

Méthode d'analyse

MA. 402 - Barboteur
2024-07-03 (révision 2)

Détermination des composés organiques semi-volatils présents dans les barboteurs : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse avec échantillonneur de type Headspace

Coordination et rédaction

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

Renseignements

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

Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/renseignements.asp

Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2025
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN 978-2-555-00152-7 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.
© Gouvernement du Québec – 2025

Table des matières

1.	Domaine d'application	1
2.	Principe et théorie	1
3.	Interférences	1
4.	Conservation	2
5.	Matériel et appareillage	2
6.	Réactifs et étalons	2
7.	Protocole d'analyse	4
	7.1 Préparation du matériel	4
	7.2. Préparation des étalons et des échantillons	5
	7.3 Dosage	6
8.	Calcul et expression des résultats	10
9.	Critères d'acceptabilité	11
10.	Bibliographie	12

1. Domaine d'application

L'objectif de cette méthode est de quantifier un groupe de composés organiques pouvant être présents dans les émissions des sites de production, de transformation et de séchage de produits du bois. Les composés organiques sont captés dans des barboteurs remplis d'eau. L'analyse de l'eau provenant des barboteurs est ensuite effectuée.

Cette méthode est divisée en deux volets **analytiques**. Le premier volet permet l'identification et la quantification de **7** composés organiques. Le deuxième volet permet l'identification et la quantification de **3** composés organiques.

Le domaine d'étalonnage utilisé pour le dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS) pour le premier volet se situe entre 0,1 et 25 µg/ml. Celui pour le deuxième volet se situe entre 10 et 1000 ng/ml pour le formaldéhyde **et l'acétaldéhyde**, puis entre 10 et 500 ng/ml pour l'acroléine.

Le domaine d'application, exprimé en mg/l pour les liquides aqueux, varie en fonction des quantités extraites et des dilutions effectuées sur les échantillons analysés.

2. Principe et théorie

Dans le premier volet, du chlorure de sodium est ajouté aux échantillons aqueux, qui sont ensuite chauffés et agités **dans le module d'échantillonnage de l'espace de tête (module Headspace)**.

Dans le deuxième volet, les composés contenus dans l'échantillon sont dérivés sous forme de pentafluorobenzoyloxime (PFBO) à l'aide du pentafluorobenzylhydroxylamine (PFBHA). Du chlorure de sodium (NaCl) est aussi ajouté aux échantillons, qui sont **aussi** chauffés et agités **dans le module Headspace**.

Les composés **dérivés et non dérivés se partitionnent entre la phase aqueuse et gazeuse de l'échantillon. L'injection d'un aliquot de l'espace de tête est ensuite effectuée et** ensuite analysés par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS), en utilisant un injecteur de type Headspace fonctionnant dans le mode d'acquisition d'ions sélectifs (SIM).

La concentration des composés est déterminée par comparaison des surfaces chromatographiques obtenues à un temps de rétention donné entre l'échantillon et chacune des solutions d'étalonnage des composés, tout en tenant compte des surfaces obtenues pour les étalons volumétriques.

3. Interférences

Les interférences peuvent être causées par des contaminants contenus **dans la matrice de l'échantillon**, dans les réactifs et la verrerie, mais aussi dans l'environnement où les manipulations sont effectuées. Tous les réactifs doivent être régulièrement vérifiés par l'analyse de blancs de méthode.

Les interférences dues à une contamination peuvent survenir lorsqu'un échantillon qui contient une faible concentration est dosé immédiatement après un échantillon dont la concentration des composés est plus élevée.

4. Conservation

Les échantillons doivent être conservés selon les recommandations décrites (en fonction de la matrice et du règlement) dans la section *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale* du CEAEQ.

Les matières liquides aqueuses sont conservées à 4 °C pour une période de 14 jours.

5. Matériel et appareillage

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS) muni d'un injecteur de type Headspace
- 5.2. Colonne DB-WAX, 30 m x 250 µm x 0,5 µm (Agilent, 122-7033)
- 5.3. Insert (*liner*) (Agilent, 18740-80200, direct, 1,5 mm id, pour échantillons gazeux, Headspace, système « Purge & Trap »)
- 5.4. Vial Headspace (HS) à goulot fileté 20 ml (Agilent 5188-2753)
- 5.5. Vial Headspace (HS) à goulot fileté 20 ml **ambré** (Agilent 5188-6537)
- 5.6. Bouchon Headspace, 18 mm, magnétique, PTFE-silicone (Agilent 5188-2759)

6. Réactifs et étalons

Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide ou d'une qualité équivalente. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée est filtrée sur une membrane de 5 µm, traitée sur charbon activé et déminéralisée.

- 6.1. Eau déminéralisée
- 6.2. Chlorure de sodium, grade ACS
- 6.3. Solution **commerciale** Custom NCASI standard, 2000 µg/ml (Accustandard, S-6141)

Solutions intermédiaires - Volet 1

- 6.4. Solution intermédiaire NCASI à 100 µg/ml

Dans un vial de 4 ml, ajouter 2850 µl d'eau et 150 µl de la solution commerciale Custom NCASI standard à 2000 µg/ml. Agiter.

Durée de conservation : 1 semaine à 4 °C

6.5 Solution intermédiaire NCASI à 10 µg/ml

Dans un vial de 4 ml, ajouter 2700 µl d'eau et 300 µl de la solution intermédiaire NCASI à 100 µg/ml. Agiter.

Durée de conservation : 1 semaine à 4 °C

6.6 Solution d'étalons volumétriques à 1000 µg/ml

Dans un ballon volumétrique de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, peser exactement environ 100 mg de chacun des composés ci-dessous. Dissoudre et compléter avec l'eau. Agiter.

Composés	N° CAS
Acétaldéhyde- ¹³ C ₂ (SI-1)	1632-90-0
Acétone-d ₆ (SI-2)	666-52-4
1-propanol- ¹³ C ₁ (SI-3)	84615-47-4
Phénol-d ₅ (SI-4)	4165-62-2

Durée de conservation : Illimitée à 4 °C

Solutions intermédiaires - Volet 2

Note 1 : Une nouvelle ampoule de la solution commerciale d'acroléine doit être ouverte à chaque jour d'utilisation.

Note 2 : L'acroléine et/ou l'acétaldéhyde sont ajoutés aux solutions d'étalonnage seulement si la mesure de ces analytes est demandée par le client.

Note 3 : L'utilisation de vials ambrés est requise lorsque l'acroléine est analysé puisque ce composé est sensible à la lumière.

6.7 Solution mère de formaldéhyde à 10 000 µg/ml

Dans un ballon volumétrique de 10 ml contenant environ 5 ml d'eau, ajouter 250 µl d'une solution commerciale de formaldéhyde 37 % dans l'eau (n° CAS : 50-00-0). Compléter avec l'eau. Agiter.

Durée de conservation : 7 mois à 4 °C

6.8 Solution intermédiaire de formaldéhyde à 1000 µg/ml

Dans un ballon volumétrique de 10 ml contenant environ 5 ml d'eau, ajouter 1000 µl de la solution mère de formaldéhyde à 10 000 µg/ml. Compléter avec l'eau. Agiter.

Durée de conservation : 7 mois à 4 °C

6.9 Solution intermédiaire de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acroléine à 100 µg/ml

Dans un vial de 4 ml, ajouter 2370 µl d'eau, 300 µl de la solution intermédiaire de formaldéhyde à 1000 µg/ml, 300 µl de la solution commerciale d'acétaldéhyde à 1000 µg/ml (n° CAS : 75-07-0) et 30 µl de la solution commerciale d'acroléine à 10 000 µg/ml (n° CAS : 107-02-8). Agiter.

Durée de conservation : 1 semaine à 4 °C

6.10 Solution intermédiaire de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acroléine à 10 µg/ml

Dans un vial de 4 ml, ajouter 2700 µl d'eau et 300 µl de la solution intermédiaire de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acroléine à 100 µg/ml. Agiter.

Durée de conservation : 1 semaine à 4 °C

6.11 Solution intermédiaire de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acroléine à 1 µg/ml

Dans un vial de 4 ml, ajouter 2700 µl d'eau et 300 µl de la solution intermédiaire de formaldéhyde, d'acétaldéhyde et d'acroléine à 10 µg/ml. Agiter.

Durée de conservation : 1 semaine à 4 °C

6.12 Solution de dérivation de pentafluorobenzylhydroxylamine (PFBHA) à 800 µg/ml

Dans un ballon volumétrique de 250 ml contenant environ 50 ml d'eau, peser exactement environ 200 mg de PFBHA (n° CAS : 57981-02-9). Dissoudre et compléter avec l'eau. Agiter.

Durée de conservation : Illimitée à 4 °C

6.13 Solution mère d'étalon volumétrique de cyclohexanone à 1000 µg/ml

Dans un ballon volumétrique de 100 ml contenant environ 50 ml d'eau, peser exactement environ 100 mg de cyclohexanone (n° CAS : 108-94-1). Compléter avec l'eau. Agiter.

Durée de conservation : Illimitée à 4 °C

6.14 Solution de travail d'étalon volumétrique de cyclohexanone à 100 µg/ml

Dans un ballon volumétrique de 50 ml contenant environ 25 ml d'eau, ajouter 5 ml de la solution mère d'étalon volumétrique de cyclohexanone à 1000 µg/ml. Compléter avec l'eau. Agiter.

Durée de conservation : Illimitée à 4 °C

7. Protocole d'analyse

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie, DR-12-SCA-01*, sont suivies pour s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1 Préparation du matériel

Dans le but d'éviter toute contamination provenant de l'air ambiant (solvants), tout le matériel nécessaire doit être préparé avant de commencer les manipulations afin de minimiser le temps d'exposition.

Si possible, effectuer les manipulations sous une hotte dans un local où il y a peu de manipulation de solvants.

La verrerie utilisée doit être préalablement rincée avec de l'eau déminéralisée.

7.2. Préparation des étalons et des échantillons

7.2.1 Courbe d'étalonnage et échantillon – Volet 1

Préparation des vials pour la courbe d'étalonnage :

- Se référer au tableau suivant tout en respectant l'ordre des ajouts. Sceller le vial rapidement par la suite.

Concentration ($\mu\text{g/ml}$)	Volume d'eau déméralisée (μl) Ajout 1	Solution intermédiaire NCASI utilisée ($\mu\text{g/ml}$)	Volume de solution intermédiaire NCASI (μl) Ajout 2	Volume de STDI 1000 $\mu\text{g}/$ ml (μl) Ajout 3	NaCl (g) Ajout 4	Volume total (ml)
0,1	4925	10	50	25	2	5
0,4	4775	10	200	25	2	5
1	4925	100	50	25	2	5
4	4775	100	200	25	2	5
10	4950	2000	25	25	2	5
25	4910	2000	62,5	25	2	5

Préparation des échantillons et du blanc :

- Dans un vial HS de 20 ml, ajouter 5 ml d'échantillon. Pour le blanc, ajouter 5 ml d'eau **déméralisée**.
- Ajouter **25** μl de la solution d'étalon interne à 1000 $\mu\text{g/ml}$.
- Ajouter 2 g de NaCl.
- Sceller le vial.
- Effectuer le dosage selon les instructions de la section 7.3.

7.2.2. Courbe d'étalonnage et échantillon – Volet 2

Préparation des vials de la courbe d'étalonnage :

- Se référer au tableau suivant tout en respectant l'ordre des ajouts. Sceller le vial rapidement par la suite.

Conc. (ng/ml)	Volume d'eau déméralisée (μ l) Ajout 1	Solution intermédiaire utilisée (μ g/ml)	Volume de solution intermédiaire (μ l) Ajout 2	Volume de STDI de cyclohexanone 100 μ g/ml (μ l) Ajout 3	Volume de PFBHA 800 μ g/ml (ml) Ajout 4	NaCl (g) Ajout 5	Volume total (ml)
10	4910	1	60	30	1	1	6
25	4820	1	150	30	1	1	6
50	4940	10	30	30	1	1	6
100	4910	10	60	30	1	1	6
250	4820	10	150	30	1	1	6
500	4940	100	30	30	1	1	6
750	4925	100	45	30	1	1	6
1000	4910	100	60	30	1	1	6

Préparation des échantillons et du blanc :

- Dans un vial HS de 20 ml, ajouter 5 ml d'échantillon. Pour le blanc, ajouter 5 ml d'eau.
- Ajouter 30 μ l de l'étalon volumétrique de cyclohexanone à 100 μ g/ml.
- Ajouter 1 ml de la solution de dérivation de PFBHA à 800 μ g/ml.
- Ajouter 1 g de NaCl.
- Sceller le vial.
- Effectuer le dosage selon les instructions de la section 7.3.

7.3 Dosage

7.3.1. Conditions instrumentales – Volet 1

Condition du chromatographe :

Mode d'injection	Avec division (<i>Split</i>)
Rapport de division (<i>split ratio</i>)	5:1
Température de l'injecteur	250 °C
Pression	8,9 psi
Colonne	DB-WAX d'une longueur de 30 m x 0,25 mm Di avec une phase stationnaire de 0,5 µm
Débit	Constant à 1,2 ml/min
Programmation de température	35 °C pendant 4 minutes 1 ^{er} palier de programmation : Taux : 10 °C/min Final : 70 °C pendant 0 minute 2 ^e palier de programmation : Taux : 75 °C/min Final : 250 °C pendant 5 minutes

Condition de l'injecteur Headspace :

Volume d'injection	0,5 ml
Temps d'incubation	10 minutes
Température d'incubation	95 °C
Température de la seringue	120 °C

Condition du spectromètre de masse :

Mode d'ionisation	Impact électronique
Type de source	<i>Extractor ion source</i>
Mode d'acquisition	Ions sélectifs (SIM)
Température de la ligne de transfert	250 °C
Température de la source	230 °C
Température du Quad	150 °C

Tableau récapitulatif des conditions d'analyse utilisées (acquisition des masses) :

Nom du composé	Standard interne associé	Ions de quantification	Ions de qualification	Temps de rétention approximatif (minutes)
Propanal	SI-1	58,1	29,1	2,932
Acétone	SI-2	58,1	43,0	3,296
Méthyl éthyl cétone (butanone)	SI-2	72,1	43,0	5,058
Méthanol	SI-3	31,1	32,1	5,125
Ethanol	SI-3	45,0	31,1	6,048
4-méthyl-2-pentanone (méthylisobutylcétone)	SI-2	100,1	58,1	7,489
Phénol	SI-4	94,0	95,0	12,105
Acétaldehyde- ¹³ C ₂ (SI-1)	s.o.	46,0	45,0	2,101
Acétone-d ₆ (SI-2)	s.o.	64,1	46,0	3,226
1-propanol- ¹³ C ₁ (SI-3)	s.o.	60,0	32,1	8,043
Phénol-d ₅ (SI-4)	s.o.	99,1	98,1	12,099

7.3.2. Conditions instrumentales – Volet 2

Condition du chromatographe :

Mode d'injection	Avec division (<i>Split</i>)
Rapport de division (<i>split ratio</i>)	50:1
Température de l'injecteur	250 °C
Pression	12,4 psi
Colonne	DB-WAX d'une longueur de 30 m x 0,25 mm Di avec une phase stationnaire de 0,5 µm
Débit	Constant à 1,2 ml/min
Programmation de température	90 °C pendant 1 minute 1 ^{er} palier de programmation : Taux : 15 °C/min Final : 200 °C pendant 0 minute 2 ^e palier de programmation : Taux : 50 °C/min Final : 240 °C pendant 5 minutes

Condition de l'injecteur Headspace :

Volume d'injection	0,5 ml
Temps d'incubation	10 minutes
Température d'incubation	65 °C
Température de la seringue	120 °C

Condition du spectromètre de masse :

Mode d'ionisation	Impact électronique
Type de source	<i>Extractor ion source</i>
Mode d'acquisition	Ions sélectifs (SIM)
Température de la ligne de transfert	250 °C
Température de la source	230 °C
Température du Quad	150 °C

Tableau récapitulatif des conditions d'analyse utilisées (acquisition des masses) :

Note : L'acroléine et l'acétaldéhyde donnent chacun deux pics chromatographiques. L'ensemble des deux pics doit être intégré et les aires additionnées.

Nom du composé	Ion de quantification	Ion de qualification (1)	Ion de qualification (2)	Temps de rétention approximatif (minutes)
Formaldehyde O-pentafluorophenylmethyl-oxime	195,0	182,0	161,0	4,914
Acétaldéhyde O-pentafluorophenylmethyl-oxime	209,0	239,0	181,0	5 477
Acroléine O-pentafluorophenylmethyl-oxime	251,0	181,0	195,0	6 457
PFBHA	181,1	195,0	161,0	7,494
Cyclohexanone pentafluorophenylmethyloxime (STD1)	293,1	276,1	181,0	9,091

7.3.3 Calibration du spectromètre de masse

Avant de procéder à toute série de dosage des échantillons, faire un calibrage de type « **etune** » du spectromètre de masse à l'aide du perfluorotributylamine (PFTBA). Ce composé est utilisé afin de calibrer le spectromètre de masse et de s'assurer de la constance des différents voltages de l'appareil. L'intensité relative et la résolution des ions de masse (m/z) 69, 219 et 502, sont vérifiées. **Un ajustement des paramètres de la source ionique peut être effectué** au besoin. Ce réglage est fait lors de l'analyse de toute nouvelle séquence d'échantillons. Les balises qui servent à valider cette calibration sont disponibles dans le logiciel instrumental.

7.3.4 Étalonnage

Étalonner le système GC-MS à l'aide des solutions d'étalonnage. Un minimum de trois points d'étalonnage doit être utilisé. Les modèles de courbe (linéaire ou quadratique) devront être choisis. Les courbes ne doivent pas être forcées à leur origine.

7.3.5 Séquence de dosage

Injecter les étalons, échantillons et éléments de contrôle de la qualité selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est élaborée à titre indicatif et s'applique au volet 1 ainsi qu'au volet 2.

- Blanc d'instrument
- Courbe d'étalonnage
- Blanc de méthode
- Éléments de contrôle de la qualité
- Série d'échantillons (entre 1 et 10)
- 2 étalons en alternance
- Série d'échantillons (entre 1 et 10)
- 2 étalons en alternance

La valeur de la concentration de l'étalon injecté entre chaque série d'échantillons doit se situer à $\pm 25\%$ de la valeur attendue pour 85 % des composés présents dans ce mélange.

8. Calcul et expression des résultats

8.1. Critères d'identification des composés

Le temps de rétention de chacun des composés ne doit pas être différent de plus de 0,2 minute par rapport au temps de rétention du même composé dans la table d'étalonnage.

Le rapport des concentrations obtenues pour chacun des ions choisis pour chaque composé doit être égal à celui indiqué dans la méthode instrumentale, à 25 % près. Les temps de rétention des ions choisis pour la quantification ne doivent pas différer de plus de 0,04 min.

8.2. Calcul des résultats

8.2.1 Volet 1

Les composés sont dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues par l'analyse des solutions étalons. La réponse des différents composés parmi les solutions étalons est comparée à la réponse de l'étalon volumétrique correspondant.

Pour les échantillons liquides aqueux, les résultats sont exprimés en mg/l d'après l'équation suivante :

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

où

- C : concentration des composés du volet 1 contenus dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration des composés du volet 1 contenus dans l'extrait injecté (µg/ml);
- V : volume final de l'extrait analysé (ml);
- Q : volume d'échantillon analysé (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

8.2.2 Volet 2

Les composés sont dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues par l'analyse des solutions étalons. La réponse des différents composés parmi les solutions étalons est comparée à la réponse de l'étalon volumétrique de cyclohexanone.

Pour les échantillons liquides aqueux, les résultats sont exprimés en mg/l de formaldéhyde d'après l'équation suivante :

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

où

- C : concentration des composés du volet 2 contenus dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration des composés du volet 2 contenus dans l'extrait injecté (ng/ml);
- V : volume final de l'extrait analysé (ml);
- Q : volume d'échantillon analysé (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. Critères d'acceptabilité

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

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Étalons volumétriques	± 50 % dans une même séquence
Courbe d'étalonnage	Coefficient de détermination $R^2 \geq 0,990$
Étalons de vérification	± 25 % pour 85 % des composés
Blanc de méthode	≤ LQM, sinon il est soustrait
Duplicata	± 30 % pour 70 % des composés (si > 10 LDM)
Matériaux de référence	Graphiques de contrôle (± 3 σ)

10. Bibliographie

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

NATIONAL COUNCIL FOR AIR AND STREAM IMPROVEMENT, NCASI, *Impinger/Canister Source Sampling Method for Selected HAPs and other Compounds at Woods Product Facilities*, NCASI Method IM/CAN/WP-99.02, NCASI Southern Regional Center, Decembre 2005.



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

Québec 