser un blanc de réactif, un ajout dosé de matrice et un double d'ajout dosé de matrice. La fréquence de dosage des ajouts doses peut varier d'un programme de contrôle à l'autre. L'essai a blanc et les ajouts dosés doivent être soumis à toutes les étapes de préparation et d'analyse des échantillons.

Avant de pouvoir analyser un échantillon, il faut posséder un document attestant que tous les critères d'efficacité du système qui s'appliquent sont respectés. Il est obligatoire de vérifier l'efficacité de la colonne de CPG seulement au début de chaque période de 12 heures au cours de laquelle des échantillons sont analysés. On doit analyser un blanc de méthode (CPGHR/SMHR) entre l'étalonnage et l'analyse du premier échantillon. Il se peut donc qu'un même blanc de méthode soit analysé plus d'une fois si l'analyse d'un lot d'échantillons prend plus de 12 heures.

Au début de chacune de ces périodes de 12 heures, on doit analyser 1) une portion de la solution servant au contrôle de l'efficacité de la colonne de CPG et 2) une portion de la solution d'étalonnage pour dosage à haute résolution n° 3 du tableau 27, afin de démontrer que la résolution et la sensibilité du CPG, de même que la reproductibilité du facteur de réponse et l'étalonnage de la plage de masse sont adéquats, et d'établir la plage des temps de rétention des PCDD/PCDF. Il faut aussi s'assurer - par un contrôle au moyen d'un composé de référence approprié (on recommande l'emploi de perfluorokérosène PFK) - que la résolution des masses est adéquate. Lorsque les critères établis ne sont pas respectés, il faut prendre des mesures correctives avant même de commencer l'analyse d'un échantillon.

Pour valider un résultat positif, il faut aussi faire un étalonnage de routine au moyen de la solution d'étalonnage pour dosage à haute résolution n° 3 du tableau 27 (à moins d'un étalonnage en continu) et un contrôle de la résolution des masses à la fin de chaque période de 12 heures ou des échantillons sont analysés. En outre, on doit enregistrer l'analyse d'un blanc de méthode (CPGHR/SMHR) après l'étalonnage du système et l'analyse du premier échantillon.

Les échantillons de CQ servant à vérifier l'efficacité de la méthode d'analyse doivent être soumis exactement au même traitement que les vrais échantillons. Un volume de 1,0 mL de concentré de CQ est donc ajouté à quatre portions de 1 L d'eau de qualité réactif (qui servent d'échantillons de CQ). Ces échantillons sont ensuite extraits, puis

analysés par CPG La diversité des analytes semi-volatils pouvant être dosés par CPG fait en sorte que la concentration de l'échantillon de CQ varie selon les diverses techniques d'analyse décrites dans la méthode complète

Avant de l'employer sur de vrais échantillons, l'analyste doit aussi montrer que le mode de purification prévu lui permet de récupérer intégralement les composés d'intérêt Dans le cas d'extraits d'échantillons purifiés, les échantillons de contrôle de la qualité (p ex , ajouts dosés, blancs et doubles) doivent aussi être soumis au même mode de purification Des méthodes d'étalonnages des instruments avec des étalons mères sont spécifiées pour chacune des méthodes d'analyse utilisées (CPG, CPG/SM, CLHP) On recommande aussi d'effectuer la purification d'une série d'étalons du même type pour valider le chromatogramme d'élution des composés d'intérêt et vérifier l'absence de perturbations dans les réactifs

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode est très complexe et nécessite des instruments coûteux et des analystes expérimentés Elle a cependant l'avantage de s'appliquer à toutes les matrices environnementales solides et liquides De plus, lorsque tous les contrôles de la qualité sont effectués tels que prévu, elle fournit des données de bonne qualité pour tous les PCDD et PCDF d'intérêt

Analytes auxquels la méthode s'applique

Le tableau 25 illustre la méthode 8290 qui s'applique à 17 PCDD/PCDF, qui sont tous d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Tableau 25. Analytes auxquels s'applique la méthode 8290 de l'EPA des É.-U.

2,3,7,8-T ₄ CDD*	2,3,7,8-T ₄ CDF*
1,2,3,7,8-P ₅ CDD*	1,2,3,7,8-P ₅ CDF*
1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD	2,3,4,7,8-P ₅ CDF*
1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD*	1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF*
1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD*	1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF*
1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD*	1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF*
OCDD*	2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF*
	1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF*
	1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF*
	OCDF*

* Analytes ciblés par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Table 26. Composition de la solution d'ajouts dosés pour échantillons et de la solution étalon pour mesurer l'efficacité de la méthode 8290^a

Analyte	Solution d'ajouts dosés pour échantillons (concentration en pg/ μ L dans le nonane)	Solution étalon pour mesurer l'efficacité de la méthode (concentration en pg/ μ L dans le nonane)
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	10	-
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	10	--
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4 TCDD	-	50
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	10	--
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	10	--
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	25	-
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	25	--
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	--	50
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	25	--
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	25	--
¹³ C ₁₂ -OCDD	50	--

^a Ces solutions doivent être préparées chaque jour vu la possibilité de pertes par adsorption sur le verre. Si on doit les conserver plus d'une journée, la concentration de la solution d'ajouts dosée doit être décuplée et celle de la solution pour mesurer l'efficacité de la méthode, doublée. Il faut alors modifier les volumes en conséquence.

Tableau 27. Solutions d'étalonnage pour dosage à haute résolution par la méthode 8290

Composé	Concentration en pg/μL dans le nonane				
	N° 5	N° 4	N° 3	N° 2	N° 1
<u>Analytes non marqués</u>					
2,3,7,8 TCDD	200	50	10	2,5	1
2,3,7,8 TCDF	200	50	10	2,5	1
1,2,3,7,8 PeCDD	500	125	25	6,25	2,5
1,2,3,7,8-PeCDF	500	125	25	6,25	2,5
2,3,4,7,8-PeCDF	500	125	25	6,25	2,5
1,2,3,4,7,8 HxCDD	500	125	25	6,25	2,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	500	125	25	6,25	2,5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	500	125	25	6,25	2,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	500	125	25	6,25	2,5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	500	125	25	6,25	2,5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	500	125	25	6,25	2,5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	500	125	25	6,25	2,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	500	125	25	6,25	2,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	500	125	25	6,25	2,5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	500	125	25	6,25	2,5
OCDD	1 000	250	50	12,5	5
OCDF	1 000	250	50	12,5	5
<u>Étalons internes</u>					
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8 PeCDD	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8 PeCDF	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8 HxCDD	125	125	125	125	125
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8 HxCDF	125	125	125	125	125
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8 HpCDD	125	125	125	125	125
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8 HpCDF	125	125	125	125	125
¹³ C ₁₂ -OCDD	250	250	250	250	250

Tableau 27 (suite)

Composé	Concentration en pg/μL dans le nonane				
	N° 5	N° 4	N° 3	N° 2	N° 1
<u>Étalons pour efficacité</u>					
¹³ C ₁₂ 1,2,3,4 TCDD ^(a)	50	50	50	50	50
¹³ C ₁₂ 1,2,3,7,8,9 HxCDD ^(b)	125	125	125	125	125

^(a) Sert à mesurer les proportions d'étalons internes de TCDD, de TCDF, de PeCDD et de PeCDF récupérées

^(b) Sert à mesurer les proportions d'étalons internes de HxCDD, de HxCDF, de HpCDD, de HpCDF et d'OCDD récupérées

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Cette méthode est une marche à suivre permettant de détecter et de doser des concentrations de polychlorodibenzo-*p*-dioxines (PCDD, homologues tétra- à octachlores) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF, homologues tétra- à octachlorés) de l'ordre des ppt (10^{-12}) aux ppq (10^{-15}) dans diverses matrices environnementales. L'analyse d'extraits d'échantillons purifiés se fait par chromatographie en phase gazeuse à haute résolution et spectrométrie de masse à haute résolution (CPGHR/SMHR).

Dans une matrice donnée, la sensibilité de la méthode 8290 varie selon le niveau des perturbations. Les échantillons contenant des concentrations de certains congénères de PCDD et de PCDF dix fois supérieures aux limites supérieures d'étalonnage de la méthode (LEM) doivent être analysés par une autre méthode conçue pour ces concentrations (p. ex., la méthode 8280).

On n'a pas encore déterminé la précision ni les biais de cette méthode, ni les plages de concentration où elle s'applique.

Titre

Fluorure (Potentiométrie, Électrode spécifique) Méthode 340,2 de l'EPA des É -U

Bibliographie

Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes, EPA-600/4-79-020, Method 340,2 (Potentiometric, Ion Selective Electrode), mars, 1983

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage du fluorure total et du fluorure dissous dans l'eau potable, l'eau de surface, l'eau salée et les déchets domestiques et industriels

Préparation des échantillons

Verser 50,0 mL d'échantillon et 50,0 mL de tampon dans un bécher de 150 mL, le mettre sur un agitateur magnétique et agiter à vitesse moyenne. Plonger les électrodes dans la solution et, en continuant de mélanger, observer la réaction du potentiomètre. Les électrodes doivent rester dans la solution pour au moins 3 minutes ou jusqu'à ce que la lecture demeure constante. Lorsque la concentration est inférieure à 0,5 mg/L, il se peut qu'il faille jusqu'à 5 minutes avant que la lecture devienne constante (le délai est moindre pour une concentration plus grande). Si on se sert d'un pH-mètre, on note le potentiel mesuré pour chaque échantillon inconnu et, au moyen d'une courbe d'étalonnage, on le convertit en concentration d'ion fluorure. Si on se sert d'une électrode sélective du fluorure, on lit la concentration de l'inconnu (en mg/L) directement sur l'échelle du fluorure.

REMARQUE Pour les échantillons de déchets industriels, cette quantité de tampon peut ne pas être la bonne. Vérifier d'abord le pH et, s'il est fortement basique (> 9), ajouter de l'acide chlorhydrique 1 N de façon à régler le pH à 8,3.

Analyse instrumentale

Doser le fluorure par potentiométrie au moyen d'une électrode spécifique de cet ion et d'une électrode de référence standard à jonction à manchon unique et un pH-mètre à échelle des mV agrandie ou un détecteur d'ion spécifique à lecture directe de la concentration de fluorure.

Instruments requis

Électromètre (pH-mètre) à échelle des mV agrandie ou détecteur d'ion spécifique, électrode spécifique mesurant l'activité de l'ion fluorure et électrode de référence à jonction à manchon unique.

Perturbations

Les valeurs extrêmes de pH causent des perturbations. Voilà pourquoi le pH de l'échantillon devrait se situer entre 5 et 9. Les cations à plusieurs valences de silice (Si^{4+}), de fer (Fe^{3+}) et d'aluminium (Al^{3+}) perturbent le dosage par complexation du fluorure. L'importance des perturbations varie selon la concentration des ions complexants, la concentration de fluorure et le pH de l'échantillon. L'addition d'un tampon à pH 5 contenant un agent chélatant fort permet la chélation préférentielle de l'aluminium (la perturbation la plus fréquente), de la silice et du fer, tout en éliminant les problèmes posés par le pH.

Contrôle de la qualité requis

Une courbe d'étalonnage, en plus de l'étalonnage des instruments

Comparaison avec d'autres méthodes

C'est la seule méthode de dosage du fluorure faisant l'objet d'un résumé, car c'est celle qui est utilisée le plus souvent. En outre, elle est sensible et sélective.

Analytes auxquels la méthode s'applique

La méthode 340.2 s'applique au dosage du fluorure, un paramètre inorganique d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Lors d'une étude, un échantillon synthétique contenant une concentration d'ion fluorure de 0,85 mg/L fut soumis à 111 analystes, la concentration moyenne trouvée fut 0,84, avec un écart-type de $\pm 0,03$.

Lors de la même étude, on a soumis aux mêmes analystes un échantillon contenant du fluorure (0,75 mg/L) et des polyphosphates (2,5 mg/L), et ayant une alcalinité de 300 mg/L. Ils trouvèrent une concentration de fluorure moyenne de 0,75 mg/L avec un écart type de $\pm 0,036$.

Cette méthode permet de mesurer des concentrations de fluorure pouvant aller de 0,1 à 1000 mg/L.

Titre

Dosage direct de métaux à la flamme d'air-acétylène Méthode 3111B

Bibliographie

Standard Evaluation for the Examination of Water and Wastewater, 17^e édition, 1989, American Public Health Association

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage de 27 éléments dans des échantillons d'eaux et d'eaux usées

Préparation des échantillons

La préparation nécessaire varie selon le besoin de doser les métaux en solution uniquement ou les métaux totaux. Pour le dosage des métaux en solution, filtrer l'échantillon au moment du prélèvement. Pour le dosage des métaux extractibles en milieu acide, acidifier tout l'échantillon au moment du prélèvement avec du HNO_3 concentré à raison de 5 mL/L, au moment de la préparation, bien mélanger la solution, en prélever une portion de 100 mL et la transvaser dans un bécher ou un erlenmeyer et y ajouter 5 mL de HCl (1 + 1) de grande pureté. Chauffer pendant 15 minutes au bain-marie. Filtrer sur membrane, régler le volume du filtrat à 100 mL et analyser l'échantillon. Pour le dosage des métaux totaux, suivre la méthode de digestion la moins rigoureuse possible en s'assurant que les concentrations d'acides et de modificateurs de matrice sont les mêmes dans les échantillons et les étalons. Pour la plupart des échantillons, l'acide nitrique fait l'affaire. Par contre, pour être complète, la digestion de certains échantillons nécessite l'addition d'acide perchlorique, chlorhydrique ou sulfurique. En règle générale, il suffit d'une digestion au HNO_3 seul pour les échantillons propres ou les matières faciles à oxyder et d'une digestion au $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ou au $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ pour les échantillons de matières organiques faciles à oxyder, mais une digestion au $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ ou au $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ peut être nécessaire pour les minéraux ou les matières organiques difficiles à oxyder. Lorsque de grandes quantités de matières organiques sont présentes, il peut être utile de procéder à une calcination. La digestion au HNO_3 est décrite ci-dessous.

Mélanger l'échantillon et en transvaser une portion de 50 à 100 mL dans un bécher ou un erlenmeyer de 125 mL. Ajouter 5 mL de HNO_3 concentré et quelques pierres à ébullition. Chauffer à ébullition lente, puis évaporer sur plaque chauffante jusqu'à un volume de 10 à 20 mL sans qu'il y ait précipitation. Continuer de chauffer en ajoutant la quantité de HNO_3 nécessaire pour compléter la digestion. Ne pas laisser l'échantillon s'assécher durant la digestion. Laver à l'eau et filtrer, au besoin. Transvaser le filtrat dans une fiole jaugée de 100 mL en rinçant l'erlenmeyer avec deux portions de 5 mL d'eau et en ajoutant les eaux de rinçage dans la fiole. Laisser refroidir, ajouter de l'eau jusqu'au trait et bien mélanger.

Pour doser Ca et Mg, diluer 100 mL d'échantillon avec 10 mL d'une solution de lanthane et mélanger avant l'atomisation. Pour Fe ou Mn, mélanger 100 mL d'échantillon avec 25 mL d'une solution de Ca avant l'aspiration. Pour Cr, ajouter 1 mL de H₂O₂ à 30 % par 100 mL d'échantillon et mélanger avant l'aspiration. Aucune préparation spéciale n'est nécessaire pour le dosage de tous les autres métaux auxquels cette méthode s'applique.

Analyse instrumentale

Introduire l'échantillon dans un spectromètre d'absorption atomique par aspiration. Rincer le nébuliseur par aspiration d'eau contenant du HNO₃ concentré à raison de 1,5 mL/L. Faire le zéro de l'appareil par atomisation d'un blanc. Doser les métaux par atomisation des échantillons.

Instruments requis

Un spectromètre d'absorption atomique comprenant une source de lumière qui émet le spectrogramme de l'élément à doser, un dispositif servant à la vaporisation de l'échantillon (habituellement une flamme), un monochromateur ou un filtre et une fente réglable, et un détecteur photoélectrique. Il doit aussi inclure un brûleur adéquat, en général avec prémélange, vaporisation et injection dans une chambre de condensation pour éliminer les grosses gouttes.

Perturbations

Les perturbations les plus graves sont de type chimique, elles sont dues à un manque d'absorption d'atomes faisant partie de combinaisons moléculaires. Cela peut survenir quand la flamme n'est pas assez chaude pour dissocier les molécules ou lorsque l'oxydation immédiate des atomes dissociés donne un composé qui ne se dissocie plus à la température de la flamme. Ces perturbations peuvent être réduites ou éliminées par l'addition d'éléments ou de composés spécifiques à la solution.

L'absorption moléculaire et la diffusion de la lumière causées par les particules solides présentes dans la flamme peuvent entraîner des absorptions anormalement élevées, donc un biais positif. Le cas échéant, faire une correction de fond pour obtenir des valeurs justes. Cette correction peut se faire avec une source continue, ou par effet Zeeman, ou elle peut être de type Smith-Hieftge.

Contrôle de la qualité requis

Choisir au moins trois concentrations de chaque solution étalon de métal pour couvrir la plage de concentration prévue. Faire le zéro en aspirant un blanc dans l'appareil. Aspirer ensuite chaque étalon tour à tour et noter son absorbance.

Préparer une courbe d'étalonnage sur papier graphique linéaire de l'absorbance des étalons en fonction de leur concentration. Si l'instrument permet de lire la concentration directement, cette étape est inutile. Avec certains instruments, il peut être nécessaire de convertir le pourcentage d'absorption en absorbance au moyen d'une table généralement fournie par le fabricant. Tracer les courbes d'étalonnage pour Ca et Mg en fonction de la concentration originale des étalons avant l'addition de la solution de

Ca Tracer la courbe d'étalonnage pour Cr en fonction de la concentration originale de l'étalon avant l'addition de la solution de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂)

Rincer le nébuliseur en y aspirant de l'eau contenant du HNO₃ concentré a raison de 1,5 mL/L Faire le zero de l'appareil par atomisation d'un blanc Atomiser un échantillon et déterminer son absorbance Analyser un blanc entre les échantillons ou etalons pour vérifier la stabilité de la ligne de base Refaire le zéro de l'appareil au besoin

A un échantillon sur dix (ou un échantillon de chaque groupe renfermant moins de dix échantillons), faire un ajout dosé du métal d'intérêt et analyser de nouveau pour vérifier les proportions récupérées La quantité de métal ajoutée doit être à peu près égale à la quantité trouvée lors de l'analyse Si l'échantillon renferme peu de métal, cette quantité devrait se situer vers le milieu de la plage de linearité de l'essai Les proportions de métal récupérées doivent aller de 85 à 115 % Pour confirmer que tout est sous contrôle, analyser une autre solution etalon à tous les dix échantillons ou, selon la fréquence la plus grande, à chaque lot d'échantillons

Comparaison avec d'autres méthodes

Contrairement à la méthode AA électrothermique (SM-3113B), cette méthode permet le dosage du thallium et du zinc Par contre, la méthode SM-3113B peut servir au dosage de l'arsenic, du baryum, du béryllium, du molybdène et du selenium, alors que la présente méthode ne le peut pas En plus, cette méthode n'est pas aussi sensible que la méthode électrothermique (SM-3113B) ou les méthodes de spectrométrie d'émission atomique en plasma (SM-3120B ou EPA-6010A), en outre, elle ne peut s'appliquer aux échantillons de sol et de sédiments, ni aux échantillons aqueux à forte teneur en matières solides

Analytes auxquels la méthode s'applique

Le tableau 28 illustre cette méthode qui s'applique à 27 éléments qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La sensibilité de la spectrométrie d'absorption atomique de flamme est définie comme étant la concentration de métal qui entraîne une absorption de 1 % La limite de détection de l'instrument est définie comme étant la concentration qui entraîne une absorption équivalant à deux fois la fluctuation du bruit de fond La sensibilité et la limite de détection varient en fonction de l'instrument, de l'élément dosé, de la complexité de la matrice et de la technique choisie La plage de concentration optimum commence habituellement à une concentration plusieurs fois supérieure à la sensibilité et elle va jusqu'à la concentration où la courbe d'étalonnage commence à devenir plate

Tableau 28. Analytes auxquels s'applique la méthode SM 311B

Élément	N° CAS	Plage de conc optimale (mg/L)	Limite de dét. instr. (mg/L)	Concentration utilisée (mg/L)	Écart type relatif (%)	Erreur relative (%)
Antimoine*	7440-36-0	1 40	0,07	Non listee	Non listé	Non listee
Bismuth	7440-69-9	1 50	0 06	Non listee	Non listé	Non listee
Cadmium*	7440-43-9	0 05-2	0,002	0 05 1 60	21 6 6 9	8,2 5,1
Calcium	7440-70-2	0 2 20	0,003	5 00	4,2	0 4
Cesum	7440-46-2	0,5 15	0 02	Non listee	Non liste	Non listee
Chrome (total)*	7440 47 3	0,2 10	0,02	3 00	10 0	3,7
Cobalt*	7440 48 4	0 5 10	0 03	4 00	6,1	0,5
Cuivre*	7440-50-8	0 2 10	0,01	1 00 4 00	11,2 8 3	3 4 2,8
Or	7440-57-5	0 5 20	0 01	Non listee	Non liste	Non listee
Iridium	7439-88-5	Non listee	0 6	Non listee	Non liste	Non listee
Fer	7439-89-6	0 3 10	0 02	4 40 0 30	5 8 16,5	2 3 0 6
Plomb*	7439-92-1	1 20	0 05	6 00	4 7	0,2
Lithium	7439 93-2	0 1 2	0 002	Non listee	Non liste	Non listee
Magnesium	7439 95-4	0 02 2	0 0005	0,20 1 10	10 5 10 5	6 3 10 0
Manganese	7439 96-5	0 1-10	0,01	4 05 0,05	7 8 13,5	1 3 6 0
Nickel*	7440-02-0	0 3-10	0 02	3 93	9 8	2 0
Palladium	7440-05-3	Non listee	Non listee	Non listee	Non liste	Non listee
Platine	7440 06-4	5-75	0 1	Non listee	Non liste	Non listee
Potassium	7440 09-7	0 1-2	0 005	Non listee	Non liste	Non listee
Rhodium	7440-16-6	Non listee	0,5	Non listee	Non liste	Non listee
Ruthenium	7440-18 8	Non listee	0 07	Non listee	Non liste	Non listee
Argent*	7440-22 4	0 1-4	0 01	0 05 2 00	17 5 3 5	10 6 1,0
Sodium	7440-23-5	0 03-1	0 002	2 70	4 5	4 1
Strontium	7440-24 6	0 3-5	0 03	1 00	5 0	0,2
Thallium*	7440-28 0	Non listee	Non listee	Non listee	Non liste	Non listee
Étain*	7440-31 5	10 200	0 8	Non listee	Non liste	Non listee
Zinc*	7440 66-6	0 05-2	0 005	0 50	8,2	0,4

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Titre

Dosage direct de métaux à la flamme oxyde nitreux-acetylene Méthode 3111D

Bibliographie

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17^e edition, 1989, American Public Health Association

Applicabilité de la méthode

Cette methode s'applique au dosage de 10 éléments dans les échantillons d'eaux et d'eaux usees

Préparation des échantillons

La préparation nécessaire varie selon le besoin de doser les métaux en solution uniquement ou les métaux totaux. Pour le dosage des métaux en solution, filtrer l'échantillon au moment du prélèvement. Pour le dosage des métaux extractibles en milieu acide, acidifier tout l'échantillon au moment du prélèvement avec du HNO_3 à raison de 5 mL/L, au moment de la préparation, bien mélanger la solution, en prélever une portion de 100 mL et la transvaser dans un bécher ou un erlenmeyer et y ajouter 5 mL de HCl (1 + 1) de grande pureté. Chauffer pendant 15 minutes au bain-marie. Filtrer sur membrane, régler le volume du filtrat à 100 mL et analyser l'échantillon. Pour le dosage des métaux totaux, suivre la méthode de digestion la moins rigoureuse possible en s'assurant que les concentrations d'acides et de modificateurs de matrice sont les mêmes dans les échantillons et les étalons. Pour la plupart des échantillons, l'acide nitrique fait l'affaire. Par contre, pour être complète, la digestion de certains échantillons nécessite l'addition d'acide perchlorique, chlorhydrique ou sulfurique. En règle générale, il suffit d'une digestion au HNO_3 seul pour les échantillons propres ou les matières faciles à oxyder et d'une digestion au $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ou au $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ pour les échantillons de matières organiques faciles à oxyder, mais une digestion au $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ ou au $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4\text{-HF}$ peut être nécessaire pour les minéraux ou les matières organiques difficiles à oxyder. Lorsque de grandes quantités de matières organiques sont présentes, il peut être utile de procéder à une calcination. La digestion au HNO_3 est décrite ci-dessous.

Mélanger l'échantillon et en transvaser une portion de 50 à 100 mL dans un bécher ou un erlenmeyer de 125 mL. Ajouter 5 mL de HNO_3 concentré et quelques pierres à ébullition. Chauffer à ébullition lente, puis évaporer sur plaque chauffante jusqu'à un volume de 10 à 20 mL sans qu'il y ait précipitation. Continuer de chauffer en ajoutant la quantité de HNO_3 nécessaire pour compléter la digestion. Ne pas laisser l'échantillon s'assécher durant la digestion. Laver à l'eau et filtrer, au besoin. Transvaser le filtrat dans une fiole jaugée de 100 mL, rincer l'erlenmeyer avec deux portions de 5 mL d'eau et ajouter les eaux de rinçage dans la fiole. Laisser refroidir, ajouter de l'eau jusqu'au trait et bien mélanger.

Pour doser Ca et Mg, diluer 100 mL d'échantillon avec 10 mL d'une solution de lanthane et mélanger avant l'atomisation. Pour Fe ou Mn, mélanger 100 mL d'échantillon avec 25 mL d'une solution de Ca avant l'aspiration. Pour Cr, ajouter 1 mL de H_2O_2 à 30 % par 100 mL d'échantillon et mélanger avant l'aspiration. Aucune préparation spéciale n'est nécessaire pour le dosage de tous les autres métaux auxquels cette méthode s'applique.

Analyse instrumentale

Introduire l'échantillon dans un spectromètre d'absorption atomique par aspiration. Rincer le nébuliseur par aspiration d'eau contenant du HNO_3 concentré à raison de 1,5 mL/L et faire le zéro de l'appareil. Atomiser l'échantillon et déterminer son absorbance. Pour doser Al, Ba et Ti, ajouter 2 mL d'une solution de KCl à 100 mL d'échantillon avant l'atomisation. Pour Mo et V, ajouter 2 mL d'une solution d' $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ à 100 mL d'échantillon avant l'atomisation.

Instruments requis

Un spectromètre d'absorption atomique comprenant une source de lumière qui émet le spectrogramme de l'élément, un dispositif servant à la vaporisation de l'échantillon (habituellement une flamme), un monochromateur ou un filtre et une fente réglable, et un détecteur photoélectrique. Il doit aussi inclure un brûleur spécial compatible avec l'oxyde nitreux et un robinet en "T" ou tout autre type de robinet permettant de passer rapidement de l'oxyde nitreux à l'air de façon à pouvoir éteindre ou allumer la flamme pour empêcher les retours de flamme lorsque l'oxydant choisi est l'air.

Perturbations

Les perturbations les plus graves sont de type chimique, elles sont dues à un manque d'absorption des atomes faisant partie de combinaisons moléculaires. Cela peut survenir quand la flamme n'est pas assez chaude pour dissocier les molécules ou lorsque l'oxydation immédiate des atomes dissociés donne un composé qui ne se dissocie plus à la température de la flamme. Ces perturbations peuvent être réduites ou éliminées par l'addition d'éléments ou de composés spécifiques à la solution.

L'absorption moléculaire et la diffusion de la lumière causées par les particules solides présentes dans la flamme peuvent entraîner des absorptions anormalement élevées, donc un biais positif. Le cas échéant, faire une correction de fond pour obtenir des valeurs justes. Cette correction peut se faire avec une source continue, par effet Zeeman ou elle peut être de type Smith-Hieftge.

Contrôle de la qualité requis

Choisir au moins trois concentrations de chaque solution étalon de métal pour couvrir la plage de concentration prévue. Aspirer ensuite chaque étalon tour à tour dans la flamme et noter son absorbance. Pour doser Al, Ba et Ti, ajouter 2 mL d'une solution de KCl à 100 mL d'échantillon avant l'atomisation. Pour Mo et V, ajouter 2 mL d'une solution d' $Al(NO_3)_3$ à 100 mL d'échantillon avant l'atomisation.

La plupart des instruments modernes sont équipés de microprocesseurs et d'affichage numérique, permettant ainsi l'étalonnage direct de la concentration. Si l'instrument ne possède pas ces caractéristiques, préparer une courbe d'étalonnage sur papier graphique linéaire de l'absorbance des étalons en fonction de leur concentration. Tracer les courbes d'étalonnage pour Al, Ba et Ti en fonction de la concentration originale des étalons avant l'addition de la solution de KCl. Tracer la courbe d'étalonnage pour Mo et V en fonction de la concentration originale de l'étalon avant l'addition de la solution d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Analyse des échantillons Rincer l'atomiseur en y aspirant de l'eau contenant du HNO_3 concentré à raison de 1,5 mL/L et faire le zéro de l'appareil. Atomiser un échantillon et déterminer son absorbance. Pour doser Al, Ba et Ti, ajouter 2 mL d'une solution de KCl à 100 mL d'échantillon avant l'atomisation. Pour Mo et V, ajouter 2 mL d'une solution d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ à 100 mL d'échantillon avant l'atomisation. Analyser un blanc entre les échantillons ou étalons pour vérifier la stabilité de la ligne de base. Refaire le zéro de l'appareil au besoin.

A un échantillon sur dix (ou un échantillon de chaque groupe renfermant moins de dix échantillons), faire un ajout dose du métal d'intérêt et analyser de nouveau pour vérifier les proportions récupérées. La quantité de métal ajoutée doit être à peu près égale à la quantité trouvée lors de l'analyse. Si l'échantillon renferme peu de métal, cette quantité devrait se situer vers le milieu de la plage de linéarité de l'essai. Les proportions de métal récupérées doivent aller de 85 à 115 %.

Pour confirmer que tout est sous contrôle, analyser une autre solution étalon à tous les dix échantillons ou, selon la fréquence la plus grande, à chaque lot d'échantillons.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode n'est pas aussi sensible que la méthode à atomisation électrothermique (SM-3113B) ou les méthodes de spectrométrie d'émission atomique en plasma (SM-3120B ou EPA-6010A). C'est la seule méthode AA qui puisse s'appliquer au vanadium, mais les deux méthodes de spectrométrie d'émission atomique en plasma couvrent aussi cet élément.

Analytes auxquels la méthode s'applique

Le tableau 29 illustre la méthode 3111D qui s'applique à dix éléments, dont quatre paramètres inorganiques qui sont d'intérêt en vertu du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Tableau 29. Analytes auxquels s'applique la méthode SM 3111D

Élément	N° CAS	Plage de conc optimum (mg/L)	Limite dét. instr. (mg/L)	Concentration utilisée (mg/L)	Écart type relatif (%)	Erreur relative (%)
Aluminium	7429 90-5	5-100	0,1	4,50	4,2	8,4
Baryum*	7440 39-3	1-20	0,03	1,00	8,9	2,7
Beryllium*	7440 41-7	0,05-2	0,005	0,46	4,6	23,0
Molybdène*	7439 98-7	1-20	0,1	9,5	11,6	1,3
Osmium	7440 04-2	Non listée	0,08	Non listée	Non listée	Non listée
Rhénium	7440-15-5	Non listée	0,5	Non listée	Non listée	Non listée
Silicium	7440-21-3	5-150	0,3	Non listée	Non listée	Non listée
Thorium	7440-29-1	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée	Non listée
Titane	7440-32-6	5-100	0,3	Non listée	Non listée	Non listée
Vanadium*	7440-62-2	2-100	0,2	Non listée	Non listée	Non listée

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La sensibilité de la spectrométrie d'absorption atomique de flamme est définie comme étant la concentration de métal qui entraîne une absorption de 1 %. La limite de détection de l'instrument est la concentration la plus basse d'analyte qui peut être décelé en étant statistiquement distincte du bruit de fond. La sensibilité et la limite de détection varient en fonction de l'instrument, de l'élément dosé, de la complexité de la matrice et de la technique choisie. La plage de concentration optimum commence habituellement à une concentration plusieurs fois supérieure à la sensibilité et elle va jusqu'à la concentration où la courbe d'étalonnage commence à devenir plate.

Titre

Dosage du mercure par spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide Méthode 3112B

Bibliographie

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17^e édition, 1989, American Public Health Association

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage du mercure dans les échantillons d'eau et d'eaux usées

Préparation des échantillons

Transvaser 100 mL d'échantillon ou une portion d'échantillon diluée à 100 mL ne contenant pas plus de 50 µg Hg/L dans un erlenmeyer de 250 mL. Dans chaque erlenmeyer, ajouter 5 mL de H₂SO₄ concentré et 2,5 mL de HNO₃ concentré, puis 15 mL d'une solution de KMnO₄. Laisser reposer au moins 15 minutes. Ajouter dans chaque erlenmeyer 8 mL d'une solution de K₂S₂O₈ et chauffer au bain-marie pendant 2 heures à 95 °C. Refroidir à la température ambiante.

Ajouter une quantité suffisante d'une solution de NaCl-sulfate d'hydroxylamine pour réduire l'excédent de KMnO₄, puis 5 mL d'une solution de SnCl₂ et fixer immédiatement l'erlenmeyer au dispositif d'aération. À mesure que le Hg se volatilise et qu'il est entraîné dans la cellule d'absorption, l'absorbance augmente et atteint un maximum en quelques secondes. Aussitôt que le signal de l'enregistreuse revient à peu près à la ligne de base, retirer le bouchon qui porte le filtre en verre fritté de l'erlenmeyer renfermant l'échantillon et le placer sur un autre erlenmeyer contenant de l'eau. Rincer le système pendant quelques secondes.

Analyse instrumentale

Introduire l'échantillon dans un spectromètre d'absorption atomique après réaction, volatilisation et entraînement à l'air comprimé dans la cellule d'absorption.

Instruments requis

Un spectromètre d'absorption atomique comprenant une source de lumière qui émet le spectrogramme du mercure et les accessoires conçus spécialement pour le dosage du mercure par la technique de la vapeur froide.

Perturbations

Les échantillons contenant de fortes teneurs en chlorure ou en chlore libre posent des perturbations majeures dans cette méthode. À l'étape d'oxydation, les chlorures sont transformés en chlore libre, qui absorbe 253 nm. Éliminer tout le chlore libre avant la

réduction du Hg et son introduction dans la cellule par addition d'un excédent (25 mL) d'une solution réductrice de sulfate d'hydroxylamine, puis un léger barbotage d'air ou d'azote. Utiliser un tube et un filtre en verre fritte différent pour s'assurer de ne pas transporter de résidus de chlorure stanneux dans l'échantillon, ce qui entraînerait une réduction et une perte de mercure.

Contrôle de la qualité requis

Verser dans des erlenmeyers des portions de 100 mL de solutions étalons ayant des teneurs en Hg de 1,0, de 2,0 et de 5,0 µg/L, et 100 mL de blanc. Soumettre le contenu de chaque erlenmeyer au traitement décrit pour les échantillons, en déterminer l'absorbance et tracer une courbe d'étalonnage en inscrivant la hauteur du pic en fonction de la concentration de Hg (en microgrammes).

Analyser un blanc entre les échantillons ou les étalons pour vérifier la stabilité de la ligne de base. À un échantillon sur dix (ou un échantillon de chaque groupe renfermant moins de dix échantillons), faire un ajout dose du métal d'intérêt et analyser de nouveau pour vérifier les proportions récupérées. La quantité de métal ajoutée doit être à peu près égale à la quantité trouvée lors de l'analyse. Si l'échantillon renferme peu de métal, cette quantité devrait se situer vers le milieu de la plage de linéarité de l'essai. Les proportions de métal récupérées doivent être de $100 \pm 15\%$. Pour confirmer que tout est sous contrôle, analyser une autre solution étalon à tous les dix échantillons ou, selon la fréquence la plus grande, à chaque lot d'échantillons.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode est très sensible et très spécifique du mercure. La technique des vapeurs froides est la seule recommandée pour le dosage du mercure.

Analytes auxquels s'applique cette méthode

La méthode 3112B s'applique au dosage du mercure, un paramètre inorganique d'intérêt dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Tableau 30. Analytes auxquels s'applique la méthode SM 3112B

Élément	N° CAS	Forme	Concentration utilisée (µg/L)	Écart type relatif (%)	Erreur relative (%)
Mercure*	7439-97-6	Inorganique	0,34	22,6	21,0
		Inorganique	4,2	13,3	14,4
		Organique	4,2	8,6	8,4

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide peut servir à l'analyse d'échantillons ne renfermant pas plus de 5,0 µg Hg/L. Les échantillons plus concentrés doivent être dilués avant la préparation pour l'analyse.

Titre

Dosage des métaux par spectrométrie d'absorption atomique à atomisation électrothermique Méthode 3113B

Bibliographie

"Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater", 17^e édition, 1989, American Public Health Association

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage de microquantités d'aluminium, d'antimoine, d'arsenic, de baryum, de béryllium, de cadmium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de fer, de plomb, de manganèse, de molybdène, de nickel, de sélénium, d'argent et d'étain dans les échantillons d'eau et d'eaux usées

Préparation des échantillons

Avant l'analyse, préparer tous les échantillons de la façon indiquée ci-dessous. Rincer toute la verrerie au HNO_3 (1 + 1) et à l'eau. Pour éviter de contaminer les échantillons, effectuer les digestions dans un laboratoire propre exempt de poussière. Pour la digestion des traces d'aluminium, se servir d'ustensiles en polypropylène ou en TFE pour éviter de lixivier l'aluminium que contiendrait le verre.

Quand l'ensemble des métaux récupérables est Al, Sb, Ba, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Mo, Ni, Ag et Sn, une digestion à l'acide nitrique fait l'affaire pour la plupart des échantillons. Une matrice de nitrate est acceptable pour l'absorption atomique avec ou sans flamme (électrothermique). Il se peut qu'il faille ajouter de l'acide perchlorique, chlorhydrique ou sulfurique à certains échantillons pour que la digestion soit complète. Ces acides peuvent causer des perturbations lors du dosage de certains métaux et ils rendent toute la matrice moins propice à l'analyse électrothermique. Confirmer les proportions de métal récupérées pour chaque mode de digestion et d'analyse utilisé. Transvaser intégralement l'échantillon digéré dans une fiole jaugée de 100 mL. Y ajouter (au besoin, voir au tableau 30) une quantité adéquate de modificateur de matrice et remplir jusqu'au trait d'eau de qualité réactif.

Quand l'ensemble des métaux récupérables est As et Fe, verser 100 mL d'échantillon, après l'avoir agité, 1 mL de HNO_3 concentré et 2 mL de H_2O_2 à 30 % dans un bécher propre de 250 mL, lavé à l'acide. Chauffer sur une plaque chauffante sans laisser le solvant bouillir jusqu'à réduction de son volume à 50 mL environ. Enlever le bécher de la plaque chauffante et laisser son contenu refroidir à la température ambiante. Ajouter une quantité appropriée de nickel (voir tableau 30), verser dans une fiole jaugée de 100 mL et remplir d'eau jusqu'au trait.

Analyse instrumentale

Introduire un certain volume d'échantillon dans le tube (ou coupelle) à échantillon en graphite. En règle générale, les dosages sont faits en chauffant l'échantillon en deux étapes au moins : le tube est d'abord chauffé à faible courant pour assécher l'échantillon, en deuxième lieu, les matières organiques sont détruites (c'est l'étape de la calcination) et les autres composantes de la matrice, volatilisées à une température intermédiaire, finalement, le tube est chauffé à incandescence par un courant fort et l'élément à doser est atomisé en atmosphère inerte. Il arrive souvent que des étapes soient ajoutées pour faciliter le séchage et la calcination et pour nettoyer et refroidir le tube entre les échantillons. La vapeur atomique à l'état fondamental ainsi obtenue absorbe le rayonnement monochromatique de la source. Un détecteur photoélectrique mesure l'intensité du rayonnement transmis, qui est inversement proportionnel à la quantité d'atomes qui se trouvent à l'état fondamental sur une plage limitée du chemin optique.

Instruments requis

Un spectromètre d'absorption atomique comprenant une source de lumière qui émet le spectrogramme de l'élément dosé (lampe à cathode creuse ou à luminescence sans électrode), un four de graphite, un dispositif permettant d'isoler une raie d'absorption (monochromateur ou filtre et fente réglable), et un détecteur photoélectrique avec le matériel d'amplification et de mesure associé. L'instrument doit permettre la correction du fond. Se servir d'un dispositif chauffé à l'électricité avec circuit de réglage électronique conçu pour soumettre une coupelle ou un tube en graphite à une montée de température programmée assurant suffisamment d'énergie thermique pour que l'élément d'intérêt soit atomisé. Remplacer le brûleur classique du compartiment à échantillon du spectromètre par ce four de graphite. Utiliser l'argon comme gaz d'entraînement pour limiter au maximum l'oxydation du tube servant de four et empêcher la formation d'oxydes métalliques. Se servir de tubes de graphite avec plate-forme de L'vov pour minimiser au maximum les perturbations et augmenter la sensibilité.

Perturbations

Le dosage par atomisation thermique est sensible à des perturbations importantes causées par l'absorption moléculaire, les effets d'origine chimique et les effets de matrice. Les perturbations d'origine matricielle sont compensées par l'addition d'étalons. Dans ce cas, vérifier si les espèces ajoutées et l'élément dosé se comportent de la même façon dans les conditions spécifiques du dosage. À une température élevée de calcination et d'atomisation, l'interaction chimique du tube de graphite avec divers éléments produit des carbures réfractaires. Ces éléments sont le baryum, le molybdène, le nickel, le titane, le vanadium et le silicium. La formation de carbures se manifeste par l'apparition de larges traînées dans les raies d'atomisation et une diminution de la sensibilité. L'emploi de tubes à revêtement pyrolytique réduit les problèmes posés par ces métaux. Pour l'aluminium et le thorium, l'utilisation de plate-formes de L'vov donne des raies plus étroites à faible concentration et stabilise la calcination.

Contrôle de la qualité requis

Pour étalonner l'instrument, préparer des solutions fraîches chaque jour par dilution de solutions métalliques mères. Préparer un blanc et au moins trois solutions d'étalonnage dont la concentration se situe dans la plage voulue, de façon à pouvoir établir une corrélation entre la concentration de l'élément et la réponse de l'instrument. Appairer le plus possible la matrice de l'étalon et celle de l'échantillon. De plus, s'il faut ajouter un modificateur de matrice dans l'échantillon pour le dosage, la concentration de ce produit doit être la même dans les étalons. Injecter une portion suffisante de chaque solution étalon dans l'ordre croissant de concentration. Vérifier la précision de la méthode en analysant les diverses solutions étalons en triple. Procéder par addition d'étalons pour tous les échantillons sauf ceux qui se sont avérés exempts de perturbations de matrice (récupération de 100 ± 15 % d'ajouts dosés). Analyser tous les échantillons au moins en double ou jusqu'à l'obtention de résultats reproductibles. On considère que la reproductibilité est acceptable lorsque la variation est ≤ 10 %. Faire la moyenne des multiples valeurs.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode est plus sensible que le dosage direct à la flamme air-acétylène (SM-3111B) et de sensibilité comparable, pour la plupart des éléments, à l'ICP (SM-3120B). Son application est cependant limitée aux eaux de surface, aux eaux souterraines et aux eaux usées, alors que la méthode de l'EPA de dosage par spectromètre d'émission atomique en plasma (EPA-6010A) s'applique à ces matrices et aux sols et aux sédiments.

Analytes auxquels s'applique cette méthode

Cette méthode s'applique au dosage de 17 éléments, dont 14 paramètres inorganiques d'intérêt dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

L'absorption atomique électrothermique permet de doser la plupart des éléments métalliques avec une sensibilité et à des limites de détection qui sont de 20 à 1000 fois meilleures que celles permises par les méthodes classiques à la flamme, sans extraction ni concentration des échantillons. Les valeurs trouvées peuvent varier selon la forme chimique de l'élément dose, la composition de l'échantillon ou les conditions instrumentales. L'emploi d'argon plutôt que d'azote comme gaz d'entraînement améliore généralement la sensibilité et la reproductibilité. Le mélange d'hydrogène au gaz inerte peut supprimer les perturbations chimiques et accroître la sensibilité, car il peut servir de réducteur et augmenter la production d'atomes à l'état fondamental. L'emploi de tubes de graphite à revêtement pyrolytique peut augmenter la sensibilité pour les éléments les plus réfractaires. Sur certains instruments, l'inclusion d'un pyromètre optique et d'un dispositif de maximalisation de la puissance accroît la sensibilité tout en abaissant la température d'atomisation de maints éléments.

Tableau 31. Modificateurs de matrice possibles pour spectrométrie d'absorption atomique à atomisation électrothermique

Élément	Modificateurs de matrice pour élimination des perturbations	Modificateurs de matrice à interaction positive
Al	Mg(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) Ca ₃ (PO ₄) ₂ H ₂ SO ₄
Sb	Ni(NO ₃) ₂ et Mg(NO ₃) ₂	
As	Mg(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂	
Be	Al(NO ₃) ₃ , Mg(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃)
Cd	NH ₄ H ₂ PO ₄ et Mg(NO ₃) ₂ (NH ₄) ₂ HPO ₄ et Mg(NO ₃) ₂ (NH ₄) ₂ SO ₄ et HNO ₃ , (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	
Cr	Mg(NO ₃) ₂	
Co	Mg(NO ₃) ₂ NH ₄ H ₂ PO ₄ acide ascorbique	
Cu	NH ₄ NO ₃ acide ascorbique	MgSO ₄ , LaNO ₃
Fe	NH ₄ NO ₃	
Pb	NH ₄ H ₂ PO ₄ (NH ₄)HPO ₄ Mg(NO ₃) ₂ NH ₄ NO ₃ acides ascorbique, oxalique et phosphorique, HNO ₃ LaCl, (NH ₄) ₂ EDTA	
Mn	Acide ascorbique Mg(NO ₃) ₂ , NH ₄ NO ₃ ,	
Mo		HNO ₃
Ni	Mg(NO ₃) ₂ NH ₄ H ₂ PO ₄	
Se	Ni(NO ₃) ₂ Ni(NO ₃) ₂ et Mg(NO ₃) ₂ Ni(NO ₃) ₂ et Cu(NO ₂) AgNO ₃ (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ Fe(NO ₃) ₃ Fe(NO ₃) ₃ et Cu(NO ₃) ₂	
Ag	(NH ₄) ₂ HPO ₄ NH ₄ H ₂ PO ₄	
Sn	(NH ₄) ₂ HPO ₄ et Mg(NO ₃) ₂ , Ni(NO ₃) ₂ , acide ascorbique NH ₄ NO ₃	Ca(NO ₃) ₂

Tableau 32. Analytes auxquels s'applique la méthode SM 3113B

Élément	N° CAS	Limite dét. estim. (µg/L)	Plage de conc optimum (µg/L)	Concentration utilisée (µg/L)	Précision globale (écart type %)	Erreur relative (%)
Aluminium	7429-90-5	3	20-200	28,0 125 0	124 49	54 39
Antimoine*	7444-36-0	3	20-300	10 5 230 0	Non listee Non listee	28 19
Arsenic*	7440 38 2	1	5 100	9 78 227 0	37 13	22 10
Baryum*	7440 39 3	2	10-200	56 5 418 0	43 28	44 0
Beryllium*	7440 41-7	0 2	1-30	0 45 10 9	15 26	11 9
Cadmium*	7440 43-9	0 1	0,5 10	0 43 12 0	5 41	37 5
Chrom. (total)*	7440 47-3	2	5 100	9,87 236 0	24 24	4 9
Cobalt*	7440 48-4	1	5 100	29 7 420 0	17 17	1 8
Curve*	7440 50-8	1	5 100	10 1 234 0	31 19	2 0
Fer	7439-89-6	1	5-100	26 1 455 0	306 53	379 31
Plomb*	7439-92-1	1	5-100	10 4 243 0	31 17	17 8
Manganese	7439-96-5	0,2	1 30	Non listee	Non listee	Non listee
Molybdene*	7439-98 7	1	3 60	Non listee	Non listee	Non listee
Nickel*	7440-02 0	1	5 100	26 2 461 0	49 15	10 18
Selenium*	7782-49 2	2	5 100	10 0 235 0	32 18	6 0
Argent*	7440 22 4	0 2	1-25	0 45 13 6	368 59	534 5
Étain*	7440 31-5	5	20 300	Non listee	Non listee	Non listee

* Analytes ciblés par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Titre

Dosage de l'arsenic et du sélénium par production manuelle d'hydrures et spectrométrie d'absorption atomique Méthode 3114B

Bibliographie

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17^e édition, 1989, American Public Health Association

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage de l'arsenic et du sélénium dans les échantillons d'eau et d'eaux usées par formation d'hydrure de ces métaux au moyen de borohydrure de sodium et aspiration dans l'atomiseur d'un spectromètre d'absorption atomique

Préparation des échantillons

Transvaser 50 mL d'échantillon dans un bécher de Berzélius de 200 mL. Ajouter 1 mL de H_2SO_4 2,5 N et 5 mL de $K_2S_2O_8$ à 5 %. Faire bouillir légèrement sur une plaque chauffante préchauffée pendant environ 30 à 40 minutes ou jusqu'à ce que le volume soit réduit à 10 mL. Ne pas laisser l'échantillon s'assécher. On peut aussi chauffer les échantillons à l'étuve pendant une heure à une température de 121 °C dans des contenants bouchés. Une fois la digestion manuelle terminée, diluer en prévision du dosage, à 50 mL pour l'arsenic et à 30 mL pour le sélénium.

Analyse instrumentale

Pour le dosage de l'arsenic, ajouter 5 mL de HCl concentré à 50 mL de l'échantillon digéré dans un bécher de Berzélius de 200 mL et mélanger la solution. Y ajouter 5 mL d'une solution de réduction préalable au NaI, mélanger le liquide et laisser reposer pendant au moins 30 minutes. Brancher un bécher de Berzélius à la fois au bouchon de caoutchouc dans lequel sont fixés un tube servant à diffuser le gaz d'entraînement, une conduite pour l'addition du borohydrure de sodium et une autre conduite de sortie menant à l'atomiseur. Après avoir branché le gaz d'entraînement et éliminé tout l'air de la cellule de réaction, ajouter dans celle-ci 0,5 mL de borohydrure de sodium. Le dosage est terminé lorsque l'absorbance indiquée par l'instrument est passée par un maximum, puis est retournée à la ligne de base.

Pour le dosage du sélénium, ajouter 15 mL de HCl concentré à 30 mL de l'échantillon digéré dans un bécher de Berzélius de 200 mL et mélanger la solution. Chauffer pendant une période fixée à l'avance à une température de 90 à 100 °C. On peut aussi chauffer les échantillons à l'étuve pendant une heure à une température de 121 °C dans des contenants bouchés ou, pendant une période fixée à l'avance à une température de 90 à 100 °C, au bain-marie ou sur un bloc à digestion en aluminium dans des tubes à essai ouverts. Ajouter 0,5 mL de borohydrure de sodium à l'échantillon. Le dosage est terminé lorsque l'absorbance indiquée par l'instrument est passée par un maximum, puis est retournée à la ligne de base.

Instruments requis

Un spectromètre d'absorption atomique muni de débitmètres pour l'argon et l'hydrogène, de lampes à As et à H à luminescence sans électrode avec alimentation en courant, d'un correcteur de fond aux longueurs d'ondes visées et d'un enregistreur à bande adéquat. Sont aussi nécessaires un atomiseur et, pour produire les hydrures d'arsenic et de sélénium, une cellule de réaction.

Perturbations

Les perturbations sont minimales, car les hydrures d'arsenic et de sélénium sont entraînés hors de la solution qui contient la plupart des substances susceptibles de perturber le dosage. De légères variations surviennent lorsque les matrices acides changent, mais elles sont atténuées si on fait subir le même traitement aux étalons et aux échantillons. La présence de faibles concentrations de métaux nobles (environ 100 µg/L), de concentrations de cuivre, de plomb et de nickel dépassant 1 mg/L et de concentrations d'éléments donnant des hydrures allant de 0,1 à 1 mg/L peuvent réduire la réponse de l'instrument aux hydrures d'arsenic et de sélénium.

Les perturbations dues aux métaux de transition varient fortement en fonction de la concentration de HCl, elles sont moindres pour du HCl 4 à 6 N que pour une concentration inférieure. La présence d'arsenic dans la matrice où le sélénium est dosé (et réciproquement) réduit aussi la réponse de l'instrument. La réduction des nitrites et des oxydes d'azote formés pendant la digestion au HNO₃ peut aussi avoir le même effet sur les deux éléments. La présence de fortes concentrations d'iodures perturbe le dosage du sélénium par réduction de ce métal à l'état élémentaire.

Contrôle de la qualité requis

Avant de commencer à traiter les échantillons et entre les divers échantillons ou étalons, l'analyste doit montrer - par l'analyse d'un blanc d'eau de qualité réactif - que le système d'analyse est exempt de perturbations incontrôlées. Préparer les solutions d'étalonnage de l'instrument par dilution de solutions métalliques mères avec de l'eau renfermant la concentration d'acide utilisée pour conserver l'échantillon. Préparer des étalons frais chaque jour.

Faire un ajout dose du métal d'intérêt à un échantillon sur dix et l'analyser de nouveau pour vérifier les proportions récupérées. La quantité de métal ajoutée doit être à peu près égale à la quantité trouvée lors de l'analyse. Si l'échantillon renferme peu de métal, cette quantité devrait se situer vers le milieu de la plage de linéarité de l'essai. Les proportions de métal récupérées doivent être de 100 ± 15 %. Pour confirmer que tout est sous contrôle, analyser une autre solution étalon à tous les dix échantillons ou, selon la fréquence la plus grande, à chaque lot d'échantillons.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode est plus sensible pour le dosage de ces deux éléments que les méthodes de dosage par spectroscopie d'émission en plasma (SM-3120B et EPA-6010A) et elle a la même sensibilité, à peu près, que la méthode de dosage par AA électrothermique (SM-3113B).

Analytes auxquels s'applique cette méthode

Cette méthode 3112B s'applique au dosage de deux paramètres inorganiques, l'arsenic et le sélénium, qui sont d'intérêt dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Tableau 33 Analytes auxquels s'applique la méthode SM 3114B

Élément	N° CAS	Limite dét. méthode (µg/L)	Plage de concentration optimum (µg/L)
Arsenic*	7740-38-2	2	2-20
Selenium*	7782-49-2	2	2-20

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Cette méthode ne s'applique qu'à deux éléments, mais elle peut être utile pour l'analyse de certaines matrices aqueuses comportant des perturbations qui ne peuvent être éliminées par les autres méthodes

Titre

Dosage de métaux en plasma à couplage inductif (ICP) Méthode 3120B

Bibliographie

Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 17^e édition, 1989, American Public Health Association

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage de métaux dans les échantillons d'eaux et d'eaux usées

Préparation des échantillons

Bien mélanger une solution d'échantillon préservé en milieu acide. Prélever un volume adéquat en fonction des concentrations de métaux prévues et le transvaser dans un erlenmeyer ou un bécher. Ajouter 3 mL de HNO₃ concentré. Mettre l'erlenmeyer ou le bécher sur une plaque chauffante, évaporer le liquide de façon continue jusqu'à un volume inférieur à 5 mL en s'assurant que l'échantillon ne bout pas et qu'aucune partie du fond du récipient ne s'assèche. Refroidir et ajouter 5 mL de HNO₃ concentré. Recouvrir le récipient d'un verre de montre et le remettre sur la plaque chauffante. Augmenter la température de cette dernière de façon à produire un léger reflux. Continuer de chauffer, en ajoutant de l'acide au besoin, jusqu'à ce que la digestion soit complète. En général, lorsque c'est le cas, le digestat est de couleur pâle et il ne change plus d'aspect si on poursuit la digestion. Évaporer jusqu'à un volume inférieur à 5 mL et refroidir. Ajouter 10 mL de HCl dilué 1:1 et 15 mL d'eau pour chaque 100 mL de volume final prévu. Chauffer encore pendant 15 minutes pour dissoudre tout précipité ou résidu. Refroidir la solution, rincer les parois du récipient et le verre de montre avec de l'eau et filtrer les eaux de rinçage pour en éliminer toute matière insoluble qui risquerait de colmater le nébuliseur. On peut aussi centrifuger la solution ou la laisser décanter pendant toute la nuit. Augmenter le volume à une valeur établie d'avance en fonction des concentrations de métaux attendues.

Analyse instrumentale

Une source d'ICP comprend un courant d'argon gazeux ionisé par l'application d'un champ de radiofréquence de 27,1 MHz en général. Ce champ est couplé au gaz ionisé par induction au moyen d'une bobine refroidie à l'eau entourant une "torche" au quartz qui soutient le plasma et le confine. L'échantillon est transformé en aérosol dans un nébuliseur et une chambre de pulvérisation appropriés, puis il est amené dans le plasma par un tube d'injection situé dans la torche. L'aérosol est injecté directement dans l'ICP où les constituantes atomiques sont soumises à des températures d'environ 6000 à 8000 °K. La température élevée du plasma produit une émission atomique efficace. Comme une forte proportion des atomes est ionisée, on obtient un spectre d'émission ionique.

Instruments requis

La source d'ICP comprend un générateur de radiofréquences (RF) pouvant émettre avec une puissance d'au moins 1,1 kW, une torche, une bobine de Tesla, une bobine de charge, un réseau d'adaptation d'impédances, un nébuliseur, une chambre de pulvérisation et une conduite de purge. Les débitmètres qui règlent l'admission tant de l'argon du nébuliseur que du gaz qui supporte le plasma doivent être de grande qualité. Il est recommandé de se servir d'une pompe péristaltique pour régler le débit d'introduction de l'échantillon dans le nébuliseur. Le spectrophotomètre peut permettre d'enregistrer les raies simultanément (polychromateur) ou en séquence (monochromateur). Le chemin optique peut être à la pression atmosphérique (purgé avec un gaz inerte) ou sous vide. La bande passante doit être inférieure ou égale à 0,05 nm. L'appareil doit permettre d'étudier le fond spectral autour des raies d'émission servant au dosage des métaux. Il est nécessaire de pouvoir mesurer le fond spectral et corriger en conséquence à une position au moins de chaque côté de ces raies.

Perturbations

Les perturbations peuvent être spectrales ou non. Les perturbations spectrales sont des émissions lumineuses, causées par d'autres sources que les éléments d'intérêt, qui peuvent contribuer à l'intensité du signal net apparent. Voici certaines sources de perturbations spectrales : chevauchement direct des raies, élargissement de l'épaule des raies spectrales intenses, émission du continuum de recombinaison ionique-atomique, émission de bandes moléculaires et diffusion de la lumière (parasite) émise par les éléments à forte concentration. Éviter le chevauchement des raies en choisissant d'autres longueurs d'onde pour le dosage. Éviter ou réduire les autres perturbations en choisissant judicieusement la position des corrections de fond.

Les perturbations non spectrales sont des types suivants : les perturbations physiques, qui sont des effets liés au transport et à la nébulisation des échantillons, la modification de propriétés physiques des échantillons, telles que la viscosité et la tension superficielle, qui peut entraîner des erreurs importantes. Cela se produit habituellement lors de l'analyse d'échantillons ayant une teneur en acide supérieure à 10 % en volume ou une teneur en matières solides en solution supérieure à 1500 mg/L avec des étalons ayant une teneur en acide ≤ 5 %. Lorsque des perturbations physiques se manifestent, les compenser en diluant les échantillons ou en faisant appel à la méthode des ajouts dosés.

Une teneur élevée en matières solides en solution peut aussi provoquer une dérive du signal de l'instrument par suite d'accumulation de sels à la pointe du nébuliseur, sur l'orifice des gaz. L'emploi d'argon humidifié au préalable pour la nébulisation des échantillons réduit ce problème. Une meilleure régulation du débit d'argon au nébuliseur (au moyen d'un régulateur de masse) améliore l'efficacité de l'instrument.

Des perturbations chimiques sont causées par la formation de composés moléculaires, les effets de l'ionisation et les effets thermo-chimiques résultant de la vaporisation et de la nébulisation des échantillons dans le plasma. Normalement, ces effets ne sont pas prononcés et ils peuvent être minimalisés par un choix judicieux des conditions de fonctionnement. Les perturbations chimiques varient fortement selon la matrice de l'échantillon et l'élément d'intérêt. Comme dans le cas des perturbations physiques,

elles sont compensées par l'appariement de la matrice des étalons ou l'utilisation d'ajouts dosés

Contrôle de la qualité requis

Étalonner l'appareil conformément aux recommandations du fabricant en se servant de solutions d'étalonnage et de blancs. Aspirer chaque blanc ou étalon pendant au moins 15 secondes après la plasmification avant de commencer à intégrer le signal. Avant l'analyse de chaque étalon, rincer avec le blanc d'étalonnage ou une autre solution de même genre pendant au moins 60 secondes pour éliminer tout entraînement des étalons précédents.

Analyser les étalons de contrôle de l'instrument avant les échantillons. Les concentrations trouvées ne doivent pas s'éloigner des valeurs réelles de plus de $\pm 5\%$. Commencer chaque séquence d'analyse des échantillons par l'analyse d'un blanc d'étalonnage, puis d'un blanc de méthode. On peut ainsi vérifier si les réactifs utilisés ou les méthodes suivies peuvent contaminer les échantillon pendant leur préparation. Analyser les échantillons et des blancs d'étalonnage en alternance. Rincer pendant au moins 60 secondes à l'acide dilué entre ces deux types d'analyse. Après l'introduction de chaque échantillon ou de chaque blanc, laisser le système s'équilibrer avant de commencer l'intégration du signal. Vérifier les résultats de l'analyse de chaque blanc d'étalonnage pour s'assurer que nul effet d'entraînement n'est entré en mémoire. En cas d'entraînement, rincer de nouveau jusqu'à ce que l'analyse du blanc donne les bonnes valeurs. Analyser un étalon de contrôle de l'instrument à tous les dix échantillons pour vérifier si une dérive importante du signal s'est produite.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode a une portée et une sensibilité comparables à celles de la méthode de dosage par émission en plasma (EPA-6010A), mais elle ne s'applique qu'aux matrices d'eaux de surface, d'eaux souterraines et d'eaux usées alors que la méthode 6010A de l'EPA s'applique aussi aux sols et aux sédiments. Pour la plupart des éléments, cette méthode est plus sensible que les méthodes de dosage par spectrométrie d'absorption atomique avec aspiration directe, en outre, elle a l'avantage de fournir simultanément des données sur plusieurs éléments, contrairement à la spectrométrie d'absorption atomique, tant électrothermique (SM-3113B) qu'à aspiration directe (SM-3111B), qui ne permet de recueillir des données d'analyse que sur un seul élément à la fois.

Analytes auxquels s'applique cette méthode

La méthode 3120 s'applique au dosage de 27 éléments, dont 17 paramètres inorganiques qui sont d'intérêt dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Tableau 34. Analytes auxquels s'applique la méthode SM 3120B

Élément	N° CAS	Limite dét estim. instr. (µg/L)	Plage de concentration (µg/L)	Justesse (µg/L)	Précision (µg/L)
Aluminium	7429-90-5	40	69-4792	0,9273C+3,6	0,0559x̄+18,6
Antimoine*	7440-36-0	30	77-1406	0,7940C-17,0	0,1556x̄ 0,6
Arsenic*	7440-38-2	50	69-1887	1,0437C-12,2	0,1239x̄+2,4
Barium*	7440-39-3	2	9-377	0,7683C+0,47	0,1819x̄+2,78
Beryllium*	7440-41-7	0,3	3-1906	0,9629C+0,05	0,0136x̄+0,95
Bore*	7440-42-8	5	19-5189	0,8807C+9,0	0,1150x̄+14,1
Cadmium*	7440-43-9	4	9-1943	0,9874C-0,18	0,0557x̄+2,02
Calcium	7440-70-2	10	17-47,170	0,9182C-2,6	0,1228x̄+10,1
Chrome (total)*	7440-47-3	7	13-1406	0,9544C+3,1	0,0499x̄+4,4
Cobalt*	7440-48-4	7	17-2340	0,9209C-4,5	0,0436x̄+3,8
Cuivre*	7440-50-8	6	8-1887	0,9297C-0,30	0,0442x̄+2,85
Fer	7439-89-6	7	13-9359	0,8829C+7,0	0,0683x̄+11,5
Plomb*	7439-92-1	40	42-4717	0,9699C-2,2	0,0558x̄+7,0
Lithium	7439-93-2	4**	Non listée	Non listée	Non listée
Magnésium	7439-95-4	30	34-13868	0,9881C-1,1	0,0607x̄+11,6
Manganèse	7439-96-5	2	4-1887	0,9417C+0,13	0,0324x̄+0,88
Molybdène*	7439-98-7	8	17-1830	0,9682C+0,1	0,0618x̄+1,6
Nickel*	7440-02-0	15	17-47,170	0,9508C+0,4	0,0604x̄+4,4
Potassium	7440-09-7	100**	347-14151	0,8669C-36,4	0,0934x̄+77,8
Sélénium*	7782-49-2	75	69-1415	0,9363C-2,5	0,0855x̄+17,8
Silicium	7440-21-3	20	189-9434	0,5742C-35,6	0,4160x̄+37,8
Argent*	7440-22-4	7	8-189	0,4466C+5,07	0,5055x̄-3,05
Sodium	7440-23-5	30**	35-47,170	0,9581C+39,6	0,2097x̄+33,0
Strontium	7440-24-6	0,5	Non listée	Non listée	Non listée
Thallium*	7440-28-0	40	79-1434	0,9020C-7,3	0,1004x̄+18,3
Vanadium*	7440-62-2	8	13-4698	0,9615C-2,0	0,0618x̄+1,7
Zinc*	7440-66-6	2	7-7076	0,9356C-0,30	0,0914x̄+3,75

* Analytes cibles par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

** Sensible aux conditions d'utilisation

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La spectroscopie d'émission en plasma inductif (ICP) est une méthode de dosage - rapide, sensible et pratique - des métaux dans les échantillons d'eaux et d'eaux usées. Les métaux en solution sont dosés après filtration et acidification des échantillons et les métaux totaux, après digestion appropriée. Il faut avoir soin de s'assurer que les perturbations potentielles sont éliminées, en particulier lorsque la teneur en matières solides en solution dépasse 1500 mg/L. En plus de l'étendue de sa plage d'application (de quatre à six ordres de grandeur pour maints éléments), cette méthode permet un dosage multiélémentaire efficace des métaux.

Titre

Spectroscopie d'émission atomique en plasma à couplage inductif Methode 6010 de l'EPA des É -U , révision 0, septembre 1986

Bibliographie

Test Methods for Evaluating Solid Waste (SW-846) EPA des É -U , 1983 Methode 6010, révision 0, septembre 1986 Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage d'éléments traces, y compris les métaux, dans les échantillons d'eaux souterraines, de sols, de boues, de sédiments et de déchets solides. Toutes les matrices doivent faire l'objet d'une digestion avant l'analyse. On doit se servir de la méthode des ajouts dosés pour les digestats de tous les échantillons à moins d'avoir démontré que cela n'est pas nécessaire par une dilution en série ou des ajouts dosés de matrice.

Préparation des échantillons

La plupart des matrices d'échantillons doivent subir un traitement préalable vu leur complexité et leur diversité. Les échantillons d'eau qui sont préfiltrés et acidifiés n'ont pas besoin d'être digérés à l'acide. Suit une description des méthodes à utiliser pour la digestion à l'acide des eaux (pour le dosage des métaux totaux récupérables ou des métaux en solution), des échantillons aqueux et des extraits (pour le dosage des métaux totaux) ainsi que des sédiments, des boues et des sols.

Métaux totaux récupérables ou métaux en solution, dans les eaux

Préparation des échantillons d'eaux de surface ou d'eaux souterraines destinés au dosage des métaux totaux ou des métaux en solution. Transvaser une portion de 100 mL d'échantillon bien mélangé dans un bécher. Y ajouter 2 mL d'acide nitrique concentré et 5 mL d'acide chlorhydrique concentré. Recouvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer l'échantillon au bain-marie, sur une plaque chauffante ou par un autre mode de chauffage à une température comprise entre 90 et 95 °C jusqu'à ce que son volume ait diminué à 15-20 mL. Enlever le bécher de la plaque chauffante et laisser la solution refroidir. Rincer les parois du becher et, au besoin, filtrer ou centrifuger l'échantillon pour en éliminer les silicates et les autres matières insolubles. Ajouter de l'eau de qualité reactif jusqu'à l'obtention d'un volume final de 100 mL.

Métaux totaux dans des échantillons aqueux

Préparation des échantillons aqueux, des extraits de sols et de sédiments, et des déchets qui renferment des matières solides en suspension. Transvaser une portion de 100 mL d'échantillon bien mélangé dans un becher de 150 mL. Y ajouter 3 mL d'acide nitrique concentré. Recouvrir le becher d'un verre de montre, puis évaporer l'échantillon sur une plaque chauffante ou par un autre mode de chauffage équivalent en s'assurant que l'échantillon ne bout pas et qu'aucune partie du fond du récipient ne s'assèche.

Refroidir et ajouter une autre portion de 3 mL de HNO_3 concentré. Recouvrir le récipient d'un verre de montre et le chauffer à une température plus élevée de façon à obtenir un léger reflux. Continuer de chauffer, en ajoutant de l'acide au besoin, jusqu'à ce que la digestion soit complète. En général, lorsque c'est le cas, le digestat est de couleur pâle et il ne change plus d'aspect si on poursuit la digestion.

Decouvrir ensuite le bécher, puis évaporer la solution jusqu'à un volume de 3 mL environ et la refroidir. Ajouter une petite quantité d'acide chlorhydrique dilué 1:1 (10 mL pour chaque 100 mL de volume final prévu). Couvrir le bécher et chauffer encore au reflux pendant 15 minutes. Rincer les parois du bécher et filtrer ou centrifuger l'échantillon pour en éliminer les silicates et les autres matières insolubles. Ajouter de l'eau de qualité réactif jusqu'à l'obtention d'un volume final de 100 mL ayant une concentration d'acide de 10 % environ.

Sédiments, boues et sols

Préparation des échantillons de sédiments, de boues et de sols. Bien mélanger l'échantillon et en transvaser une portion de 1-2 g dans un bécher conique. Ajouter 10 mL d'acide nitrique dilué 1:1, mélanger le coulis obtenu et recouvrir le bécher d'un verre de montre. Chauffer l'échantillon à 95 °C et le chauffer au reflux pendant 10 à 15 minutes, sans le faire bouillir. Laisser refroidir, puis ajouter 5 mL d'acide nitrique concentré. Remettre le verre de montre en place et chauffer au reflux pendant 30 minutes. Répéter la dernière étape pour s'assurer que l'oxydation est complète, puis évaporer la solution sans la faire bouillir ni laisser le fond du bécher venir à sec.

Refroidir l'échantillon et ajouter 2 mL d'eau et 3 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 %. Recouvrir le bécher d'un verre de montre et le chauffer légèrement sur une plaque chauffante jusqu'à ce que l'effervescence disparaisse, laisser refroidir. Ajouter de nouveau des portions de 1 mL de peroxyde d'hydrogène à 30 % et chauffer jusqu'à ce qu'il n'y ait qu'une effervescence minimale. Il ne faut pas cependant ajouter plus de 10 mL de peroxyde d'hydrogène.

Si la préparation se fait en vue de doser Ag, Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Os, Pb, Se, Ti, V et Zn, ajouter alors 5 mL d'acide chlorhydrique concentré et 10 mL d'eau. Remettre le verre de montre sur le bécher et chauffer pendant 15 minutes encore au reflux sur plaque chauffante, sans bouillir. Après l'avoir laissé refroidir, ajouter de l'eau dans l'échantillon jusqu'à un volume de 100 mL, puis filtrer ou centrifuger pour enlever les particules.

Analyse instrumentale

Cette méthode fait intervenir la mesure, par spectromètre optique, de la lumière émise par les éléments. Après une digestion acide appropriée, les échantillons sont nébulisés et l'aérosol ainsi produit est introduit dans une torche à plasma. Le couplage inductif d'une radiofréquence avec le plasma produit des raies d'émission atomique caractéristiques du spectre des éléments.

Instruments requis

Un spectromètre d'émission en plasma à couplage inductif permettant la correction du fond

Perturbations

Les perturbations peuvent être spectrales ou non. Les perturbations spectrales sont dues au chevauchement avec une raie spectrale d'un autre élément, au chevauchement d'un spectre de bandes moléculaires non résolu, à la lumière parasite émise par des éléments à concentration élevée. Il est possible de compenser le chevauchement spectral en corrigeant les données brutes par ordinateur après contrôle et mesure de l'élément perturbateur. En cas de chevauchement sans résolution, il faut choisir une autre longueur d'onde. Il est habituellement possible de compenser la contribution du fond et la lumière parasite par correction du fond à côté de la raie de l'analyte.

Les perturbations non spectrales sont de type physique ou chimique. Les perturbations physiques sont des effets liés au transport et à la nébulisation des échantillons. Un changement de la viscosité et la tension superficielle, peut entraîner des erreurs importantes. Les perturbations chimiques incluent la formation de composés moléculaires, les effets d'ionisation et les effets de vaporisation des solutés. Normalement, ces effets ne sont pas importants et ils peuvent être minimisés par un choix judicieux des conditions de fonctionnement. Les perturbations chimiques varient fortement selon le type de matrice et l'élément dosé.

Contrôle de la qualité requis

Des marches à suivre doivent être prévues pour montrer que tout est sous contrôle dans le laboratoire pendant la saisie des données. Des témoins de laboratoire doivent être analysés pour chaque méthode de dosage. Un blanc de méthode doit être analysé pour chaque lot d'échantillons traités, de façon à évaluer le niveau de contamination du laboratoire.

Des marches à suivre doivent être prévues pour identifier l'effet de la matrice sur l'efficacité de la méthode. Selon les besoins, ajouter à chaque lot analysé au moins un ajout dosé de matrice et un double de matrice ou un double d'ajout dosé de matrice. Des marches à suivre doivent être prévues pour déterminer le biais, la précision et la limite de détection de la méthode pour le type de matrice analysé.

Diluer et analyser de nouveau les échantillons plus concentrés que la plage de linéarité de la méthode. Analyser au moins un blanc de réactif par lot d'échantillons pour déterminer si des effets de mémorisation ont eu lieu. Chaque fois qu'une matrice d'échantillon nouvelle ou inhabituelle est traitée, effectuer soit un test de dilution en série, soit un test d'ajout dosé de matrice pour s'assurer que nulle perturbation positive ou dépressive n'influe sur le dosage d'un des analytes. À tous les dix échantillons, vérifier l'étalonnage de l'instrument au moyen d'un blanc d'étalonnage et d'un étalon de contrôle.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode nécessite davantage d'investissement en matériel que les méthodes par spectrophotométrie d'absorption atomique. Par contre, elle permet de doser plusieurs métaux en même temps, alors que la SAA ne peut s'appliquer qu'à un seul métal à la fois.

Analytes auxquels s'applique cette méthode

Comme l'illustre le tableau 35, la méthode 6010 s'applique au dosage de 25 éléments, dont 17 paramètres inorganiques qui sont d'intérêt dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La limite de détection, la sensibilité et la plage optimale de dosage varient pour les divers métaux selon la matrice et le modèle du spectrophotomètre. Au cours d'une même étude en laboratoire, on a dosé 22 éléments dans sept déchets. On a observé un écart-type relatif moyen de 9 ± 2 % lors du dosage en triple de tous les éléments dans les divers déchets. La moyenne des proportions d'ajouts dosés des divers éléments récupérées dans tous les déchets était 93 ± 6 %. Le niveau des ajouts dosés variait de 100 µg/L à 100 mg/L. Les déchets comprenaient des boues et des eaux usées industrielles.

**Tableau 35. Analytes auxquels s'applique la méthode 6010 de l'EPA des É.-U.,
révision 0**

Élément	N° CAS	Limit dét. estim. instr. (µg/L)	Concentration d'ajout dosé (µg/L)	Valeur moyenne signalée	Précision (écart-type rel. %)
Aluminium	7429-90-5	45	60	62	33
Antimoine*	7440 36-0	32	Non listee	Non listee	Non listee
Arsenic*	7440 38 2	53	22	19	23
Barvum*	7440-39 3	2	Non listee	Non listee	Non listee
Beryllium*	7440-41 7	0,3	20	20	9,8
Bore*	7440-42-8	5	Non listee	Non listee	Non listee
Cadmium*	7440-43-9	4	2 5	2,9	16
Calcium	7440-70-2	10	Non listee	Non listee	Non listee
Chrome (total)*	7440-47-3	7	10	10	18
Cobalt*	7440-48-4	7	20	20	4 1
Cuivre*	7440-50-8	6	11	11	40
Fer	7439-89-6	7	20	19	15
Plomb*	7439 92-1	42	24	30	32
Magnesium	7439 95-4	30	Non listee	Non listee	Non listee
Manganese	7439-96-5	2	15	15	6 7
Molybdene*	7439 98-7	8	Non listee	Non listee	Non listee
Nickel*	7440 02-0	15	30	28	11
Phosphore	7723 14-0	51	Non listee	Non listee	Non listee
Selenium*	7782 49 2	75	6	8 5	42
Silicium	7440 21 3	58	Non listee	Non listee	Non listee
Argent*	7440 22 4	7	Non listee	Non listee	Non listee
Sodium	7440-23-5	29	Non listee	Non listee	Non listee
Thallium*	7440-28 0	40	Non listee	Non listee	Non listee
Vanadium*	7440-62 2	8	70	69	2,9
Zinc*	7440-66-6	2	16	19	45

* Analytes cibles par le Programme national d assainissement des lieux continues

Titre

Chrome hexavalent (colorimétrie) Méthode 7196 de l'EPA des E-U , révision 0, septembre 1986

Bibliographie

Test Methods for Evaluating Solid Waste (SW-846) EPA des E-U , 1983 Méthode 7196, révision 0, septembre 1986 Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage du chrome hexavalent (Cr VI) en solution dans les extraits obtenus par la méthode pour paramètres de toxicité et les eaux souterraines Elle peut aussi s'appliquer à certains déchets domestiques et industriels, mais en l'absence de toute substance perturbatrice Finalement, cette méthode peut servir à l'analyse d'échantillon contenant des concentrations de Cr VI allant de 0,5 à 50 mg/L

Préparation des échantillons

Transvaser 95 mL de l'échantillon à analyser dans une fiole jaugée de 100 mL Y ajouter 2 mL d'une solution de diphénylcarbazine et mélanger Ajouter une solution de H₂SO₄ jusqu'à l'obtention d'un pH de $2 \pm 0,5$ Ajouter de l'eau "Type II" jusqu'au trait et laisser reposer pendant une période de 5 à 10 minutes en attendant que la coloration apparaisse

Analyse instrumentale

Transvaser une portion suffisante de cette solution dans une cellule d'absorption de 1 cm et mesurer son absorbance à 540 nm Se servir d'eau "Type II" comme référence

Instruments requis

Un spectrophotomètre utilisable à 540 nm ou un photomètre muni d'un filtre jaune verdâtre dont la transmittance maximale se situe près de cette longueur d'onde et permettant, dans les deux cas, un trajet optique de 1 cm au moins

Perturbations

La réaction du chrome avec le diphénylcarbazine n'entraîne habituellement aucune perturbation Toutefois, certaines substances peuvent perturber le dosage si la concentration de chrome est relativement faible Le molybdène hexavalent et les sels de mercure donnent aussi un complexe coloré avec ce réactif Cependant leur absorption dans le rouge violet est de beaucoup inférieure à celle du complexe de chrome au pH mentionné Une concentration de molybdène ou de mercure atteignant 200 mg/L peut être tolérée Le vanadium cause de fortes perturbations, mais une concentration dix fois supérieure à celle du chrome ne pose aucun problème

Contrôle de la qualité requis

Diluer les échantillons qui sont plus concentrés que l'étalon le plus concentré ou ceux dont la concentration se situe dans le plateau de la courbe d'étalonnage. Analyser au moins un blanc de réactif par lot d'échantillons pour déterminer s'il y a eu contamination ou effets de mémorisation. Vérifier l'étalonnage à tous les 15 échantillons au moyen d'un étalon de contrôle préparé séparément. Analyser un double d'ajout dosé à tous les dix échantillons. Pour tous les extraits obtenus par la méthode pour paramètres de toxicité et à chaque nouvelle matrice, il faut procéder à l'analyse avec addition d'étalon.

Comparaison avec d'autres méthodes

Aucune méthode n'a été choisie pour fins de comparaison.

Analytes auxquels s'applique cette méthode

La méthode 7196 s'applique au dosage du chrome hexavalent, un paramètre inorganique d'intérêt dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Il est possible de doser le chrome hexavalent par colorimétrie, après réaction avec le diphénylcarbazide en solution acide, en l'absence de substances telles que le molybdène, le vanadium et le mercure en quantités pouvant causer des perturbations. La réaction est très sensible et l'addition d'un excédent de diphénylcarbazide donne un complexe rouge-violet dont l'absorbance est mesurée par photométrie à 540 nm.

Analyte cible dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Titre

Mercure dans les déchets liquides (technique de la vapeur froide) Méthode 7470A de l'EPA des É -U , révision 1, novembre 1990

Bibliographie

Test Methods for Evaluating Solid Waste (SW-846) EPA des É -U , 1983 Méthode 7470A, révision 1, novembre 1990 Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage du mercure dans les extraits pour vérifier la mobilité, les déchets aqueux et les eaux souterraines Elle peut aussi servir à l'analyse de certains déchets solides et de certaines boues usées

Préparation des échantillons

Transvaser 100 mL d'échantillon renfermant moins de 1,0 g de mercure dans une bouteille de 300 mL à mesurer la demande biologique d'oxygène (DBO) ou un récipient équivalent Ajouter 5 mL de H_2SO_4 et 2,5 mL de HNO_3 concentré, en mélangeant après chaque addition Ajouter 15 mL d'une solution de permanganate de potassium Agiter et continuer l'addition jusqu'à ce que la coloration pourpre persiste pendant au moins 15 minutes Ajouter 8 mL d'une solution de persulfate de potassium dans chaque bouteille et chauffer pendant 2 heures au bain-marie à 95 °C Refroidir et ajouter 6 mL d'une solution de chlorure de sodium et de sulfate d'hydroxylamine pour réduire l'excédent de permanganate Après un délai d'au moins 30 secondes, ajouter 5 mL de sulfate stanneux et relier immédiatement la bouteille au dispositif d'entraînement à l'air

Analyse instrumentale

Laisser l'échantillon reposer sans agitation manuelle, mais en faisant fonctionner en continu la pompe circulatrice Au fur et à mesure que le mercure se volatilise, il est entraîné dans la cellule d'absorption et l'absorbance augmente Lorsque la lecture se stabilise, ouvrir le robinet d'évitement et continuer d'aérer jusqu'à ce que l'absorbance reprenne sa valeur minimale Fermer le robinet d'évitement, enlever le bouchon et le filtre en verre fritté de la bouteille à DBO et continuer d'aérer

Instruments requis

Un spectromètre d'absorption atomique muni d'une lampe au mercure à cathode creuse ou à luminescence sans électrode Il faut aussi un générateur de vapeur froide dans lequel les vapeurs de mercure sont entraînées dans une cellule d'absorption

Perturbations

On ajoute du permanganate de potassium pour éliminer les perturbations que pourraient causer les sulfures. Une concentration de sulfure atteignant 20 mg/kg (sous forme de sulfure de sodium) ne perturbe pas la récupération du mercure inorganique ajouté à de l'eau de qualité réactif. On a aussi signalé des perturbations causées par le cuivre, mais des concentrations allant jusqu'à 10 mg/kg n'ont pas eu d'effets lors d'études sur la récupération.

Dans les échantillons d'eau salée, de saumure et d'effluents industriels ayant une teneur élevée en chlorures, il faut ajouter davantage de permanganate, car les chlorures sont transformés en chlore libre à l'étape d'oxydation. Comme cet élément absorbe aussi à 253,7 nm, on doit éliminer tout le chlore libre en ajoutant un excédent (25 mL) de sulfate d'hydroxylamine. Certaines matières organiques volatiles qui absorbent à cette longueur d'onde peuvent aussi causer des perturbations.

Contrôle de la qualité requis

Il faut préparer chaque jour une courbe d'étalonnage en se servant d'au moins un blanc d'étalonnage et trois étalons. Si plus de dix échantillons sont analysés pendant la journée, il faut vérifier la courbe d'étalonnage à tous les dix échantillons au moyen d'un étalon à teneur se situant dans le milieu de la plage de cette courbe. La valeur trouvée doit correspondre à 20 % près à la valeur réelle. Il faut inclure à chaque lot d'analyse au moins un ajout dosé de matrice et un double d'ajout dosé de matrice ainsi qu'un échantillon pour contrôle de laboratoire. Choisir dans chaque lot un échantillon typique et le diluer en série pour vérifier s'il y a des perturbations. La concentration de l'analyte doit être au moins 25 fois supérieure à la limite de détection estimative. Quand la concentration de tous les échantillons d'un lot est inférieure à 10 fois la limite de détection, mesurer les proportions d'ajout dose récupérées.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode peut s'appliquer à l'analyse de certains échantillons de sédiments, mais elle sert surtout pour les échantillons aqueux. Elle ressemble beaucoup à la méthode normalisée SM-3112B et la plage des données de CQ est plus vaste (tableau 36) que celle de la méthode suivante.

Analytes auxquels s'applique cette méthode

La méthode 7470A s'applique au dosage du mercure, un paramètre inorganique d'intérêt dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Tableau 36. Données de CQ relatives au mercure obtenues par la technique manuelle de la vapeur froide

Analyte	N° CAS	Concentration d'ajout dosé (µg/L)	Justesse (biais %)	Écart type (µg/L)
Mercure*	7439-97-6	0.21	66	0,276
		0.27	53	0,279
		0.51	32	0,541
		0.60	18	0,390
		3.4	0.34	1.49
		4.1	7.1	1.12
		8.8	0.4	3.69
		9.6	-5.2	3.57

* Analyte ciblé dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Cette méthode se base sur l'absorption par le mercure d'un rayonnement à longueur d'onde de 253,7 nm. Le mercure est réduit à son état élémentaire, puis entraîné à l'air en circuit fermé. Les vapeurs de mercure traversent une cellule placée sur le trajet optique d'un spectromètre d'absorption atomique. La limite de détection de cette méthode est généralement 0,0002 mg/L.

Titre

Mercure dans les déchets solides ou semi-solides (technique de la vapeur froide)
Méthode 7471A de l'EPA des É -U , révision 1, novembre 1990

Bibliographie

Test Methods for Evaluating Solid Waste (SW-846) EPA des É -U , 1983 Méthode 7471A, révision 1, novembre 1990 Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage du mercure total (organique et inorganique) dans les sols, les sédiments, les dépôts de fond et des matières analogues aux boues. Tous les échantillons doivent subir une dissolution appropriée avant d'être analysés. Si le mode de dissolution proposé ne suffit pas pour une matrice ou un échantillon particulier, la présente méthode ne peut s'y appliquer.

Préparation des échantillons

Peser trois portions de 0,2 g d'échantillon non préparé et les mettre au fond d'une bouteille à mesurer la demande biologique d'oxygène (DBO). Ajouter 5 mL d'eau de qualité réactif et 5 mL d'eau régale. Chauffer le mélange au bain-marie à 95 °C pendant 2 minutes. Refroidir et ajouter 50 mL d'eau de qualité réactif et 15 mL d'une solution de permanganate de potassium dans chaque bouteille à échantillon. Bien mélanger et chauffer au bain-marie à 95 °C pendant 30 minutes. Refroidir et ajouter 6 mL d'une solution de chlorure de sodium et de sulfate d'hydroxylamine pour réduire l'excédent de permanganate. Ajouter dans chaque bouteille à échantillon 55 mL d'eau de qualité réactif et 5 mL d'une solution de sulfate stanneux, et la relier immédiatement au dispositif d'entraînement à l'air.

Analyse instrumentale

Laisser l'échantillon reposer sans agitation manuelle, mais en faisant fonctionner en continu la pompe circulatrice. Au fur et à mesure que le mercure se volatilise, il est entraîné dans la cellule d'absorption et l'absorbance augmente. Lorsque la lecture se stabilise, ouvrir le robinet d'évitement et continuer d'aérer jusqu'à ce que l'absorbance reprenne sa valeur minimale. Fermer le robinet d'évitement, enlever le bouchon et le filtre en verre fritte de la bouteille à DBO et continuer d'aérer.

Instruments requis

Un spectromètre d'absorption atomique muni d'une lampe au mercure à cathode creuse ou à luminescence sans électrode. Il faut aussi un générateur de vapeur froide dans lequel les vapeurs de mercure sont entraînées dans une cellule d'absorption.

Perturbations

On ajoute du permanganate de potassium pour éliminer les perturbations que pourraient causer les sulfures. Une concentration de sulfure atteignant 20 mg/kg (sous forme de sulfure de sodium) ne perturbe pas la récupération du mercure inorganique ajouté à de l'eau de qualité réactive. On a aussi signalé des perturbations causées par le cuivre, mais des concentrations allant jusqu'à 10 mg/kg n'ont pas eu d'effets lors d'études sur la récupération.

Dans les échantillons d'eau salée, de saumure et d'effluents industriels ayant une teneur élevée en chlorures, il faut ajouter davantage de permanganate, car les chlorures sont transformés en chlore libre à l'étape d'oxydation. Comme cet élément absorbe aussi à 253,7 nm, on doit éliminer tout le chlore libre en ajoutant un excédent (25 mL) de sulfate d'hydroxylamine. Certaines matières organiques volatiles qui absorbent à cette longueur d'onde peuvent aussi causer des perturbations.

Contrôle de la qualité requis

Il faut préparer chaque jour une courbe d'étalonnage en se servant d'au moins un blanc d'étalonnage et trois étalons. Si plus de dix échantillons sont analysés pendant la journée, il faut vérifier la courbe d'étalonnage à tous les dix échantillons au moyen d'un étalon à teneur se situant dans le milieu de la plage de cette courbe. La valeur trouvée doit correspondre à 20 % près à la valeur réelle. Il faut inclure à chaque lot d'analyse au moins un ajout dose de matrice et un double d'ajout dosé de matrice ainsi qu'un échantillon pour contrôle de laboratoire. Choisir dans chaque lot un échantillon typique et le diluer en série pour vérifier s'il y a des perturbations. La concentration de l'analyte doit être au moins 25 fois supérieure à la limite de détection estimative. Quand la concentration de tous les échantillons d'un lot est inférieure à 10 fois la limite de détection, mesurer les proportions d'ajout dose récupérées.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode s'applique uniquement au dosage du mercure dans les sols et les sédiments. C'est la seule méthode résumée pour le dosage de cet élément dans des matrices solides.

Analytes auxquels s'applique cette méthode

La méthode 7471A s'applique au dosage du mercure, un paramètre inorganique d'intérêt dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés (voir tableau 37).

Tableau 37. Données de CQ relatives au mercure obtenues par la méthode 7471A de l'EPA des É.-U., révision 1

Analyte	N° CAS	Concentration d'ajout dosé (µg/g)	Récupéré (% de la valeur vraie)	Écart type (µg/g)
Mercure*	7439 97-6	0,30	97	0,02
		0,87	94	0,03

* Analyte cible dans le cadre du Programme national d assainissement des lieux contaminés

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Cette méthode se base sur l'absorption par le mercure d'un rayonnement à longueur d'onde de 253,7 nm. Le mercure est réduit à son état élémentaire, puis entraîné à l'air en circuit fermé. Les vapeurs de mercure traversent une cellule placée sur le trajet optique d'un spectromètre d'absorption atomique. La limite de détection de cette méthode est généralement 0,0002 mg/L.

Titre

Coefficient d'adsorption du sodium (SAR)

Bibliographie

Recommandations pour la qualité des eaux au Canada (1987) Groupe de travail sur la qualité des eaux du Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement Pages 4-6 à 4-7

Applicabilité de la méthode

Le coefficient d'absorption du sodium est le résultat d'un calcul plutôt qu'une méthode. La présence d'un excédent de sodium dans l'eau par rapport à la teneur en calcium et en magnésium ou par rapport à la teneur en sels solubles totaux peut altérer la structure d'un sol et réduire la vitesse de déplacement de l'eau dans le sol et l'aération de ce sol.

Calcul du SAR

Le coefficient d'absorption du sodium (SAR)* se calcule comme suit

$$SAR = \frac{Na^+}{\sqrt{\frac{Ca^{++} + Mg^{++}}{2}}}$$

où Na^+ est la concentration du sodium total en milliequivalents par litre,

Ca^{++} est la concentration du calcium total en milliequivalents par litre

Mg^{++} est la concentration du magnésium total en milliequivalents par litre

Ni le sodium, ni le calcium, ni le magnésium ne sont cibles dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés, mais il est quand même nécessaire de les doser pour pouvoir calculer le coefficient d'adsorption du sodium. On recommande de se servir des méthodes normalisées 3113B ou 3120B pour ces dosages, qui doivent être faits sur des solutions aqueuses extractibles des ions de ces métaux.

*Le SAR est cible dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Titre

Étain (absorption atomique par aspiration directe) Méthode 7870 de l'EPA des É -U ,
revision 0, septembre 1986

Bibliographie

"Test Methods for Evaluating Solid Waste (SW-846) " EPA des É -U , 1983 Méthode
7471A, révision 0, septembre 1986 Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage d'un grand nombre de métaux dans l'eau potable, les eaux de surface, les eaux salines, les déchets domestiques et industriels, ainsi que les eaux souterraines, les extraits obtenus par la méthode pour vérifier la toxicité, les sols, les boues, les sédiments et d'autres déchets solides qui doivent être digérés avant d'être analysés

Préparation des échantillons

Digestion des sols, des boues et des sédiments

Bien mélanger l'échantillon de façon à le rendre homogène Pour chaque digestion, peser à 0,01 g près une portion d'échantillon de 1,0 à 2,0 g et la transvider dans un bécher conique Ajouter 10 mL de HNO₃ dilué 1:1 dans l'eau Mélanger le coulis obtenu et recouvrir le bécher d'un verre de montre Chauffer l'échantillon à 95 °C et laisser au reflux pendant une période de 10 à 15 minutes, sans porter à ébullition Laisser l'échantillon refroidir, puis ajouter 5 mL de HNO₃ concentré, remettre le verre de montre en place et chauffer à reflux pendant 30 minutes Recommencer cette dernière étape pour s'assurer que l'oxydation est complète

Sans faire bouillir, en se servant d'un verre de montre rainuré et en laissant le fond du bécher recouvert, laisser la solution s'évaporer jusqu'à un volume de 5 mL Laisser l'échantillon refroidir Ajouter 2 mL d'eau "Type II" et 3 mL de H₂O₂ à 30 % Recouvrir le bécher d'un verre de montre et le remettre sur la plaque chauffante pour chauffer légèrement la solution et amorcer la réaction avec le peroxyde Faire attention à ce qu'une effervescence trop forte n'entraîne pas de pertes Chauffer jusqu'à ce que l'effervescence s'arrête Refroidir le bécher Continuer d'ajouter du H₂O₂ à 30 % en portions de 1 mL et de chauffer jusqu'à ce que l'effervescence soit minimale ou que l'aspect général de l'échantillon ne change plus Ne pas ajouter plus de 10 mL de H₂O₂ à 30 % au total

Ajouter 5 mL de HCl concentré et 10 mL d'eau "Type II" Recouvrir le bécher et le remettre sur la plaque chauffante et chauffer à reflux pendant encore 15 minutes, sans faire bouillir Refroidir, puis diluer à 100 mL avec de l'eau "Type II" On doit éliminer les matières particulaires du digestat par filtration, centrifugation ou par décantation de l'échantillon Filtrer la solution sur papier Whatman n° 41 et diluer à 100 mL avec de

l'eau "Type II" Centrifuger à 2000-3000 tr/min pendant 10 minutes pour clarifier le surnageant La teneur approximative des échantillons dilués est 5 % (v v) en HCl et 5 % (v v) en HNO₃ Les eaux potables exemptes de matières particulaires peuvent être analysées directement

Analyse instrumentale

Laisser la lampe se rechauffer pendant au moins 15 min à moins que le spectromètre ne fonctionne en double faisceau Durant cette période, aligner l'instrument, régler le monochromateur à la bonne longueur d'onde en choisissant la largeur de fente appropriée et régler le courant selon les recommandations du fabricant Allumer ensuite la flamme et régler le débit de carburant et d'oxydant Régler le débit du brûleur et du nébuliseur pour que l'absorption et la stabilité soient maximales Équilibrer le photomètre Doser une série d'étalons de l'élément visé Tracer une courbe d'étalonnage de la concentration des étalons en fonction de leur absorbance Avec un appareil à lecture directe, régler le correcteur de courbe pour que la concentration indiquée soit la bonne Aspirer l'échantillon et le doser par lecture directe ou au moyen de la courbe d'étalonnage Il faut analyser un mélange étalon chaque fois qu'est analysé un échantillon ou une série d'échantillons

Instruments requis

Un spectromètre d'absorption atomique monocanal ou bicanal, à faisceau simple ou double, muni d'un monochromateur à réseau à fentes réglables et à plage de longueur d'onde allant de 190 à 800 nm et d'un détecteur à photomultiplicateur, permettant le couplage avec un enregistreur à bande L'instrument doit aussi être muni d'une lampe au mercure à cathode creuse

Perturbations

Les perturbations les plus graves en spectrométrie d'absorption atomique sont habituellement dites de type "chimique" et elles sont dues au fait que les atomes faisant partie de molécules n'absorbent pas dans la flamme Ce phénomène peut survenir lorsque la flamme n'est pas assez chaude pour dissocier une molécule ou que les atomes dissociés s'oxydent immédiatement en un composé qui, lui, ne se dissocie pas à la température de la flamme

La présence de fortes teneurs en matières solides en solution dans l'échantillon peut causer des perturbations en engendrant une absorbance qui n'est pas d'origine atomique, mais qui est due plutôt à la diffusion de la lumière, par exemple En l'absence d'un correcteur de fond, il faut faire une vérification à une longueur d'onde qui n'est pas absorbée En fait, il est préférable d'extraire les échantillons ayant une forte teneur en matières solides Des perturbations dues à l'ionisation surviennent quand la température de la flamme est assez élevée pour provoquer l'arrachement d'un électron d'un atome neutre, engendrant ainsi un ion positif Les métaux n'ont pas tous la même stabilité dans le digestat L'étain, par exemple, doit être dosé le plus tôt possible

Des perturbations spectrales peuvent survenir quand une des longueurs d'onde absorbée par un des éléments présents chevauche avec la raie d'absorption de l'élément d'intérêt. Les résultats du dosage sont alors trop élevés, vu la contribution de l'élément perturbateur au pic d'absorption atomique. Il peut aussi y avoir des perturbations si l'énergie de résonance d'un autre élément dans une lampe à éléments multiples ou d'une impureté métallique dans une lampe à cathode se situe dans la bande passante déterminée par la fente et que cet autre métal soit présent dans l'échantillon. On peut parfois réduire ce type de perturbation en diminuant la largeur de la fente.

Contrôle de la qualité requis

Il faut préparer chaque jour une courbe d'étalonnage en se servant d'au moins un blanc d'étalonnage et trois étalons, et la vérifier au moyen d'un étalon à teneur se situant dans le milieu de la plage de cette courbe. Les contrôles effectués pendant la journée doivent correspondre à 20 % près à la courbe originale.

Lorsque 20 échantillons au moins sont analysés par jour, la courbe d'étalonnage doit être vérifiée à tous les dix échantillons au moyen d'un étalon à teneur se situant dans le milieu de la plage de cette courbe. Le résultat du contrôle doit correspondre à 20 % près à la valeur réelle. Il faut analyser au moins un double et un échantillon enrichi à tous les 20 échantillons ou à chaque type de matrice pour vérifier la précision de la méthode.

Comparaison avec d'autres méthodes

C'est la seule méthode qui s'applique aux sols et aux sédiments ainsi qu'aux eaux de surface. Les méthodes normalisées résumées ne s'appliquent qu'aux échantillons aqueux. L'utilisation de la SAA limite cette méthode à un seul élément, l'étain.

Analytes auxquels s'applique cette méthode

La méthode 7870 s'applique au dosage de l'étain*

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La limite de détection, la sensibilité et la plage optimale pour chaque métal varient selon la matrice et le modèle de spectromètre d'absorption atomique utilisé. On a obtenu une limite de détection de 0,8 mg/L et une sensibilité de 4 mg/L par aspiration directe. Dans le cas d'échantillons aqueux propres, cette limite peut être abaissée en agrandissant l'échelle de l'instrument et augmentée en choisissant une longueur d'onde moins absorbée ou en faisant pivoter la tête du brûleur. La limite de détection par aspiration directe peut, elle aussi, être étendue par concentration de l'échantillon et/ou extraction au solvant.

*Un analyte cible dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Titre

Cyanure total et cyanure susceptible de chloration (méthode par colorimétrie, UV automatisée) Méthode 9012 de l'EPA des E-U, révision 0, septembre 1986

Bibliographie

Test Methods for Evaluating Solid Waste (SW-846) EPA des E-U, 1983 Méthode 9012, révision 0, septembre 1986 Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique au dosage du cyanure inorganique (tant total que susceptible de chloration) dans les déchets ou lixiviats aqueux. Le cyanure susceptible de chloration comprend les cyanures libres et les cyanures complexes.

Préparation des échantillons

Prétraitement du cyanure susceptible de chloration

Le dosage du cyanure susceptible de chloration se fait sur deux portions d'échantillon. Ajouter goutte à goutte une solution d'hypochlorite de calcium à une portion de 500 mL, ou diluée à 500 mL, en agitant le mélange et en maintenant le pH entre 11 et 12 par l'addition d'hydroxyde de sodium. La réaction doit s'effectuer sous la hotte.

Avec un papier à l'iodure de potassium et à l'amidon, s'assurer de la présence de chlore résiduel dans la solution durant une heure, tout en l'agitant. Une coloration du papier en un bleu distinctif indique que la teneur en chlore est suffisante. Au besoin, ajouter d'autre solution d'hypochlorite.

Après une heure, ajouter de l'acide ascorbique en portions de 0,5 g jusqu'à ce que le papier à l'iodure de potassium et à l'amidon n'indique plus la présence de chlore résiduel. Ajouter ensuite une autre portion de 0,5 g d'acide ascorbique pour s'assurer de la présence d'un excédent d'agent réducteur.

Rechercher le cyanure total dans la portion chlorée et la portion non chlorée. La différence entre la teneur totale en cyanures des deux portions constitue le cyanure susceptible de chloration.

Distillation

Verser 500 mL d'échantillon ou une portion d'échantillon diluée à 500 mL dans un ballon à fond plat de 1 L et, au moyen d'une pipette, transvaser 50 mL d'hydroxyde de sodium dans le tube absorbant. Ajouter de l'eau de qualité réactif jusqu'à recouvrir la spirale. Relier le ballon à fond plat, le réfrigérant, l'absorbant et le piège. Régler le vide de façon qu'un léger courant d'air commence à pénétrer par l'entrée d'air dans le ballon à fond plat, à un rythme d'à peu près deux bulles à la seconde.

A l'aide d'un papier à l'acetate de plomb, vérifier si l'échantillon contient des sulfures. Le résultat est positif si une coloration noire apparaît sur le papier. Le cas échéant, une fois le débit d'air fixe, ajouter par l'entrée d'air 50 mL d'une solution de nitrate de bismuth à l'échantillon. Si on s'attend à ce que l'échantillon contienne des ions nitrate et/ou nitrite, ajouter 50 mL d'acide sulfamique après avoir réglé le débit d'air. Quelque soit le cas, mélanger pendant 3 minutes avant d'ajouter l'acide sulfurique.

Par le tube d'arrivée d'air, ajouter lentement 50 mL d'un mélange 1:1 d'eau et d'acide sulfurique. Rincer le tube à l'eau de qualité réactif et laisser les bulles d'air mélanger le contenu du ballon pendant 3 minutes. Verser 20 mL d'une solution de chlorure de magnésium dans l'entrée d'air et rincer à l'eau. Chauffer la solution à ébullition et laisser au reflux pendant 1 heure. Une fois le chauffage terminé, laisser l'air circuler pendant 15 minutes au moins. Après avoir refroidi le ballon à fond plat, le débrancher de l'absorbeur, puis fermer la source de vide. Vider la solution de l'absorbeur dans une fiole jaugée de 250 mL. Laver l'absorbeur à l'eau de qualité réactif et ajouter les eaux de lavage dans la fiole. Ajouter de l'eau de qualité réactif jusqu'au trait.

Analyse instrumentale

Dosage automatique par colorimétrie

Monter le collecteur dans une hotte ou un autre endroit bien ventilé. Laisser le colorimètre et l'enregistreur se rechauffer pendant 30 minutes. Établir la ligne de base en faisant circuler de l'eau de qualité réactif et tous les réactifs dans la conduite d'échantillonnage. Mettre les étalons voulus dans l'échantillonneur, dans l'ordre de concentration croissante, et remplir le reste de son plateau d'échantillons inconnus. Lorsque la ligne de base est stable, commencer le dosage.

Lors du dosage par colorimétrie, le cyanure se transforme en chlorure de cyanogène (CNCl) par réaction avec de la chloramine-T à un pH inférieur à 9, sans hydrolyser les cyanates. Une fois la réaction terminée, la coloration apparaît à l'addition d'un réactif composé de pyridine et d'acide barbiturique. La concentration de NaOH doit être la même dans les étalons, la solution d'entraînement et toute solution diluée préparée à partir de la solution d'entraînement originale pour obtenir une coloration d'intensité comparable.

Instruments requis

L'appareil à distiller à reflux consiste en un ballon à fond plat comportant une entrée d'air et une tubulure pour recevoir le réfrigérant. Pour absorber le gaz, on se sert d'un laveur de gaz de Fisher-Milligan. Un analyseur automatique en continu comprenant un échantillonneur, un collecteur avec digesteur UV, une pompe doseuse, un bain chauffant avec serpentins et colonne à distillation, un colorimètre muni d'une cellule de 15 mm pour dosage en continu et d'un filtre de 570 nm ainsi qu'un enregistreur.

Perturbations

Les sulfures nuisent au dosage par colorimétrie. Avant de les distiller, ajouter du nitrate de bismuth aux échantillons qui renferment du sulfure d'hydrogène, des sulfures métalliques ou d'autres composés pouvant libérer du sulfure d'hydrogène pendant la distillation.

Des résultats trop élevés peuvent être obtenus si l'échantillon renferme des ions nitrite et/ou nitrate. Durant la distillation, les nitrates et les nitrites donnent de l'acide nitreux, qui réagit avec certains composés organiques en formant des oximes. Ces composés se décomposent dans les conditions de l'essai en produisant du cyanure d'hydrogène. La possibilité de perturbation par les nitrates et les nitrites est éliminée par un traitement préalable à l'acide sulfamique.

Contrôle de la qualité requis

Analyser au moins un blanc par lot pour vérifier s'il y a contamination ou effet de mémorisation. A tous les 15 échantillons, vérifier l'étalonnage au moyen d'étalons de contrôle préparés séparément. Analyser un échantillon double enrichi aux 10 échantillons. Les échantillons doubles sont soumis à toutes les étapes de la préparation des échantillons. Il faut faire des ajouts doses à tous les échantillons qui comportent des perturbations de matrice.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode est essentiellement identique à la méthode 335.3 de l'EPA, elles peuvent être utilisées toutes deux et donnent des résultats comparables. Les matrices listées pour la méthode 335.3 de l'EPA sont les eaux potables, les eaux de surface et les déchets domestiques et industriels.

Analytes auxquels s'applique cette méthode

La méthode 9012A sert au dosage du cyanure total et du cyanure susceptible de chloration, qui comprend le cyanure libre. Le cyanure total et le cyanure libre sont deux variables d'intérêt dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés.

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La méthode permet de détecter le cyanure inorganique⁷ qui est présent sous forme de sels simples solubles ou de complexes. Elle sert au dosage du cyanure, tant total que susceptible de chloration (cyanure libre). Cette méthode n'a pas pour objet la détermination du danger posé par un déchet en fonction de sa réactivité.

On ne possède aucune donnée sur la précision ou la justesse de cette méthode.

Analyte cible par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Titre

Mesure électrométrique du pH Méthode 9040A de l'EPA des E-U , révision 1, novembre 1990

Bibliographie

Test Methods for Evaluating Solid Waste (SW-846) EPA des É -U , 1983 Méthode 9040A, revision 1, novembre 1990 Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique a la mesure du pH dans des dechets aqueux et des déchets à phases multiples où la phase aqueuse constitue au moins 20 % du volume total des déchets Pour que le pH soit mesuré, il faut que les déchets renferment une teneur minimum en eau

Préparation des échantillons

Aucune preparation specifique des echantillons n'est requise pour la mesure du pH des échantillons aqueux

Analyse instrumentale

Mettre l'échantillon dans un bécher en verre propre Le volume pr leve doit suffire à recouvrir l'élément sensible des électrodes en laissant une hauteur libre suffisante pour l'agitateur magnétique Bien rincer les électrodes et les essuyer leg rement avant de mesurer le pH des échantillons Immerger les electrodes dans le becher contenant l'échantillon ou dans le courant d'échantillon, en agitant lentement à un rythme constant pour assurer l'homog neite de la solution et la mise en suspension des solides Noter le pH de l'échantillon et sa temperature

Instruments requis

Un pH-mètre à électrode de verre avec electrode de référence

Perturbations

L'electrode de verre n'est habituellement pas sensible aux perturbations presentes en solution telles que coloration, turbidite, matières colloïdales, oxydants, réducteurs ou salinite elevee Les erreurs causees par le sodium a un pH > 10 peuvent être réduites par l'utilisation d'une electrode peu sensible a cet element La capacité des électrodes peut être réduite par la presence de couches de matières huileuses ou de matières particulaires

La temperature a des effets sur la mesure du pH qui ont deux origines premièrement, la variation de la puissance de l'électrode en fonction de la temperature, qui est éliminée dans certains instruments par un correcteur, deuxièmement, la variation du pH en fonction de transformations qui se produisent dans l'echantillon à la suite d'un changement de temperature Cet effet est d  à l'échantillon et il ne peut être éliminé

Contrôle de la qualité requis

Aucune méthode particulière de contrôle de la qualité n'est listée pour cette méthode
Les électrodes doivent cependant être bien rincées entre les échantillons

Comparaison avec d'autres méthodes

La justesse de cette méthode est supérieure à celle des méthodes colorimétriques
Bien que les instruments soient plus coûteux que le matériel utilisé en colorimétrie, leur prix est quand même modéré. En outre, il est possible de mesurer avec justesse le pH de beaucoup d'échantillons à peu de frais et en peu de temps

Analytes auxquels s'applique cette méthode

La méthode 9040A sert à la détermination du pH

Tableau 38. Précision et justesse en fonction du pH

pH	Écart type de pH	Justesse (biais %)	Justesse (biais pH)
3,5	0,10	-0,29	0,01
3,5	0,11	-0,00	
7,1	0,20	+1,01	0,07
7,2	0,18	-0,03	-0,002
8,0	0,13	-0,12	0,01
8,0	0,12	+0,16	+0,01

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

Le pH de l'échantillon est mesuré par électrométrie au moyen soit d'une électrode de verre avec une électrode de référence, soit d'une électrode combinée. L'instrument de mesure est étalonné au moyen d'une série de solutions étalons de pH connu. La corrosivité des bases et des acides concentrés ne peut être mesurée par cette méthode.

Paramètre général d'intérêt dans le cadre du Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Titre

Conductance spécifique Méthode 9050A de l'EPA des É -U , révision 1, novembre 1990

Bibliographie

Test Methods for Evaluating Solid Waste (SW-846) EPA des É -U , 1983 Méthode 9040, révision 1, novembre 1990 Office of Solid Wastes, Washington, D C

Applicabilité de la méthode

Cette méthode s'applique à la mesure de la conductance spécifique d'eaux potables, d'eaux souterraines, d'eaux de surface, d'eaux salines et de déchets domestiques et industriels Elle ne s'applique pas aux échantillons solides ni aux échantillons organiques

Préparation des échantillons

Aucune préparation spécifique des échantillons n'est requise pour la mesure de la conductance spécifique des échantillons aqueux

Analyse instrumentale

Pour déterminer la constante de la cellule de conductivité, la rincer avec au moins trois portions d'une solution de chlorure de sodium 0.01 N Régler la température d'une quatrième portion à $25,0 \pm 0,1$ °C Mesurer la résistance de cette portion et noter la température Calculer la constante de la cellule (C) à l'aide de l'équation suivante

$$C = (0,001\ 413) (R_{KCl}) (1 + 0,0191) (t - 25)$$

où

R_{KCl} = résistance mesurée en ohms,
 t = température observée en °C

Rincer la cellule avec au moins une portion d'échantillon Régler la température d'une dernière portion à $25,0 \pm 0,01$ °C Mesurer la résistance ou la conductivité des échantillons et noter la température Consigner toutes les conductivités corrigées à 25,0 °C Quand la résistance de l'échantillon est mesurée, calculer la conductivité à 25 °C à l'aide de l'équation suivante

$$K = \frac{(1\ 000\ 000) (C)}{R_m (1 + 0,0191) (t - 25)}$$

où

K = conductivité en $\mu\text{mho/cm}$,
C = constante de la cellule en cm-L,
 R_m = résistance de l'échantillon mesurée en ohms,
t = température des mesures

Quand la conductivité de l'échantillon est mesurée, la conductivité à 25 °C est

$$K = \frac{K_m (1\,000\,000) (C)}{(1 + 0,0191) (t - 25)}$$

où

k_m = conductivité mesurée en μmho ,

Si la conductivité est lue en $\mu\text{mho/cm}$, éliminer le facteur 1,000,000 dans l'équation

Instruments requis

Un conductimètre autonome constitue d'une source de courant alternatif, d'un pont de Wheatstone, d'un indicateur de zéro et d'une cellule, à électrode de platine ou non, pour mesure de la conductivité

Perturbations

Les électrodes de platine peuvent se dégrader, entraînant ainsi des résultats incohérents. Lorsque cela se produit, l'électrode doit être platinée de nouveau. Les parois de la cellule à conductivité peuvent devenir recouvertes d'huile et d'autres matières. Il est essentiel de rincer la cellule entre les échantillons.

Contrôle de la qualité requis

Pour vérifier l'étalonnage, analyser avec chaque lot d'échantillons un étalon de contrôle préparé séparément. Analyser aussi un échantillon en double à tous les 10 échantillons.

Comparaison avec d'autres méthodes

Cette méthode n'a été comparée à aucune autre. C'est la méthode utilisée habituellement pour les échantillons aqueux.

Analytes auxquels s'applique cette méthode

La méthode 9050A sert à mesurer la conductivité.

Analyte cible par le Programme national d'assainissement des lieux contaminés

Tableau 39. Conductivité en fonction de la précision et de la justesse

Conductivité ($\mu\text{mho/cm}$)	Nombre de résultats	Écart type relatif (%)	Erreur relative (%)
147,0	117	8,6	9,4
303,0	120	7,8	1,9
228,0	120	8,4	3,0

Les données du tableau 39 sont le résultat de l'analyse de trois échantillons synthétiques

Commentaires sur l'utilisation de la méthode

La conductivité d'un échantillon est mesurée au moyen d'un conductimètre autonome. Lorsqu'on peut le faire, les échantillons sont analysés à 25 °C. Lorsque la température d'analyse est différente, il faut faire des corrections en fonction de la température. Dans bien des instruments, la valeur lue est corrigée automatiquement.

Annexe

Méthodes d'analyse inédites

Méthodes d'analyse inédites

La présente annexe contient une liste de méthodes inédites utilisées par divers laboratoires fédéraux, provinciaux et commerciaux

Environnement Canada, Conservation et Protection
1991 Chlorinated Phenols Gas Chromatographic - Diazomethane Derivative Laboratoires de la région du Pacifique et du Yukon

Environnement Canada, Conservation et Protection
1990 Substituted Phenols Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Laboratoires de la région du Pacifique et du Yukon

Environnement Canada, Conservation et Protection
1990 Polychlorinated Biphenyls Gas Chromatographic Laboratoires de la région du Pacifique et du Yukon

Environnement Canada, Conservation et Protection
1988 Fluoride Specific Ion Electrode - Combined Laboratoires de la région du Pacifique et du Yukon

Environnement Canada, Conservation et Protection
1990 Metals in Sediment Laboratoires de la région du Pacifique et du Yukon

Environnement Canada, Conservation et Protection
1984 Cyanide Tetracyanonickelate (II) - UV - Colorimetric Laboratoires de la région du Pacifique et du Yukon

Environnement Canada, Conservation et Protection
1988 pH Version 1.1 Laboratoires de la région du Pacifique et du Yukon

Environnement Canada, Conservation et Protection
1990 Conductivity Version 2.0 Laboratoires de la région du Pacifique et du Yukon

Environnement Canada, Conservation et Protection
1987 Mercury in Water Version 2.0 Laboratoires du Pacifique et du Yukon

Environnement Canada, Conservation et Protection
1990 Metals in Water Laboratoires de la région du Pacifique et du Yukon

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Organophosphorus Pesticides (OP) in Drinking Water by GC-AFID Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Organochlorine Pesticides (OC) and Polychlorinated Biphenyls (PCB) in Water by GC-ECD/MSD Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1990 The Determination of Polychlorinated Biphenyls (PCB), Organochlorines (OC), and Chlorobenzenes (CB) in Soils and Sediments by GLC-ECD Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of CDD and CDF in Ground Water and Aqueous Effluents by GC-MS Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of CDD and CDF in Drinking Water by GC-MS Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of 2,3,7,8-TCDD in Groundwater and Aqueous Effluents by GC-MS Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of PCDD and PCDF in Drinking Water, Effluents, Incineration Fly Ash, Biological Samples, Soil and Sediments by HRGC-HRMS Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Purgeable Organic Compounds in Potable and Surface Waters by GC-FID and ECD Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1990 The Determination of Volatile Organohalides and Hydrocarbons in Sediments, Sludges and Kiln Dust by Headspace Capillary GC Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Polynuclear Aromatic Hydrocarbons in Surface Water, Drinking Water and Ground Water by HPLC Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1990 The Determination of Chlorophenols (CP) and Phenoxyacid Herbicides (PA) in Soils and Sediments by GC-ECD Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1990 The Determination of Chlorophenols and Phenoxyacid Herbicides in Water by Using Solid Phase Extraction and GC-ECD Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Extractable Organics in Water, Aqueous Effluent, Sediment and Soil by GC/MS Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Conductivity, pH, and Alkalinity in Water and Effluents Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Conductivity in Soils and Sediments by Conductance Meter Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of pH in Soil and Sediment by Potentiometry Ontario Ministry of Environment

Wastewater Technology Centre 1990 The Determination of Free Cyanide in Aqueous Samples by Colourimetry Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1990 The Determination of Total Cyanide in Solid Samples by Colourimetry Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1990 The Determination of Free Cyanide in Solid Samples by Colourimetry Ministère de l'Environnement de

l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1990 The Determination of Total Cyanide in Aqueous Samples by Colourimetry Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Trace Metals in Potable Waters by ICP-MS Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Mercury in Water by AAS Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1988 The Determination of Hexavalent Chromium in Waters, Landfill Leachates and Effluents by Colourimetry Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1988 The Determination of Arsenic, Selenium and Antimony in Water by HYD-FAAS Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1988 The Determination of Boron in Water by ICP-OES Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Trace Metals in Surface Waters by ICP AES Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Silver in Water by AAS Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Fluoride in Water, Leachates, Effluents by Colourimetry Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Heavy Metals in Soils by AAS Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1991 The Determination of Trace Metals in Soil by Sequential ICP-AES Ministère de l'Environnement de l'Ontario

Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Fluoride in Soil, Sediments and Mossbag Samples by Ion Selective Electrode (I S E) Ministère de l'Environnement de l'Ontario

- Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Trace Metals in Soil by ICP-AES
Ministere de l'Environnement de l'Ontario
- Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Mercury in Soils, Sediments and Vegetation by AAS
Ministere de l'Environnement de l'Ontario
- Wastewater Technology Centre 1990 The Determination of Arsenic, Selenium and Antimony in Vegetation, Soils and Sediments by HYD-FAS
Ministere de l'Environnement de l'Ontario
- Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Heavy Metals in Sediments by AAS
Ministere de l'Environnement de l'Ontario
- Wastewater Technology Centre 1989 The Determination of Trace Metals in Sediments by ICP-AES
Ministere de l'Environnement de l'Ontario
- Ministère de l'Environnement du Québec 1989
Eaux - Détermination des biphenyles polychlores, Extraction avec de l'hexane et purification avec florasil, Dosage par chromatographie en phase gazeuse
- Ministere de l'Environnement du Québec 1988
Eaux - Détermination des cyanures totaux, Methode colorimetrique automatisee avec la pyridine et l'acide barbiturique
- Ministere de l'Environnement du Québec 1989
Eaux - Détermination du diquat et du paraquat, Extraction et purification avec C-18, dosage par chromatographie en phase liquide
- Ministère de l'Environnement du Québec 1987
Eaux - Détermination des fluorures, Méthode colorimetrique automatisee à l'alizarine
- Ministère de l'Environnement du Québec 1990
Eaux - Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques, Extraction et purification avec C-18 et Si, Dosage par chromatographie en phase liquide
- Ministere de l'Environnement du Québec 1989
Eaux - Détermination des pesticides de type carbamates, Dosage par chromatographie en phase liquide avec dérivation post-colonne
- Ministere de l'Environnement du Québec 1989
Eaux - Détermination des pesticides de type carbamates, Extraction et purification avec C-18, Dosage par chromatographie en phase liquide avec dérivation post-colonne
- Ministere de l'Environnement du Québec 1989
Eaux - Détermination de pesticides de type organochlorés, Extraction avec de l'hexane et purification avec fluorasil
- Ministère de l'Environnement du Québec 1989
Eaux - Détermination des pesticides suivants diethyl-atrazine, diethyl-simazine, atrazine, simazine, fonofos, dimethoate et carbofurane, Extraction avec C-18, Dosage par chromatographie en phase gazeuse
- Ministere de l'Environnement du Québec 1989
Eaux - Détermination des pesticides suivants Azinophos-methyle, carbaryl, carbofurane, chlorothalonil, chlorpyrifos, chloroxuron, cyanazine, diazinon, fénithrothion, linuron, malathion, méthylparathion, metribuzine, parathion, phosalone, phosmet et tebuthiuron, Extraction liquide-solide, Dosage par chromatographie en phase gazeuse
- Ministere de l'Environnement du Québec 1987
Eaux - Détermination du pH Methode électrométrique
- Ministere de l'Environnement du Québec 1987
Eaux - Détermination du pH, Methode electrometrique automatisee
- Ministere de l'Environnement du Québec 1988
Eaux - Détermination des cyanures disponibles, Methode colorimetrique automatisee avec la pyridine et l'acide barbiturique, Distillation manuelle
- Ministere de l'Environnement du Québec 1988
Eaux - Détermination des cyanures totaux, Methode colorimetrique automatisee avec la pyridine et l'acide barbiturique, Distillation manuelle
- Ministere de l'Environnement du Québec 1990
Eaux - Détermination des fluorures, Methode electrometrique
- Ministere de l'Environnement du Québec 1990
Eaux - Détermination de l'arsenic, Methode automatisee par spectrophotometrie d'absorption atomique
- Ministere de l'Environnement du Québec 1989
Eaux - Détermination du mercure, Methode par spectrophotometrie d'absorption atomique, Génération de vapeur

Ministère de l'Environnement du Québec 1989
Eaux - Détermination des métaux extractibles,
Méthode par spectrophotométrie d'émission au plasma
d'argon

Ministère de l'Environnement du Québec 1990
Eaux - Détermination du sélénium, Méthode
automatisée par spectrophotométrie d'absorption
atomique, Après digestion et génération d'hydrures

Ministère de l'Environnement du Québec 1990
Eaux - Détermination des hydrocarbures aromatiques
polycycliques, Extraction et purification avec C-18 et
Si, Dosage par chromatographie en phase liquide

Ministère de l'Environnement du Québec 1989
Eaux - Détermination des pesticides de type
carbamates, Extraction et purification avec C-18,
Dosage par chromatographie en phase liquide avec
dérivation post-colonne

Ministère de l'Environnement du Québec 1989
Sédiments - Détermination des biphényles
polychlorés, Extraction liquide-solide et purification
avec C-18, Si, Cu, Dosage par chromatographie en
phase gazeuse

Ministère de l'Environnement du Québec 1990
Sédiments - Détermination des hydrocarbures
aromatiques polycycliques, Extraction et purification
avec C-18 et Si, Dosage par chromatographie en
phase liquide

Ministère de l'Environnement du Québec 1990 Sols
- Détermination de l'arsenic, Méthode automatisée
par spectrophotométrie d'absorption atomique

Ministère de l'Environnement du Québec 1989 Sols
- Détermination des biphényles polychlorés,
Extraction avec de l'hexane et purification avec florisol,
Dosage par chromatographie en phase gazeuse

Ministère de l'Environnement du Québec 1989 Sols
- Détermination des biphényles polychlorés,
Extraction liquide-solide et purification avec C-18, Si,
Cu, Dosage par chromatographie en phase gazeuse

Ministère de l'Environnement du Québec 1990 Sols
- Détermination des hydrocarbures aromatiques
polycycliques, Extraction et purification avec C-18 et
Si, Dosage par chromatographie en phase liquide

Ministère de l'Environnement du Québec 1990 Sols
- Détermination des métaux, Méthode par spectro-
métrie d'émission au plasma d'argon Méthode 1 2

Ministère de l'Environnement du Québec 1990 Sols
- Détermination des métaux, Méthode par spectro-
métrie d'émission au plasma d'argon, Méthode 1 3

Ministère de l'Environnement du Québec 1989 Sols
- Détermination des pesticides de type organochlores,
Extraction avec de l'hexane et purification avec florisol,
Dosage par chromatographie en phase gazeuse

Ministère de l'Environnement du Québec 1990 Sols
- Détermination du sélénium, Méthode automatisée
par spectrophotométrie d'absorption atomique

Ministère de l'Environnement du Québec 1990
Guide, Méthodes de conservation et d'analyse des
échantillons d'eau et de sol, Direction des laboratoires

Novak, N 1990 Optimization of Organic
Contaminant and Toxicity Testing Analytical
Procedures for Estimating the Characteristics and
Environmental Significance of Natural Gas Processing
Plant Waste Sludges Canadian Petroleum
Association

Environnement Canada 1992 Gas Plant Sludge
Characterization Study Summary and Presentation of
Characterization Protocol Canadian Petroleum
Association

Monenco Consultants 1985 Information Review and
Development of a Methodology for Determining the
Characteristics and Environmental Significance of
Natural Gas Processing Plant Waste Sludges
Conservation et Protection Environnement Canada
Ottawa, Ontario

Enviro-Test 1992 Analysis of Volatile Organics for
Low Detection Limits of Landfill Prohibition by
Headspace Using GC/MSD in Scan Mode Edmonton,
Alberta

Enviro-Test 1992 Analyses of Volatile Organics for
Landfill Prohibition by Headspace Using GC/MSD in
Scan Mode Edmonton, Alberta