

Tableau A1-1 Programme analytique de base et comparaison des analyses réalisées par TechnoRem (2013) et le MDDEFP pour les puits d'observation

Échantillonnage selon l'annexe II du projet de règlement	PH-01	PH-02	PH-04	POH-11-02	POH-11-03	POH-11-03	POH-11-04	POH-11-05	POH-11-06	POH-11-07	POH-11-08	POH-11-09	POH-11-10	POH-11-11	POH-11-12	POH-11-13	POH-11-14	POH-11-15
Physico-chimie in situ																		
1° Conductivité électrique spécifique;	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2° pH;	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
3° Potentiel d'oxydo-réduction;	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
4° Température.	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
1° les composés organiques :																		
a) BTEX (Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylènes totaux);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
b) Carbone (C) organique total;	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
c) Éthane (C ₂ H ₆);																		
d) Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
e) Hydrocarbures pétroliers (C ₁₀ -C ₅₀);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
f) Méthane (CH ₄) dissous et signature isotopique stable (δ ¹³ C) du méthane, le cas échéant;																		
g) Propane (C ₃ H ₈);																		
2° les composés inorganiques :																		
a) Aluminium (Al);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
b) Antimoine (Sb);																		
c) Argent (Ar);																		
d) Arsenic (As);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
e) Baryum (Ba);			x			x		x										x
f) Beryllium (Be);																		
g) Bismuth (Bi);																		
h) Bore (B);																		
i) Bromures;																		
j) Cadmium (Cd);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
k) Calcium (Ca);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
l) Chlorure;	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
m) Chrome (Cr);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
n) Cobalt (Co);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
o) Cuivre (Cu);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
p) Etain (Sn);																		
q) Fer (Fe);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
r) Fluorure (F);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
s) Lithium (Li);																		
t) Magnésium (Mg);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
u) Manganèse (Mn);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
v) Molybdène (Mo);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
w) Nickel (Ni);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
x) Nitrites + nitrates;	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
y) Plomb (Pb);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
z) Potassium (K);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
aa) Radium (Ra) total;																		
bb) Sélénium (Se);																		
cc) Silicium (Si);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
dd) Sodium (Na);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
ee) Strontium (Sr);																		
ff) Sulfate;	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
gg) Sulfures;	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
hh) Thallium (Tl);																		
ii) Thorium total (Th);																		
jj) Titane (Ti);																		
kk) Uranium (U);																		
ll) Vanadium (V);																		
mm) Zinc (Zn);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
3° les paramètres :																		
a) Alcalinité;	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
b) Solides dissous et en suspension ¹ ;	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
c) Turbidité.																		
Autres paramètres analysés²																		
Bicarbonates;	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
Phosphore total (P-PO ₄ ³⁻);	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x
COV mesuré in situ.	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x	x

x Analyses réalisées par Technorem (2012)

¹ L'analyse a été réalisée pour les solides totaux dissous

² Paramètres analysés par TechnoRem pas prévu dans l'annexe II du projet de règlement

Tableau A1-2 Programme analytique spécialisé

IDENTIFICATION ÉCHANTILLON	Nad83 MTM5 Est	Nad83 MTM5 Nord	DESCRIPTION	Organiques extractibles à l'acide		Tritium		Carbone- 14		Isotopes stables		CFC/ SF ₆ / Gaz nobles	MDDEFP (Ete2013)	
				Aut. 2012	Été 2013	Aut. 2012	Été 2013	Aut. 2012	Été 2013	Aut. 2012	Été 2013		Été 2013	avec gaz dissous
Puits d'observation														
POH-11-02	310853	5407816	Puits d'observation		X		X		X		X	X	X	
POH-11-03	309011	5408848	Puits d'observation	X		X		X		X		X	X	
POH-11-04	310887	5408337	Puits d'observation	X		X		X		X		X	X	
POH-11-05	308843	5408575	Puits d'observation	X		X		X		X		X	X	
POH-11-06	310842	5407134	Puits d'observation			X		X		X		X	X	
POH-11-07	310786	5406525	Puits d'observation										X	
POH-11-08	310790	5406526	Puits d'observation											
POH-11-09	310493	5407819	Puits d'observation									X	X	
POH-11-10	310500	5408270	Puits d'observation		X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
POH-11-11	309603	5406453	Puits d'observation		X		X		X		X	X	X	X
POH-11-12	309576	5407495	Puits d'observation			X		X		X		X	X	
POH-11-13	309343	5408073	Puits d'observation	X		X		X		X		X	X	
POH-11-14	309647	5408389	Puits d'observation		X		X		X		X	X	X	
POH-11-15	308871	5408260	Puits d'observation	X		X		X		X		X	X	
PH-01	310455	5407476	Puits d'observation	X		X		X		X		X	X	
PH-02	309595	5407850	Puits d'observation		X		X		X		X	X	X	
PH-04	308878	5408377	Puits d'observation	X		X		X		X		X	X	
Puits municipaux														
SJ/PE-02	307815	5403011	Puits municipal (roc)		X		X		X		X	X	X	
SJ-7	308061	5402788	Puits d'observation (roc)				X		X		X	X	X	
SJ-8	308061	5402791	Puits d'observation (dépôts)				X		X		X	X	X	
SJ-19	307611	5403287	Puits d'observation (roc)				X		X		X	X	X	
SJ-27	307501	5403403	Puits d'observation (dépôts)				X		X		X	X	X	
Pétrole brute														
Haldimand No.1			Forage pétrolier	X										
Suintements														
Suintement POT2	309090	5408833	Rue Forest	X		X		X						
Suintement S1	309004	5408094	Conant (Tête Ruisseau Dean)	X		X		X						
Suintement S2	308790	5408140	Conant (Ruisseau Dean)		X									
Eau de surface														
SURFH-11-01	313090	5406040	Cours d'eau			X		X		X				X
SURFH-11-02	309337	5408039	Cours d'eau			X		X		X				X
SURFH-11-03	306465	5409398	Cours d'eau			X		X		X				X
SURFH-11-04	311126	5406984	Cours d'eau près de POH-11-06			X		X		X				X

Légende

X : échantillon prélevé

PROCOLE DE PRÉLÈVEMENT D'ÉCHANTILLONS D'EAU SOUTERRAINE PROJET PACES CHAUDIÈRE-APPALACHES

Adapté de Blanchette et Cloutier (2010) dans le cadre du
projet PACES en Chaudière-Appalaches

Par Châtelaine Beaudry

Mai 2013

Table des matières

1	INTRODUCTION	1
2	LISTE D'ÉQUIPEMENT	2
3	CHOIX D'UN PUITIS.....	3
3.1	<i>Eau brute</i>	3
3.2	<i>Autorisation du propriétaire</i>	3
3.3	<i>Acquisition d'information</i>	4
3.4	<i>Mesures dans le puits</i>	5
4	PURGE DU PUITIS	6
4.1	<i>Puits à pompage régulier</i>	6
4.2	<i>Puits peu pompé ou abandonné</i>	7
4.3	<i>Autre cas</i>	8
5	PRÉLÈVEMENT D'ÉCHANTILLONS	8
5.1	<i>Sécurité</i>	8
5.2	<i>Assurance qualité</i>	9
5.3	<i>Remplissage des bouteilles et paramètres analysés</i>	9
6	CONSERVATION ET EXPÉDITIONS DES ÉCHANTILLONS	15
6.1	<i>Étiquetage</i>	15
6.2	<i>Conservation et expéditions des échantillons</i>	15
7	BIBLIOGRAPHIE	17

1 INTRODUCTION

L'échantillonnage hydrogéochimique est une étape importante d'un projet PACES, qui contribue grandement à l'avancement des connaissances sur les eaux souterraines à l'échelle régionales. La campagne d'échantillonnage est normalement réalisée en début de projet, en période estival et se poursuit par la compilation et l'interprétation de tous les résultats recueillis. Afin d'obtenir des résultats utiles et cohérents, il est primordial que chacun des échantillons ait été prélevé méthodiquement et soit conservé adéquatement jusqu'à la livraison au laboratoire d'analyse. La qualité de l'interprétation des données en dépend.

Le présent protocole est grandement inspiré du « Protocole officiel de prélèvement d'échantillons d'eau souterraine » du PACES, modifié de Blanchette et Roy (2004), puis mis à jour en 2010 par Blanchette et Cloutier. Il a cependant été adapté au projet PACES Chaudière-Appalaches (2013) en fonction de l'expérience acquise lors des travaux du projet PACES Montérégie Est (2010). Il fait le survol des méthodes d'échantillonnage ainsi que de diverses manipulations qui devront être réalisées par les équipes d'échantillonnage sur le terrain. Le présent document vise avant tout à établir les bases afin que chacun comprenne le fondement des différentes méthodes et puisse ainsi faire preuve d'un jugement éclairé dans sa façon de faire (figure1).



Figure 1 : Échantillonnage d'un puits privé.

2 LISTE D'ÉQUIPEMENT

Voici une liste non-exhaustive des équipements à avoir sur le terrain lors de l'échantillonnage.

Prélèvement d'échantillons :

- Glaciaire
- *Ice Pack* ou bouteille d'eau congelée
- Boyau de jardin
- Boyau d'échantillonnage compatible
- Bouteilles d'échantillonnage adéquates
- Sac « ziploc » pour regrouper les bouteilles d'un même échantillon
- Protectors pour bouteilles en verre
- Copie des fiches signalétiques
- Filtres
- Seringues
- Gants de nitrile
- Lunettes de sécurité

Sonde multi paramètres :

- Sonde
- Batteries de rechange
- Petit tournevis étoile
- Liquides pour calibrage du pH (4, 7, 10)
- Liquide pour calibrage de l'ORP
- Liquide pour le calibrage de la conductivité
- Solution de confiance
- Solution d'entreposage
- Pots pour calibrage
- Eau distillée

Autres mesures :

- GPS
- Gallon à mesurer (métrique)
- Sonde à niveau d'eau
- Sonde – détecteur de tubage d'acier
- Accessoire pour mesurer la profondeur du puits (sonde défectueuse ou ficelle avec poids)

Papeterie :

- Carnet de terrain (cahiers bleus)
- Dépliants d'information
- Stylo
- Crayons indélébiles
- Étiquettes pour bouteilles en verre

Accessoires utiles :

- Chaise
- Parasol ou parapluie
- Sacs à poubelle
- Ruban adhésif électrique (« tape noir »)
- Assortiment de clés Allen
- Assortiment de tournevis
- Assortiment de clés plates, clé à molette ou clés à cliquet
- Petit marteau (utile pour équipements rouillés)
- Anneaux d'étanchéité de rechange pour connecteur de boyau
- Tyrap
- Duct tape
- Papier brun (absorbant)
- Crème solaire
- Chasse moustique
- Serviettes pour se laver les mains

3 CHOIX D'UN PUIITS

En plus de répondre aux besoins spécifiques de l'étude hydrogéochimique en Chaudière-Appalaches, soit la répartition spatiale uniforme et d'une densité adéquate, les puits sélectionnés doivent permettre l'échantillonnage de l'eau souterraine représentative. L'eau doit être à l'état naturel, donc sans traitement. L'autorisation du propriétaire du puits ou du terrain (selon le cas) est essentielle. Un maximum d'informations spécifiques au puits doit également être disponible.

3.1 Eau brute

Afin de connaître la qualité naturelle de l'eau souterraine, il est nécessaire de prélever des échantillons d'eau brute non traitée. Les traitements, tels que la chloration ou la présence de filtres, modifient la composition chimique de l'eau. La présence de réservoir ou de bombonne à pression peut également modifier la composition de l'eau par brassage, aération ou stagnation. C'est pourquoi le prélèvement des échantillons d'eau brute doit être fait le plus près possible de l'ouvrage de captage, avant que l'eau n'atteigne un réservoir ou les systèmes de distribution ou de traitement. La composition chimique de l'eau échantillonnée est ainsi la plus représentative possible de celle de l'aquifère. Généralement, le robinet extérieur sur lequel est connecté le boyau d'arrosage de jardin délivre de l'eau non traitée. Par contre, il est très important de valider cette information avant de procéder à la purge et à l'échantillonnage.

3.2 Autorisation du propriétaire

Lors de l'échantillonnage d'un puits privé, une autorisation verbale du propriétaire est jugée suffisante. Un dépliant d'information sur le projet PACES lui est remis. Les résultats analytiques relatifs à l'eau de son puits lui seront transmis par la poste ou par courriel quelques mois plus tard, accompagnés d'une lettre de remerciement et d'informations expliquant les critères et les recommandations gouvernementales applicables en matière d'eau potable. Il est donc primordial de noter l'adresse postale ainsi que l'adresse courriel du propriétaire pour le suivi.

Lorsqu'il est question d'échantillonnage de puits d'observation aménagé dans le cadre du projet, il est requis d'aviser le propriétaire du terrain avant votre visite. Les résultats analytiques du puits peuvent également être transmis au propriétaire du terrain, si ce dernier le désire.

3.3 *Acquisition d'information*

L'équipe d'échantillonnage doit d'être équipée d'un GPS, d'une sonde à niveau d'eau et d'un carnet permettant notamment la collecte d'informations sur le terrain et auprès du propriétaire du puits (si applicable). S'il s'agit d'un puits d'observation aménagé dans le cadre du PACES, une copie du log de forage est nécessaire. Il est important de consigner le plus d'informations possible afin de pouvoir retracer facilement la provenance et le contexte de chaque échantillon. Toutes les informations sont intégrées à la base de données hébergée par l'INRS-ETE. Voici une liste des principales informations à recueillir :

- Localisation exacte du puits : coordonnées GPS et adresses ;
- Coordonnées du propriétaire (postales et courriel) ;
- Construction générale du puits : profondeur totale, diamètre, présence ou non d'une crépine, longueur du tubage, hauteur de la margelle ;
- Aquifère pompé : fracturé ou granulaire ;
- Utilisation générale de l'eau : eau potable, alimentation de bétail, inutilisé ;
- Qualité générale de l'eau selon le propriétaire : quantité, transparence, goût, odeur, caractéristiques spécifiques ;
- Présence d'un système de traitement ;
- Année de construction du puits.

Cette liste étant non exhaustive, toute autre information jugée pertinente doit être notée. Afin d'uniformiser et assurer la qualité des informations recueillies, un carnet standardisé comprenant plusieurs copies d'un formulaire élaboré par la Commission Géologique du Canada (CGC) est fourni à chacune des équipes lors de l'échantillonnage en Chaudière-Appalaches. Il est surnommé « le cahier bleu ».

Dans le cas où le propriétaire n'est pas en mesure de fournir suffisamment d'information sur son puits et qu'aucun autre puits alternatif n'est disponible dans le secteur, il est possible d'échantillonner quand même. Cependant, la profondeur totale du puits et la longueur du tubage d'acier doivent alors être mesurées à l'aide des sondes appropriées (section 3.4). Par la suite, une recherche devra être réalisée dans le SIH (Système d'information hydrogéologique du MDDEFP) afin de tenter de retrouver les informations historiques du puits à l'aide, par exemple, de l'année de forage, des coordonnées géographiques, de la profondeur totale, etc. La plupart des puits au roc aménagés depuis les années '60, possédant un tubage en acier de 6 pouces de diamètres, se trouvent dans la base de données du SIH. Cependant, des erreurs de saisie de données ou l'imprécision des coordonnées géographiques relevées il y a plus de 20 ans rendent la recherche souvent plus difficile.

3.4 Mesures dans le puits

Mise en garde sur l'ouverture des puits

L'ouverture et la prise de mesure directement dans un puits privé comporte son lot de risques tels que mettre des particules en suspension, endommager une vis ou un fil électrique relié à la pompe, coincer la sonde dans le puits, etc. Les conséquences peuvent être fâcheuses pour le propriétaire (eau colorée pour plusieurs jours, ou pire, plus d'eau du tout). Cependant, il est possible de réduire les risques en utilisant adéquatement les bons outils. Vous devez faire preuve de discernement et de délicatesse. Si vous n'êtes pas en confiance avec ces manipulations, abstenez-vous et demandez à votre coéquipier(ère).

Niveau piézométrique

Pour chaque site d'échantillonnage, le niveau piézométrique statique est mesuré dans le puits à l'aide d'une sonde à niveau d'eau. Il est important de s'assurer que la pompe n'est pas en fonction lors de la prise de la mesure (assurez-vous que le lave-vaisselle ou la laveuse ne sont pas en fonction). Le niveau serait alors sous-estimé.

Profondeur du tubage d'acier

Tel que mentionné à la section précédente, si peu d'information n'est disponible sur le puits échantillonné, il est possible de mesurer la profondeur du tubage d'acier à l'aide d'une sonde spécialisée. La profondeur du tubage est souvent représentative (à quelques mètres près) de la profondeur du roc. Ce type de sonde est parfois capricieux et nécessite un minimum de formation et de pratique avant de pouvoir bien l'utiliser.

Profondeur totale du puits

La profondeur totale du puits peut être mesurée à l'aide d'une ficelle (30 à 60 mètres de longueur) au bout de laquelle on attache une petite masse pouvant couler jusqu'au fond du puits, sans toutefois ne rester coincé. Une sonde à niveau d'eau endommagée et non fonctionnelle peut également faire l'affaire (quoi que souvent trop courte). Il faut faire attention de ne pas brasser l'eau au fond du puits. De fines particules se trouvent au fond de la plupart des puits et pourraient être mises en suspension.

Utilisation de la sonde à niveau d'eau

La sonde à niveau d'eau ne doit pas être utilisée pour mesurer la profondeur d'un puits. Le capteur ne résiste pas à la pression d'eau, ce qui a pour effet de briser la sonde. Elle ne doit également pas être utilisée comme gallon à mesurer compte tenu que cette action a comme effet de plier le ruban de façon irréversible.

4 PURGE DU PUIT

Il est essentiel de vidanger l'eau stagnante présente dans le puits ou piézomètre afin d'obtenir un échantillon d'eau brute représentatif du milieu aquifère (MDDEP, 2008). La purge sera réalisée directement en laissant couler le robinet dans le cas d'un puits privé en fonction, tandis qu'elle sera réalisée à l'aide d'une pompe de grosseur appropriée dans le cas des puits d'observations et piézomètres du PACES. La procédure pour la purge est décrite en fonction du rythme de pompage de l'eau souterraine du puits par l'utilisateur tel que détaillé ci-après.

4.1 Puits à pompage régulier

L'eau souterraine des puits privés ainsi que ceux associés à des édifices municipaux et industriels est généralement pompée de façon journalière. Elle est donc peu stagnante. Pour ces puits, l'eau souterraine doit être vidangée jusqu'à l'atteinte de la stabilité des paramètres physico-chimiques mesurés à l'aide d'une sonde appropriée (figure 2), tels la température, le pH, la conductivité électrique spécifique, l'oxygène dissous et le potentiel d'oxydoréduction (ORP).

Selon la précision des sondes utilisées (voir guide d'utilisation des sondes), les critères de stabilité pourront varier d'un instrument à l'autre pour un même paramètre. Les mesures sont notées à intervalle régulier dès le commencement de la purge. Il peut être considéré que la stabilité est atteinte lorsque trois mesures consécutives, prises à des intervalles de cinq minutes, respectent les critères de stabilité fixés pour l'ensemble des paramètres de référence. Le pH, la température et la conductivité électrique sont généralement de bons paramètres de référence. À l'opposé, l'ORP et l'oxygène dissous sont souvent plus instables et leur stabilité est plus difficile à obtenir. C'est toutefois à l'utilisateur de déterminer quels sont les critères qu'il juge représentatifs. Lorsque la stabilité des paramètres est atteinte selon les critères, il est recommandé de prendre une ou deux lectures supplémentaires lorsque les mesures d'un ou plusieurs paramètres sont caractérisées individuellement par une tendance (augmentation constante, diminution constante) pour vérifier la stabilité. En effet, la différence entre deux mesures devrait diminuer avec le temps à l'approche de la stabilité. La figure 2 montre en exemple, l'évolution du pH de l'eau lors de la purge d'un puits d'observation.

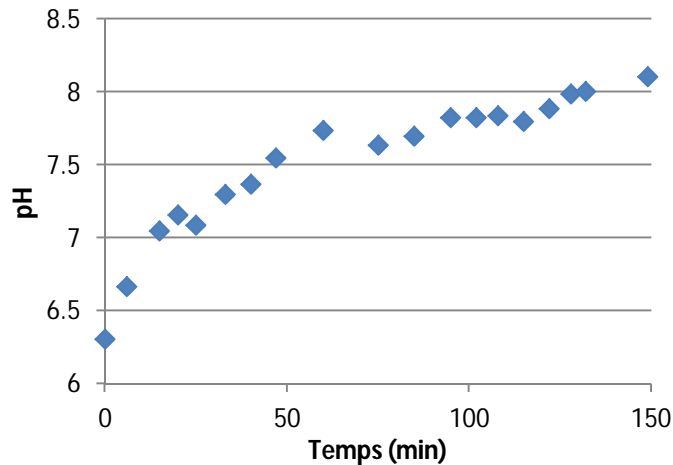


Figure 2 : À gauche, sonde multi-paramètres de marque YSI, modèle 556 permettant de mesurer les paramètres physico-chimiques lors du pompage du puits. À droite, exemple d'évolution du pH de l'eau pompée en fonction du temps lors de la purge du puits d'observation nommé P02roc, en Montérégie Est.

Mesures *in situ*

Une fois les mesures de la sonde multi-paramètres stabilisés, c'est à vous d'identifier dans le cahier bleu la mesure finale, soit celle qui est jugée la plus représentative de l'eau échantillonnée. La mesure finale pour chacun des paramètres *in situ* mesurés par la sonde servira à l'interprétation géochimique au même titre que les autres résultats issus d'analyses en laboratoire. De tous les paramètres *in situ*, le pH est sans aucun doute le plus important : il est indispensable! Il est notamment utilisé pour le calcul de la concentration en ions bicarbonates (HCO_3^-) à partir de l'alcalinité. La température est également essentielle compte tenu qu'elle influence directement la solubilité des gaz et des minéraux. Soyez donc précis et minutieux dans vos mesures et assurez-vous de bien indiquer les unités de mesure.

4.2 Puits peu pompé ou abandonné

Lorsque l'eau souterraine d'un puits est rarement ou jamais pompée, il est recommandé de purger un volume d'eau équivalent à plusieurs fois (normalement de 3 à 5 fois) le volume d'eau présent dans le puits (MDDEP, 2008). Le calcul du volume à purger nécessite de connaître les caractéristiques du puits ainsi que le niveau de l'eau souterraine dans celui-ci.

Pour le puits tubulaire, le volume d'eau actuellement présent dans le puits, selon la profondeur d'eau mesurée, est calculé selon la formule suivante:

$$V(\text{litres}) = \left(\frac{DT}{2}\right)^2 \times \pi \times (PT - PE) \times 1000 \times 3$$

V représente le volume d'eau en litres, DT est le diamètre du tubage en mètres, PT est la profondeur totale du puits en mètres et PE est la profondeur du niveau d'eau, en mètres.

Pour ce qui est du piézomètre ou du puits aménagé dans un aquifère granulaire, la formule doit être modifiée pour tenir compte du massif filtrant qui entoure la crépine. La formule est donc:

$$V(\text{litres}) = \left[\left(\left(\frac{DT}{2} \right)^2 \times \pi \times (PT - PE - IMF) \right) + \left(\left(\frac{DF}{2} \right)^2 \times \pi \times IMF \right) \right] \times 1000 \times 3$$

IMF correspond à l'intervalle du massif filtrant, en mètres et DF est le diamètre du forage, en mètres, soit le diamètre à considérer à l'endroit du massif filtrant.

La constante « 1000 » dans les deux formules converti les m^3 en litres tandis que la constante « 3 » permet d'obtenir le volume minimum à purger correspondant à trois fois le volume d'eau contenu dans le puits en fonction de la profondeur d'eau mesurée.

4.3 Autre cas

Lorsque la recharge du puits est lente, que le puits est en inactivité depuis un certain temps, que des tests (injection) et/ou travaux ont été effectués dans un temps rapproché, il est d'abord préférable de purger l'eau jusqu'à l'atteinte d'au moins trois fois le volume contenu dans le puits. Une fois ce volume pompé, la sonde multi-paramètre permettra de valider la qualité de la purge effectuée.

5 PRÉLÈVEMENT D'ÉCHANTILLONS

5.1 Sécurité

 **Attention : produits dangereux!**

L'équipe d'échantillonnage doit connaître chacun des agents de conservations utilisés et avoir à portée de main chacune des fiches signalétiques associées.

Lors du prélèvement des échantillons, toujours porter des pantalons longs, des lunettes de protection et des gants de latex sans poudre pour se protéger des éclaboussures possibles d'agent de conservation et pour diminuer les risques de contamination des échantillons par une mauvaise manipulation. Il est aussi conseillé de porter un chandail à manches longues et d'éviter les lentilles cornéennes puisqu'elles rendent

difficile le rinçage des yeux en cas d'éclaboussure. Il est aussi très important de ne jamais porter les mains au visage ou ailleurs sur le corps lors du prélèvement des échantillons afin d'éviter le contact avec les agents de conservation ou à l'inverse, la contamination des échantillons par des contaminants corporels. Manipulez très prudemment les bouteilles contenant des agents de conservation. Ces agents sont corrosifs, très toxiques ou oxydants. Certains nécessitent d'être dilués rapidement avec de l'eau (acides forts: HNO_3 , H_2SO_4 et base forte: NaOH) lorsqu'on en renverse.

5.2 Assurance qualité

Duplicata

Il est recommandé de prélever des duplicata d'échantillons d'eau pour vérifier la qualité des résultats d'analyses en laboratoire. Un duplicata se doit donc d'être identique à l'échantillon auquel il est associé. Il est important de le prélever au même moment, dans les mêmes conditions. Seul le nom permet de distinguer les deux échantillons. Veuillez noter que le laboratoire ne doit pas être en mesure d'établir le lien entre un duplicata et son échantillon associé, mais vous, par contre, vous devez pouvoir le faire! Prenez des notes en conséquence. On recommande de prélever de 5 à 10 % des échantillons en duplicata.

Blancs

Il est également recommandé de produire des blancs de terrain et des blancs de transport d'eau ultra pure fournie par le laboratoire pour vérifier la qualité de la technique de décontamination lors du prélèvement des métaux, l'air environnant ainsi que la méthode d'expédition au laboratoire. On recommande de produire de 5 à 10 % des échantillons en blancs.

Validation des filtres

Afin de valider que les filtres utilisés lors de l'échantillonnage (pour métaux, CID, COD et N_{total}) n'entraînent pas de contamination des échantillons, il est recommandé de les faire tester par les laboratoires concernés. Ceux-ci effectueront la filtration d'eau ultra pure ainsi que les analyses de validation appropriées. La validation des filtres devrait être réalisée pour chaque lot de filtres ainsi que par chacun des laboratoires concernés (Maxxam et INRS dans le cas présent)

5.3 Remplissage des bouteilles et paramètres analysés

Les paramètres ayant été analysés dans le cadre du PACES Chaudière-Appalaches sont présentés dans le tableau 1. Le tableau résume, selon l'ordre de remplissage recommandé, l'information sur chacune des

bouteilles devant être remplies sur le terrain, les paramètres qui leur sont associés ainsi que les instructions de remplissage et de conservation.

Agents de conservation

Les agents de conservation utilisés servent généralement à acidifier l'échantillon d'eau et ont pour but, soit :

- d'éviter la précipitation ou l'adsorption des métaux sur les parois des contenants ;
- minimiser la prolifération bactérienne ;
- empêcher certaines réactions d'oxydation.

Les agents de conservation sont déjà inclus à l'intérieur des contenants pour l'analyse des métaux (HNO_3), l'azote ammoniacal et le phosphore total inorganique (H_2SO_4) ainsi que les sulfures (acétate de zinc + NaOH). Le remplissage des bouteilles doit être fait en prenant soin de ne pas perdre l'agent de conservation. Il est très important de s'assurer de la présence des agents de conservation dans les contenants avant le remplissage.

Filtration

Dans certains cas, les agents de conservation utilisés peuvent dissoudre certains éléments en suspension et modifier les résultats des concentrations en éléments dissous, de là l'importance de la filtration sur place.

Seulement les portions d'échantillons destinées à l'analyse des métaux (8), des nutriments (7) et des CID, COD et azote total (6) seront filtrées à 0,45 μm sur le terrain. Les filtres utilisés sont faits de polypropylène (petits filtres) ou de polyéthersulphone (gros filtres FHT-45) tels qu'illustrés à la figure 3. Dans la plupart des cas, la combinaison d'un filtre de polypropylène de 0,45 micron vissé à l'extrémité d'une seringue de 60 ml en polyéthylène est utilisée pour la filtration (figure 3).

Si les eaux à échantillonner sont très turbides ou riches en particules, il sera préférable de filtrer l'ensemble du volume à prélever et d'en aviser le laboratoire. Cette situation est rarement rencontrée avec les puits privés, mais est plus commune lors de l'échantillonnage de puits d'observation nouvellement aménagés. Les gros filtres de type Waterra FHT-45 seront alors utilisés compte tenu de leur plus grande surface filtrante. Ils sont cependant beaucoup plus dispendieux (environ 20 \$/unité) que les petits filtres (< 1\$/unité). Tous les filtres sont jetables après chaque utilisation.



Figure 3: Combinaison filtre – seringue et filtre modèle FHT-45.

Les filtres possèdent un sens d'utilisation : une entrée et une sortie. Les inscriptions sur le filtre indiquent quelle extrémité doit être connectée à la seringue ou au boyau selon le cas. La filtration préalable de 1 à 5 ml de l'eau à échantillonner est d'abord recommandée pour rincer le filtre (20 à 30 ml pour le filtre FHT-45) avant de commencer à utiliser l'eau filtrée pour le remplissage des bouteilles.

Remplissage des bouteilles

Un échantillon sera composé de neuf types de bouteilles : trois avec agent de conservation (métaux, nutriments et sulfures) et six sans agent de conservation. Étant donné que les agents de conservation constituent des contaminants potentiels, il est préférable de remplir les bouteilles sans agent de conservation en premier pour diminuer les risques de contamination, suivant l'ordre de remplissage recommandé par le tableau 1. De plus, pour les bouteilles avec agent de conservation, il est recommandé de suivre un ordre préétabli de remplissage pour aussi diminuer le risque de contamination croisée, mais surtout les risques d'oubli. Par exemple, la bouteille des sulfures qui contient de l'acétate de zinc devrait être remplie après celle pour l'analyse des métaux pour éviter le risque de contamination au niveau du zinc. L'ordre de remplissage est indiqué à la première colonne du tableau 1.

Bouteilles avec agent de conservation

Les bouteilles (ainsi que leur bouchon) qui ne contiennent pas d'agent de conservation doivent toujours être rincée abondamment avec l'eau d'échantillonnage avant le remplissage. Ceci permet d'éliminer les résidus possiblement présents dans la bouteille.

Anions : La bouteille des anions (1) doit être remplie complètement, sans air. Ceci est pour restreindre le dégazage potentiel du $\text{CO}_2(\text{g})$ qui aurait comme conséquence d'influencer l'alcalinité totale.

Isotopes : Les bouteilles pour les analyses isotopiques (2, 3 et 4) doivent être remplies complètement, sans présence d'air, pour éviter tout échange isotopique entre l'eau et l'air ambiant. La composition isotopique de l'eau souterraine et de l'atmosphère étant différents, un brassage ou un contact prolongé de l'échantillon avec l'air ambiant viendrait invalider le résultat analytique.

Gaz dissous : Les bouteilles pour l'analyse des gaz dissous (5), doivent également être remplies sans air, mais à l'aide de la méthode de la chaudière, telle qu'illustrée à la figure 4. Cette manipulation a pour but d'éviter le dégazage de l'eau. Il est également impératif d'éviter toute turbulence ou brassage de l'eau inutile dans le boyau ainsi que dans la chaudière. Une diminution du débit au robinet est nécessaire.

La technique de la chaudière consiste à placer la bouteille dans un contenant propre assez volumineux pour permettre de la noyer complètement sous un niveau d'eau. Le remplissage s'effectue en introduisant jusqu'au fond de la bouteille un tuyau (plastique, vinyle, silicone, etc.) non réactif raccordé à la sortie de l'eau souterraine (le tuyau doit être le plus court possible). L'eau circule en premier à travers la bouteille pour ensuite remplir le contenant jusqu'à rebord pour permettre de noyer la bouteille. Laissez déborder un peu d'eau du contenant utilisé. Le bouchon est ensuite vissé fermement sous le niveau de l'eau. Une vérification de la présence d'air dans la bouteille doit être faite. Si de l'air est présent, il est conseillé de vider le contenant et de refaire toutes les étapes. La base du bouchon est ensuite enrobée de ruban adhésif pour électricien afin d'assurer l'étanchéité et éviter les échanges avec l'air extérieur.

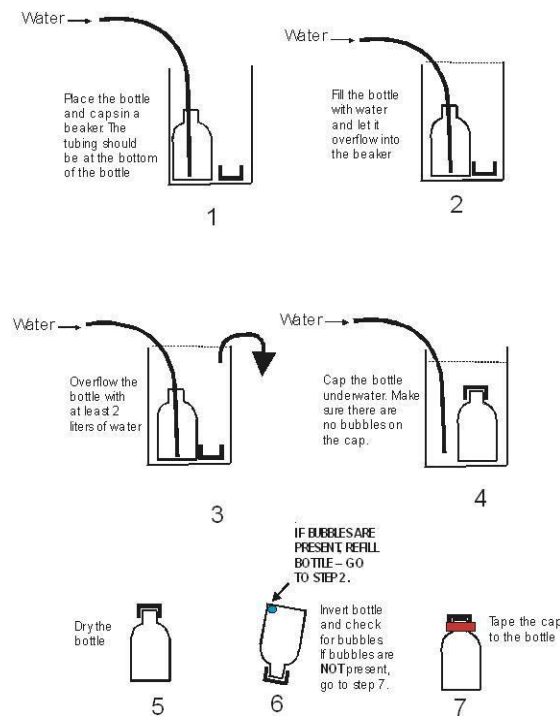





Figure 4: Technique de la chaudière (USGS, 2009).

Bouteilles avec agent de conservation

Remplir les bouteilles qui contiennent un agent de conservation jusqu'au col (début des filets), sans rincer la bouteille afin de conserver l'agent de conservation. Ne pas laisser déborder pour ne pas perdre l'agent de conservation.

Lors du remplissage, il est très important d'éviter de toucher les filets du col de la bouteille et l'intérieur du bouchon. Advenant le cas où il y aurait contact entre les gants et l'agent de conservation, vous pouvez rincer amplement les gants avec de l'eau à échantillonner ou de l'eau déminéralisée. Ensuite, secouez pour enlever le surplus d'eau à la surface des gants. Il n'est pas recommandé d'essuyer les gants pour éviter le transfert de contaminants. Toutefois, pour simplifier, il est fortement recommandé de changer de gants.

Tableau 1: Résumé du protocole d'échantillonnage comprenant l'ordre de remplissage, la description des bouteilles, les paramètres analysés avec chacune des bouteilles, les instructions de remplissage spécifiques et les conditions de conservation recommandées.

ORDRE	CONTENANT	NB. DE BOUTEILLES	PARAMÈTRES	AGENT DE CONSERVATION	RINCER	FILTRATION	REPLISSAGE	CONSERVATION	ENTREPOSAGE	LIVRAISON AU LABO	LABO D'ANALYSE	NB. TOTAL D'ANALYSES	
1	ANIONS Polyéthylène, 250 ml	1	Alcalinité totale	-	Oui	Non	Sans air	Noirceur 4°C 14 jours	Aucun	Quotidien	Maxxam	150	
			Fluorures (F)										
			Bromures (Br) Nitrites, nitrates (NO ₂ +NO ₃) Chlorures (Cl) Sulfates (SO ₄)										
2	ISOTOPES STABLES HDPE, 60 ml	2	δ ² H - δ ¹⁸ O	-	Oui	Non	Sans air	Noirceur 4°C	Réfrigérateur du labo lourd	À l'automne	Université d'Ottawa	50	
3	ISOTOPES RADIOACTIFS No.1 Verre, septum 1 L	1	Carbone 13 (δ ¹³ C) Carbone 14 (¹⁴ C) Tritium enrichi (E ³ H)	-	Oui	Non	Sans air	Noirceur 4°C	Réfrigérateur du labo lourd	À l'automne	EIL Waterloo	50	
4	ISOTOPES RADIOACTIFS No.2 HDPE, 500 ml	1	Tritium enrichi (E ³ H)	-	Oui	Non	Sans air	Noirceur 4°C	Réfrigérateur du labo lourd	À l'automne	EIL Waterloo	50	
5	GAZ DISSOUS (ALCANES C1 À C3) Verre, septum, 40 ml	3	Méthane (CH ₄) Éthane (C ₂ H ₆) Propane (C ₃ H ₈)	-	Oui	Non	Sans air / Méthode de la chaudière	Noirceur 4°C 14 à 28 jours	Réfrigérateur 4 ^e étage INRS	Hebdomadaire	Delta Lab	30	
6	GAZ DISSOUS, Verre, septum 1L	2	Isotopes du méthane (C1) : d13C et d2H	-	Oui	Non	Sans air / Méthode de la chaudière	Noirceur 4°C	Réfrigérateur 4 ^e étage INRS	À l'automne	Université d'Ottawa	30	
7	CID /COD/N _{tot} Verre, septum, 40 ml	1	Carbone inorganique dissous, carbone organique dissous et azote totale	-	Oui, eau filtrée	Oui	Sans air, avec seringue	Noirceur 4°C 7 jours	Réfrigérateur 4 ^e étage INRS	Quotidien ou hebdomadaire	INRS	150	
8	NUTRIMENTS Polyéthylène, 250 ml	1	Azote ammoniacale (NH ₄) P total inorganique (P)	H ₂ SO ₄ (Acide sulfurique) 	Non	Oui	À l'épaule, avec seringue, ne pas faire déborder.	Noirceur 4°C 28 jours	Aucun	Quotidien	Maxxam	150	
9	MÉTAUX Polyéthylène, 250 ml	1	Aluminium (Al)	HNO ₃ (Acide nitrique) 	Non	Oui	À l'épaule, avec seringue, ne pas faire déborder.	Noirceur 4°C 6 mois	Aucun	Quotidien	Maxxam	150	
			Lithium (Li)										
			Antimoine (Sb)										Magnésium (Mg)
			Argent (Ag)										Manganèse (Mn)
			Arsenic (As)										Molybdène (Mo)
			Baryum (Ba)										Nickel (Ni)
			Béryllium (Be)										Potassium (K)
			Bismuth (Bi)										Plomb (Pb)
			Bore (B)										Sélénium (Se)
			Calcium (Ca)										Silicium (Si)
			Cadmium (Cd)										Sodium (Na)
			Chrome (Cr)										Strontium (Sr)
			Cobalt (Co)										Titane (Ti)
			Cuivre (Cu)										Uranium (U)
			Étain (Sn)										Vanadium (V)
Fer (Fe)	Zinc (Zn)												
10	SULFURES Polyéthylène, 250 ml	1	Sulfures totaux (S)	Acétate de Zinc+ NaOH 	Non	Non	À l'épaule, ne pas faire déborder.	Noirceur 4°C 28 jours	Aucun	Quotidien	Maxxam	150	

6 CONSERVATION ET EXPÉDITIONS DES ÉCHANTILLONS

6.1 Étiquetage

Les étiquettes seront déjà présentes sur les contenants pour l'analyse des anions, des métaux, des nutriments et des sulfures. Pour les autres bouteilles, utilisez des étiquettes autocollantes pouvant résister à l'eau. Vous devez vous assurer que le crayon que vous utilisez pour écrire sur les étiquettes ne pourra s'effacer ni à l'eau, ni par frottement. Une bouteille sans étiquette ou avec une écriture illisible, est un échantillon perdu.

Noter sur les étiquettes, préférablement avant l'échantillonnage, le paramètre à analyser, le nom de l'échantillon (numéro séquentiel à valider avec le chargé de projet), la date et l'heure de la prise de l'échantillon ainsi que les initiales de l'équipe d'échantillonnage pour suivi ultérieur. S'il y a eu filtration pour les autres paramètres autres que métaux et nutriments, indiquez-le. Par défaut, métaux et nutriments sont filtrés. Indiquer sur les bouchons de chaque contenant le numéro de l'échantillon lorsque possible.

6.2 Conservation et expéditions des échantillons

Tous les échantillons d'eau doivent être conservés à 4 °C et à l'obscurité jusqu'à leur analyse. Si les échantillons sont conservés plus d'une journée (voir tableau 1), conservez au réfrigérateur ou dans une chambre froide. Utilisez des « ice-packs » pour de courts délais et évitez de laisser une glacière inutilement au soleil ou dans une automobile surchauffée. Une bouteille d'eau congelée de volume suffisant, est souvent plus efficace et plus durable qu'un petit « ice pack ».

Séparez les bouteilles qui seront expédiées chez Maxxam (anions, nutriments, métaux, sulfures) de celles qui seront expédiées dans d'autres laboratoires pour les analyses des isotopes stables et des datations. Il est conseillé de regrouper les bouteilles qui composent un échantillon (anions, nutriments, métaux, sulfures) dans un sac de plastique pour l'expédition au laboratoire. Ceci facilite la vérification interne et la manutention des échantillons tout en protégeant les étiquettes de l'humidité si de la glace est utilisée pour l'expédition vers le laboratoire.

Remplir les formulaires de demande d'analyse (généralement fourni par le laboratoire) au moment de la livraison au labo. Il peut être important de noter les mesures de terrain telles que la conductivité et le pH ainsi des commentaires pour des échantillons très particuliers (ex: eau très saline ; eau chargée en particule). Le chimiste responsable des analyses apprécie ces commentaires qui lui permettent de traiter

différemment les échantillons ou de les analyser dans un ordre différent. Prendre soin de bien emballer chacune des bouteilles à l'intérieure de la glacière de façon à empêcher qu'elles ne se fracassent les unes sur les autres. Sceller également les glacières afin d'éviter qu'elles ne s'ouvrent lors du transport. Vérifier que le nombre de bouteilles est exact.

7 BIBLIOGRAPHIE

- Beaudry, C., 2013. Hydrogéochimie de l'aquifère rocheux régionale en Montérégie Est, Québec. Mémoire, INRS - Centre Eau terre Environnement, Québec, 195 pp.
- Blanchette, D., Roy, N., 2004. Protocole d'échantillonnage de la caractérisation géochimique des eaux souterraines du bassin versant de la rivière Châteauguay. 7 p. + annexes.
- Bourque, E., Cloutier, V., 2001. Protocole de prélèvement d'échantillons d'eau souterraine : caractérisation hydrogéochimique régionale. 36 p.
- Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, août 2008. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : Cahier 3 – Échantillonnage des eaux souterraines. Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 83 p.
- USGS, 2009. CFC Sampling Method – Bottle. US Department of the interior. URL: <http://water.usgs.gov/lab/chlorofluorocarbons/sampling/bottles/> Page Last Modified: Friday, 27-Nov-2009.

**Centre d'expertise
en analyse environnementale
du Québec**



Protocole d'échantillonnage du méthane dissous
dans l'eau potable, les eaux de surfaces et les
eaux souterraines

Préliminaire

Table des matières

1.	Introduction	1
2.	Information générale	1
2.1.	Sécurité	1
3.	Méthode de prélèvement générale	2
3.1.	Matériel.....	2
3.2.	Technique directe.....	2
4.	échantillonnage de l'eau potable	3
4.1.	Captage du méthane voyageant avec l'eau.....	4
4.1.1	Matériel.....	4
4.1.2	Installation de la cellule.....	5
4.2.	Échantillonnage.....	5
5.	Échantillonnage d'eaux de surfaces (rivières, petits cours d'eau, lacs, fossés, etc.).....	6
5.1.	Rivières, ruisseaux et cours d'eau de faible profondeur.....	7
5.2.	Cours d'eau profonds ou à débit élevé	7
6.	Échantillonnage d'eaux souterraines peu profondes (profondeur de moins de 100 m) via un puits d'observation.....	8
6.1.	Préparation d'une campagne d'échantillonnage.....	8
6.2.	Technique de purge recommandée	9
6.2.1	Cas ayant peu d'eau disponible	10
6.3.	Matériel.....	10
6.4.	Positionnement du dispositif de prélèvement	11
6.5.	Purge.....	11
6.6.	Méthodes de purge	12
6.6.1	Purge à faible rabattement	12
6.6.2	Purge minimale	12
6.7.	Échantillonnage de l'eau	13
6.7.1	Prélèvement	13
7.	Gestion des eaux de purges et résiduaires	13

BIBLIOGRAPHIE COMPLÉMENTAIRE	14
------------------------------------	----

Liste des annexes

- Annexe 1 Fiche signalétique du méthane
- Annexe 2 Figures
- Annexe 3 Exemple de pompe à vessie par la compagnie Géotech

Préliminaire

1. INTRODUCTION

Le présent document constitue un protocole d'échantillonnage tant des eaux de surface, souterraines que potables afin de guider le personnel qui procédera à des prélèvements d'échantillons d'eau dans le but de détecter et mesurer la présence de méthane dissous.

2. INFORMATION GÉNÉRALE

Le but est de recueillir des échantillons représentatifs en minimisant les changements de composition physicochimique résultant du prélèvement, de la manipulation ou du transport.

Les choix et prescriptions de ce document ont été faits en fonction de quatre critères importants pour un prélèvement représentatif en vue de mesurer la présence d'un gaz, le méthane, dans des échantillons d'eau, soit :

1. minimiser la turbulence et/ou un écoulement turbulent;
2. minimiser l'effet de vide ou de siphon;
3. minimiser l'échauffement de l'eau;
4. assurer la sécurité intrinsèque des équipements utilisés.

Le présent document ne vise pas à reprendre un à un et en détail les préparatifs, les bonnes pratiques et précautions de base, les enregistrements, les modes de conservation et de transport, etc. pour effectuer un échantillonnage adéquat du méthane dans l'eau. Il présente des choix pratiques en fonction de l'objectif. Il faut donc que le personnel devant suivre ces instructions ait une formation adéquate, connaisse les usages courants et les bonnes pratiques de base de l'échantillonnage décrits dans le guide d'échantillonnage publié par le Ministère¹ et connaisse la réglementation applicable, notamment pour l'eau potable, telle que les exigences de l'annexe 4 du Règlement sur la qualité de l'eau potable.

Bien que les choix présentés dans ce document ont été fait pour être compatibles aux conditions généralement retrouvées sur le terrain, il peut arriver à l'occasion que les procédures décrites dans ce document soient impraticables et qu'une autre procédure ou d'autres instruments doivent être utilisés. La méthode et les instruments doivent toujours être choisis selon les conditions présentes sur le terrain. Ainsi, tout prélèvement d'échantillons avec une méthode de travail autre que celles qui sont mentionnées dans ce protocole doit être discuté avec le professionnel chargé de l'analyse du dossier.

2.1. SÉCURITÉ

Comme le méthane est un gaz inflammable dans l'air à des proportions de 4,9 % à 14,9 % (voir fiche signalétique en annexe 1), il importe de porter un détecteur personnel d'explosivité (calibré avec du méthane). Lors de l'ouverture d'un robinet d'eau potable ou d'un puits d'observation, il est important de vérifier la concentration en substances combustibles de la zone immédiate (environ 1 m de diamètre autour du robinet ou du puits). Dans le cas où une concentration supérieure à 10 % de la limite inférieure d'explosivité (LIE) est détectée, il faut se retirer immédiatement. Si cela ne pose pas de problème de

¹ MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DES PARCS DU QUÉBEC, 2011.

Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : cahier 3 – Échantillonnage des eaux souterraines, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 60 p., 1 annexe.

<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>

Dépôt légal – Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2011

ISBN-978-2-550-62142-3 (PDF); (Édition : Avril 2009), ISBN-978-2-550-55871-2 (PDF)

sécurité, avant de quitter, refermez le robinet ou le puits d'observation. De plus, les appareils utilisés dans un endroit clos, comme dans un puits d'observation, sur le tuyau protecteur d'un puits d'observation ou à l'intérieur d'un bâtiment doivent être classés de sécurité intrinsèque (*explosion proof*).

3. MÉTHODE DE PRÉLÈVEMENT GÉNÉRALE

La technique de mise en contenant d'un échantillon est la méthode directe (voir figure 5 à l'annexe 2).

3.1. MATÉRIEL

Le matériel nécessaire pour pratiquer cette technique est le suivant :

- Flacons en borosilicate de 40 mL en verre clair ou ambré à bouchon vissé muni d'un septum en silicone avec la face intérieure en téflon et contenant 250 µL d'acide sulfurique 10 N préalablement ajoutée au laboratoire. Ces flacons sont fournis par le laboratoire d'analyse (voir la figure 1 de l'annexe 2 pour plus de détails). Il est à noter que chaque point d'échantillonnage nécessite trois flacons en borosilicate et un blanc de terrain. Un blanc de transport par glacière doit aussi être apporté;
- Gants de laboratoire à usage unique, non poudré, en latex ou en vinyle. Note : S'il y a possibilité de présence de produits toxiques, corrosifs ou de solvants en forte concentration, utiliser des gants en nitrile;
- Essuie-tout ou linges propres;
- Étiquettes d'identification des échantillons;
- Un sceau de 20 L et autres contenants de grande capacité pour récupérer et gérer les eaux de purge;
- Glacière

Note : Les flacons sont fait de borosilicate de type I (voir la figure 1 de l'annexe 2) et sont utilisés pour l'analyse de composés organiques volatils. Ils sont préparés dans un environnement exempt de tout solvant organique afin de prévenir toute contamination possible par un solvant. Ces flacons sont munis d'un couvercle de style septum en silicone recouvert d'un fluoropolymère. Les flacons sont traités selon la procédure de nettoyage de l'EPA telle que spécifiée dans la directive 9240.0-05A du fabricant² «*Specifications and Guidance for Contaminant-Free Sample Containers*» et sont accompagnés d'un certificat d'analyse (un par caisse). Les flacons soumis à ce contrôle de la qualité sont munis d'un code-barre indiquant leur numéro d'identification ainsi que leur numéro de lot aux fins de traçabilité.

3.2. TECHNIQUE DIRECTE

1. Se laver et sécher les mains avant d'effectuer tout prélèvement et mettre des gants de laboratoire avant de manipuler le dispositif de prélèvement. À noter qu'il faudra changer de gants juste avant la manipulation du flacon pour être certain d'utiliser une paire de gants propre;

² Fournisseur : VWR international — Flacon de 40 mL (Trace Clean®), numéro de catalogue : 89093-850

2. Le prélèvement est composé de trois flacons de 40 mL par points d'échantillonnage et un blanc de terrain contenant de l'eau purifiée. Ouvrir le blanc contenant l'eau purifiée et laissez-le ouvert jusqu'à la fin du prélèvement d'un échantillon de trois flacons;
3. Au moment où les conditions pour permettre le prélèvement sont atteintes (ex. : purge préalable, etc.), ajuster le débit d'eau de façon à obtenir une vitesse d'écoulement lente et constante;
4. Apposer une étiquette d'identification comprenant les informations usuelles sur un flacon, ouvrir le flacon et déposer le bouchon à un endroit sûr ou le tenir dans la main et commencer le remplissage du flacon. Celui-ci doit se faire lentement et la vitesse d'écoulement doit être suffisamment lente pour minimiser les turbulences. Maintenir le flacon à un angle d'environ 45 degrés par rapport à l'écoulement et le redresser au fur et à mesure qu'il se remplit peut aider à minimiser les turbulences (voir figure 5 de l'annexe 2);
5. Remplir le flacon jusqu'au bord et compléter avec l'eau accumulée dans le bouchon pendant le remplissage si nécessaire. Éviter de faire déborder le flacon afin d'assurer une concentration adéquate de l'agent de conservation dans celui-ci. Fermer le bouchon hermétiquement. Si une bulle d'air est suspectée, presser le septum vers l'intérieur du flacon lors de la fermeture du bouchon;
6. Inverser le flacon fermé, bouchon vers le bas, et taper gentiment le flacon contre la main. Observer le flacon pendant quelques secondes afin de détecter l'apparition de bulles d'air. S'il y a présence de bulles d'air, recommencer les étapes 4 et 5 avec un nouveau flacon. Il est impératif qu'il n'y ait pas de bulles d'air dans le flacon parce qu'autrement, il se formera un équilibre entre la phase liquide et la phase gazeuse et l'estimation de la concentration en méthane dissous sera inférieure à ce qu'il y a dans l'eau de l'aquifère;
7. Répéter les étapes 4 à 6 avec les deux autres flacons;
8. Assécher les flacons à l'aide d'un essuie-tout ou un linge propre. Placer chaque flacon d'échantillonnage dans un sac étanche et déposer le sac dans une glacière ou un contenant muni d'une protection contre la lumière et isolé à l'aide de plaques eutectiques (*ice packs*) de façon à maintenir les flacons à environ 4 °C jusqu'à leur réception par le laboratoire. Ce contenant devrait aussi permettre une protection contre les chocs et les bris;
9. Acheminer l'échantillon, préférablement avec le septum du flacon orienté vers le bas, le plus rapidement possible à un laboratoire accrédité afin de procéder au dosage du méthane dissous. Le délai de préservation est au maximum de 14 jours lorsque les flacons sont maintenus à environ 4 °C.

4. ÉCHANTILLONNAGE DE L'EAU POTABLE

La présente section concerne le prélèvement d'échantillon d'eau destinée à la consommation humaine dans le but de doser le méthane dissous que l'eau potable pourrait contenir.

Il est important de connaître et de suivre les normes générales applicables à l'ensemble des prélèvements d'échantillons d'eau destinée à la consommation humaine applicables en vertu de l'annexe 4 du Règlement modifiant le règlement sur la qualité de l'eau potable³.

L'échantillonnage de l'eau potable doit se faire, idéalement, à l'endroit le plus susceptible d'avoir du méthane, soit à l'étage supérieur d'une résidence. Puisque le méthane est une petite molécule

³ Règlement modifiant le Règlement sur la qualité de l'eau potable, Q-2, r. 40, Décret 70-2012, 8 février 2012.

organique, il n'est pas affecté par les systèmes de traitement de l'eau parfois présents dans les résidences. L'échantillonnage doit donc se faire au robinet principal de la résidence (ex. cuisine) ou au robinet du plus haut étage indépendamment de la présence d'un système de traitement de l'eau. Une fois le robinet d'eau sélectionné, il faut :

1. Se laver et sécher les mains. Mettre des gants propres et s'il y a lieu, enlever l'aérateur du robinet ou toute autre embouchure qui pourrait obstruer l'écoulement;
2. Laisser couler l'eau du robinet à débit modéré pendant au moins cinq minutes avant de prélever l'échantillon. Dans le cas d'un robinet muni d'une valve servant au contrôle de la température de l'eau, c'est-à-dire, une valve servant à la fois au contrôle de l'eau froide et de l'eau chaude, laisser couler l'eau chaude pendant au moins deux minutes avant de laisser couler l'eau froide pendant cinq minutes;
4. Ajuster le débit du robinet de manière à obtenir un filet d'eau froide⁴ dont l'écoulement est peu turbulent et ne provoque que peu d'éclaboussures. Laisser couler pendant trois ou quatre minutes supplémentaires;
5. Pendant ce temps, se préparer à débiter et effectuer le prélèvement à l'aide de la méthode directe décrite dans la section 3.2.

4.1. CAPTAGE DU MÉTHANE VOYAGEANT AVEC L'EAU

Le méthane sous forme gazeuse peut aussi être véhiculé avec l'eau dans la tuyauterie d'une résidence. Ce méthane, qui n'est pas dissous, mais qui est transporté par l'eau, se collecte à l'aide d'une cellule à débit continu (voir figure 4 de l'annexe 2).

4.1.1 MATÉRIEL

La cellule est composée d'un cylindre avec trois valves. Le cylindre est rempli et vidé par deux valves situées dans le bas de celui-ci. Une troisième valve sur le dessus du cylindre permet l'évacuation des gaz captés.

Il est important d'utiliser de l'équipement d'échantillonnage propre et de bien nettoyer la cellule avant de procéder à l'échantillonnage des gaz. Une purge de l'eau contenue dans la tuyauterie devra aussi être effectuée selon la procédure décrite dans le Règlement modifiant le Règlement sur la qualité de l'eau potable (c. Q-2, r. 40) et reproduit à l'étape 2 de la section 4.

1. Cellule à débit continu (*Flow Through Cell*);
2. Adaptateurs pour robinets (minimum trois différents; voir figure 3 de l'annexe 2);
3. Sacs d'échantillonnage (de type *Tedlar*);
4. Sceau gradué;
5. Outils pour serrer les adaptateurs (ex. clefs à molette, clefs anglaises, etc.);
6. Linge pour protéger le robinet lors de la manipulation des outils;
7. Ruban de téflon

⁴ Le prélèvement se fait à partir d'un robinet d'eau froide en s'assurant que le robinet d'eau chaude est maintenu fermé pendant le prélèvement.

4.1.2 INSTALLATION DE LA CELLULE

1. Placer la cellule sur le comptoir, à côté du robinet;
2. Retirer l'aérateur du robinet;
3. Choisir un adaptateur selon sa compatibilité avec le robinet et s'assurer de la compatibilité de l'autre côté de l'adaptateur avec le tuyau de la valve d'entrée d'eau. Il est possible qu'une combinaison de plusieurs adaptateurs soit nécessaire;
4. Connecter le tuyau d'entrée d'eau à l'adaptateur du robinet;
5. Placer le tuyau de la sortie d'eau dans l'évier de manière à ce qu'il n'y ait pas d'éclaboussures;
6. Positionner les valves comme suit :
 - a. Valve d'entrée d'eau : «on» (valve positionnée de manière parallèle au tuyau)
 - b. Valve de sortie d'eau : «on»
 - c. Valve de sortie des gaz : «on» ;
7. Ouvrir l'eau froide à moyen débit. À ce moment, l'eau devrait entrer dans la cellule et ressortir par la sortie d'eau;
8. Fermer la valve de sortie d'eau (position «off» : valve perpendiculaire au tuyau). À ce moment, l'eau devrait entrer dans la cellule et s'y accumuler;
9. Lorsque la cellule est presque pleine, ouvrir la valve de sortie d'eau et ajuster le débit d'eau entrant et sortant à l'aide des valves d'entrée et de sortie d'eau, de manière à ce que la quantité d'eau dans la cellule soit stable (ie. le débit d'eau entrant est égal au débit d'eau sortant, produisant ainsi un état statique);
10. Afin de savoir immédiatement si du gaz voyage avec l'eau, positionner la valve de sortie des gaz à «off» et regarder pendant une période de trois minutes si du gaz s'accumule dans la partie supérieure de la cellule (si tel est le cas, le niveau d'eau descendra). Si oui, retirer les gaz et l'eau de la cellule en ouvrant les valves de sortie des gaz et de sortie de l'eau. Diminuer le débit d'eau entrant puis procéder à la section suivante. Si non, retirer la cellule et les adaptateurs afin de remettre le robinet dans son état original.

Attention : L'eau ne doit pas sortir par la sortie des gaz

4.2. ÉCHANTILLONNAGE

1. Rincer la cellule trois fois. Pour ce faire, positionner la valve d'entrée d'eau à «on», la valve de sortie des gaz à «on» et la valve de sortie d'eau à «off» jusqu'à ce que la cellule soit remplie. Ouvrir ensuite la valve de sortie d'eau et diminuer le débit d'entrée d'eau jusqu'à ce que la cellule soit vide;
2. Répéter l'étape 1 deux fois de façon à effectuer trois rinçages;
3. Remplir la cellule en positionnant la valve d'entrée d'eau à «on», la valve de sortie des gaz à «on» et la valve de sortie d'eau «off». Lorsque la cellule est presque pleine, ouvrir la valve de sortie d'eau et ajuster le débit d'eau entrant et sortant à l'aide des valves d'entrée et de sortie d'eau, de manière à ce que la quantité d'eau dans la cellule soit stable (ie. le débit d'eau entrant est égal au débit d'eau sortant, produisant ainsi un état statique);

4. Afin de débiter l'échantillonnage, positionner la valve de sortie des gaz à «*off*» et en même temps, placer le tuyau de sortie de l'eau dans un sceau gradué. S'il y a des gaz qui voyagent avec l'eau, ceux-ci s'accumulent dans la cellule, déplaçant l'eau vers le bas;
5. Attacher un sac d'échantillonnage au tube lié à la valve de sortie des gaz. Ouvrir la valve du sac d'échantillonnage;
6. Lorsque le niveau de gaz dans la cellule atteint 1 L, positionner simultanément la valve de sorties des gaz à «*on*» et celle de sortie de l'eau à «*off*». À ce moment, l'eau entrant dans la cellule déplacera le gaz capté vers le sac d'échantillonnage;
7. Lorsque le sac d'échantillonnage contient un volume suffisant de gaz pour les analyses à effectuer, fermer la valve de sortie des gaz puis le robinet d'eau froide;
8. Mesurer et noter la quantité d'eau dans le sceau, puis la quantité de gaz collectée dans la cellule;
9. Procéder aux analyses désirées.

5. ÉCHANTILLONNAGE D'EAUX DE SURFACES (RIVIÈRES, PETITS COURS D'EAU, LACS, FOSSÉS, ETC.).

Le prélèvement des échantillons d'eau peut s'effectuer de plusieurs façons, selon la taille du cours d'eau et l'accessibilité au site. Avant tout, il y a lieu de bien connaître et de respecter les règles de sécurité du travail en milieu aquatique, de s'assurer que tous les équipements de protection nécessaires, telle que la veste de flottaison individuelle, sont disponibles et portés en tout temps. De même, il peut être nécessaire de connaître le travail en embarcation nautique. Une connaissance des lieux et alentours est aussi essentielle à la sécurité.

Le choix de l'endroit de prélèvement est un des facteurs les plus importants d'une campagne d'échantillonnage. Tel que mentionné dans la section 3 du Cahier 2⁵, lors d'échantillonnage de composés volatils, comme le méthane, le prélèvement de l'échantillon doit se faire dans un endroit calme. L'endroit choisi doit aussi être le plus représentatif possible du cours d'eau.

Note : L'échantillonnage du méthane dissous en eaux de surfaces est peu recommandé puisqu'il y a un haut risque de dégazage et de perte de méthane. Cependant, si un échantillonnage doit être fait, l'utilisation d'un contenant intermédiaire fait de borosilicate et rincé au préalable avec la matrice à échantillonner demeure la méthode préconisée puisqu'elle permet l'utilisation de flacons contenant un agent de conservation. Une minimisation de la turbulence lors du transfère de l'eau du contenant intermédiaire au flacon de 40 mL est primordiale pour limiter le dégazage de l'échantillon.

⁵ MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DES PARCS DU QUÉBEC, *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : Cahier 2 – Échantillonnage des rejets liquides*, Québec, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, Édition courante

http://www.ceaeg.gouv.qc.ca/documents/publications/guides_ech.htm

Dépôt légal – Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2009

ISBN 978-2-550-55291-8 Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale (Ensemble)

ISBN 978-2-550-56707-3 (PDF) (Cahier 2)

ISBN : 978-2-550-53805-9 (publié précédemment par Les éditions le Griffon d'argile, ISBN 2-89443-005-1, 1ère édition, 1994)

5.1. RIVIÈRES, RUISSEAUX ET COURS D'EAU DE FAIBLE PROFONDEUR

Dans les ruisseaux et rivières de faible profondeur, l'idéal est de se placer au centre du cours d'eau et de remplir le contenant intermédiaire à la main, au milieu de la colonne d'eau, en faisant face au courant. Cela peut aussi se faire à partir d'une embarcation nautique.

La procédure recommandée est la suivante :

1. Se laver et sécher les mains avant d'effectuer tout prélèvement et mettre des gants de laboratoire avant de manipuler le contenant intermédiaire;
2. Prendre un contenant intermédiaire en borosilicate et un flacon de 40 mL, se déplacer du bord du cours d'eau vers l'endroit convenable pour effectuer le prélèvement. Cela peut se faire aussi à partir d'une embarcation;
3. Face au courant, plonger le contenant intermédiaire, fermé, dans l'eau à environ mi-hauteur de la colonne d'eau en pointant l'ouverture vers l'amont;
4. Garder le contenant immergé, l'ouvrir, attendre quelques secondes et le refermer tout en le maintenant immergé;
5. Ouvrir le contenant intermédiaire et remplir délicatement mais sans perdre de temps le flacon jusqu'à ras bord tout en minimisant la turbulence. Fermer le flacon en s'assurant de l'absence de bulle d'air;
5. Procéder aux autres étapes de vérification (présence de bulle d'air, etc.) et de conservation, soit les étapes 5 à 9 de la section 3.2 expliquant la mise en contenant;
7. Finalement, le flacon servant de blanc de terrain (qui contient de l'eau purifiée), doit être ouvert pour une période de temps similaire au prélèvement de l'échantillon et ce, près du point de prélèvement. Malgré toutes les précautions pour éviter les bulles d'air, dans le cas du blanc de terrain, l'analyse peut s'effectuer même s'il y a une faible présence de bulle d'air.

5.2. COURS D'EAU PROFONDS OU À DÉBIT ÉLEVÉ

Lorsque la profondeur est grande (ex. 1,5 m et plus), il peut être nécessaire d'utiliser une embarcation. De plus, si le débit est trop élevé pour utiliser une embarcation, il faudra faire le compromis de trouver et d'utiliser, le plus près possible, une structure qui enjambe le cours d'eau comme un pont, une voie ferrée, une passerelle, etc. Ce sera la façon la plus facile d'avoir accès au centre du cours d'eau. À noter qu'à défaut de trouver une structure ou une embarcation adéquate, un prélèvement au bord d'un cours d'eau est possible, mais on ne peut savoir s'il est représentatif de ce que véhicule le cours d'eau.

Lorsque la profondeur du cours d'eau est importante, il est recommandé de prendre un échantillon « intégré » de l'ensemble de la colonne d'eau, en prenant soin de ne jamais toucher le fond. Dans ce cas-ci, avec un flacon de 40 mL, il est assez difficile de prélever un échantillon « intégré » représentatif d'une colonne d'eau. La représentativité de l'échantillon peut donc être assurée en prenant un flacon au centre de chaque $\frac{1}{3}$ de hauteur de la colonne d'eau, soit trois flacons par point d'échantillonnage. Plus le nombre d'échantillons est important, plus grande est la représentativité du cours d'eau. Toutefois, il s'agit ici d'un gaz dissous et un flacon par $\frac{1}{3}$ de hauteur de colonne d'eau est suffisant (pour un total de trois flacons d'échantillonnage et un blanc de terrain).

Pour ce faire, il faut d'abord descendre un fil muni d'une pesée en plomb jusqu'au fond du cours d'eau afin d'en estimer la profondeur. De cette mesure sont déterminées les distances pour prélever au centre de chaque $\frac{1}{3}$ de hauteur de la colonne d'eau. Un fil marqué de rubans ou autres signes permettra de facilement se repérer.

Dans ce genre de situation, il faut utiliser un système de porte-bouteille à commande à distance installé sur un socle lesté de plomb qui permet de prélever, même à de forts débits, des échantillons à diverses profondeurs. Le dispositif dit à « porte-bouteille » doit être constitué de matériaux ne présentant pas de risque de contamination de l'eau prélevée. Lorsque la profondeur souhaitée est atteinte, on ouvre et ferme le contenant à l'aide du mécanisme à distance. Il existe plusieurs sortes de mécanisme et il faut se référer aux instructions du fabricant pour leurs utilisations.

Lorsque le porte-bouteille est remonté, il suffit de procéder de la même manière qu'en rivière. Il faut donc ouvrir le flacon et le remplir rapidement à partir du porte-bouteille qui sert de contenant intermédiaire, tout en évitant le plus possible la turbulence. Refermer ensuite le flacon. Répéter la procédure pour chacune des deux autres profondeurs.

À noter, qu'en lieu et place de l'utilisation d'un dispositif dit à « porte-bouteille », il serait aussi possible d'utiliser les façons de faire et l'équipement pour l'échantillonnage d'un puits d'observation. Il suffit alors de placer le système par déplacement positif (pompe à membrane flexible) à la profondeur souhaitée et de procéder.

6. ÉCHANTILLONNAGE D'EAUX SOUTERRAINES PEU PROFONDES (PROFONDEUR DE MOINS DE 100 m) VIA UN Puits D'OBSERVATION

La présente section concerne le prélèvement d'eau souterraine en provenance d'un aquifère peu profond (profondeur de moins de 100 m) via un puits d'observation et dans le but de doser le méthane dissous dans l'eau. L'eau souterraine est prélevée via un puits d'observation préalablement installé sur le site à l'étude (alimentation par zone crépinée du puits).

6.1. PRÉPARATION D'UNE CAMPAGNE D'ÉCHANTILLONNAGE

Avant de débiter une campagne d'échantillonnage d'eaux souterraines, il est important que l'équipe de terrain puisse disposer d'informations de base sur l'aquifère, comme la conductivité hydraulique, la vitesse de l'écoulement de même qu'une estimation de l'emmagasinement de l'aquifère, le temps de séjour de l'eau ainsi que la localisation des sources potentielles de contamination. Toutefois, en échantillonnage de contrôle environnemental sur des puits d'observation existants, il arrive souvent que ces informations ne soient pas disponibles et qu'il faille faire certaines évaluations directement sur le terrain.

À tout le moins, il faudrait connaître la localisation des puits d'observation et leurs caractéristiques physiques comme le diamètre, la longueur du tubage et finalement la hauteur de la nappe d'eau. Lorsque ces informations sont inconnues, une valeur de 15 cm peut être considérée pour le diamètre du massif filtrant et une valeur de 3 m pour la hauteur du massif filtrant. La localisation de la crépine (longueur et profondeur) peut être considérée comme étant à la base du tubage. La sous-section 6.1.1 donne plus de détails sur l'estimation des dimensions d'un puits d'observation alors que la figure 2 à l'annexe 2 montre un schéma de puits d'observation.

6.1.1 Mesures initiales d'un puits d'observation

À défaut de connaître les informations de base sur l'aquifère et le puits d'observation, il y a lieu d'abord de confirmer et procéder à la cueillette d'information sur le terrain:

1. Étendre une membrane étanche autour du puits afin d'éviter tout contact de l'équipement avec le sol de manière à prévenir une contamination du matériel de prélèvement;

2. Ouvrir la tête du puits d'observation et à l'aide d'un équipement de protection individuel approprié, évaluer le potentiel d'inflammabilité (LIE) ou toxique à la tête du puits par la présence possible d'hydrocarbures légers ou tout autre gaz nocif pour le personnel et noter les résultats sur le registre de terrain. Si un potentiel inflammable (valeur supérieure à 10 % de la LIE) ou toxique (selon les cellules de détection disponibles sur l'équipement de protection individuel) est détecté dans un périmètre inférieur à 1 m de la tête du puits, refermer celui-ci et se retirer;
3. Inscrire sur le registre de terrain, la date, l'heure ainsi que la localisation du puits et son identifiant, s'il y a lieu;
4. Mesurer la longueur totale du tubage et son diamètre et mesurer la hauteur de la nappe d'eau, au moyen du sondeur de profondeur ou de la sonde de niveau d'eau;
5. Calculer le volume d'eau total du puits d'observation au moyen du fichier interactif intitulé « Grille de calcul du volume d'eau à purger d'un puits d'observation des eaux souterraines » situé à l'adresse <http://intranet/Organisation/directions/dgaer/cceq/echantillonnage/index.htm> ou à l'aide de la formule suivante :

$$V_{\text{puits}} = V_{\text{m.f.}} + V_{\text{col}}$$

où :

$$V_{\text{m.f.}} = \text{por.} \cdot [H_{\text{m.f.}} \cdot ((D_{\text{m.f.}})^2/4) - H_{\text{m.f.}} \cdot ((D_{\text{tub}})^2/4)]$$
$$V_{\text{col.}} = (D_{\text{tub}})^2/4 (\text{prof.} - N)$$

et

V_{puits} = volume total d'eau pour une purge (L)

$V_{\text{m.f.}}$ = volume du massif filtrant (lanterne)

V_{col} = volume de la colonne d'eau

por. = porosité du sable filtrant (%)

= 3,1416

$H_{\text{m.f.}}$ = hauteur du massif filtrant (m)

$D_{\text{m.f.}}$ = diamètre du massif filtrant (m)

D_{tub} = diamètre du tubage (m)

prof. = profondeur du puits (m)

N = niveau de l'eau à partir du sol (m)

6. Inscrire toutes les informations sur le registre de terrain.

6.2. TECHNIQUE DE PURGE RECOMMANDÉE

La technique de purge recommandée est la méthode à faible débit et à faible rabattement. Cette méthode est utilisée afin d'éviter que l'eau stagnante ne se mélange à l'eau « fraîche » de l'aquifère et ainsi minimiser les perturbations en sollicitant fortement l'aquifère. Cette méthode s'effectue à l'aide du système par déplacement positif (pompe à membrane flexible telle la pompe à vessie). Les modèles par déplacement positif parmi les plus petits, par exemple autour de 22 mm, sont préférables, car ils permettent des débits plus faibles et pourront s'adapter à des puits d'observation, même de petit diamètre et à faible capacité hydraulique. Cette technique requiert aussi le suivi des paramètres physico-chimiques.

S'il y a plusieurs puits d'observation à échantillonner sur un même site et si la source de contamination est connue, il est préférable d'échantillonner à partir du puits le plus propre vers le puits le plus contaminé de manière à réduire les risques de contamination croisée. Toutefois, on ne peut présumer que la

situation n'a pas changé ou que la direction normale du cours d'eau souterrain ne sera pas perturbée par un phénomène quelconque. C'est pourquoi il faut suivre méticuleusement les procédures de décontamination.

6.2.1 CAS AYANT PEU D'EAU DISPONIBLE

Lorsque l'aquifère ne permet pas l'utilisation de la méthode à faible débit et faible rabattement du puits, la méthode à purge minimale, telle que décrite brièvement à la section 6.6.2 et en de plus amples détails dans le Cahier 3⁶, devrait être considérée.

Note : Dans le cas où cette procédure est utilisée, cela doit être noté au compte rendu d'échantillonnage. Il n'est toutefois pas possible d'obtenir un échantillon valable s'il n'est pas possible de remplir complètement au moins un flacon sans bulle d'air.

6.3. MATÉRIEL

Lors du choix de la pompe, la principale caractéristique requise est un démontage facile et rapide sur le terrain afin de pouvoir rapidement et efficacement décontaminer la pompe et remplacer la vessie pour effectuer un autre échantillonnage. L'assemblage et l'utilisation doivent se faire selon les instructions du fabricant.

Chaque dispositif de prélèvement a des avantages et des inconvénients. Puisqu'un faible débit et une stabilité des paramètres sont souhaitables ainsi qu'une minimisation des perturbations et de l'échauffement de l'eau, l'utilisation d'une pompe à déplacement positif de type vessie («*bladder*») fut retenue. Tel que mentionné à la section 6.2, les plus petits modèles sont préférable car ils permettent des débits plus faibles et pourront s'adapter à des puits d'observation de petit diamètre et à faible capacité hydraulique.

Sans être une liste exhaustive, le matériel nécessaire pour pratiquer cette technique est le suivant :

Équipement de base

1. Un indicateur de niveau d'eau (sonde à niveau d'eau équipée d'un ruban à mesurer en fibre de verre de 30 m ou 60 m de long);
2. Sondeur de profondeur;
3. Une boîte à outils (tournevis, scie, marteau, lampe de poche, clés à molette, couteau à lame mobile, ruban électrique, ruban en téflon, adaptateurs pour les tuyaux, etc.);
4. Des brosses en métal et non métalliques;
5. Essuie-tout ou linges propres, etc.;
6. Cahier de laboratoire, calculatrice, crayons;
7. Sacs à sceller (*ex. Ziploc*®);
8. Des gants de laboratoire;
9. Un réservoir d'eau déminéralisée (10 L);

⁶ MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DES PARCS DU QUÉBEC, 2011.
Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : cahier 3 – Échantillonnage des eaux souterraines, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 60 p., 1 annexe.

<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>

Dépôt légal – Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2011

ISBN-978-2-550-62142-3 (PDF)

ISBN-978-2-550-55871-2 (PDF) (Édition : Avril 2009)

10. Contenants de transport pour les échantillons, isolé et comprenant des plaques eutectiques («ice packs») et une protection suffisante pour éviter les bris;
11. Sceaux de 20 L ou contenants à grande capacité pour la gestion des eaux purgées;
12. Thermomètre

Système par déplacement positif

1. Une pompe à vessie et tous ses accessoires;
2. Un dispositif de contrôle et d'alimentation électrique pour la pompe, de préférence à 12 V pour plus de flexibilité. Dans certains cas, il peut être préférable d'utiliser un système de pressurisation à base d'un cylindre d'azote ou même à air comprimé;
3. Du tube en polyéthylène haute densité (« HDPE ») ou en téflon de différents diamètres et de longueur suffisante pour se rendre jusqu'au dispositif de prélèvement au fond du puits d'observation;
4. Du matériel de rechange et de nettoyage pour la pompe, afin de permettre sa décontamination et le remplacement de la vessie.

6.4. POSITIONNEMENT DU DISPOSITIF DE PRÉLÈVEMENT

Dans un puits où la crépine est totalement immergée, la pompe doit généralement être placée à la mi-hauteur entre le sommet et la base de la crépine. Dans un puits où la crépine n'est pas totalement immergée, la pompe doit être placée environ à mi-hauteur entre le niveau de l'eau souterraine et la base de la crépine.

La pompe doit être mise en place très délicatement afin de minimiser les perturbations de la colonne d'eau dans le puits. Une fois la pompe mise en place, il faut attendre au moins 15 minutes afin que la colonne d'eau ne soit plus agitée et que les mouvements de particules en suspension se rééquilibrent.

À défaut de connaître exactement l'emplacement de la crépine, il n'y a pas d'autre choix que de l'estimer en regard des pratiques courantes (voir section 6.1) et tenter de placer le dispositif de prélèvement le mieux possible en fonction des deux situations ci-dessus.

6.5. PURGE

Dans notre cas, la situation idéale et préconisée est de purger jusqu'à ce que les paramètres indicateurs soient stables (conductivité, pH, température, etc.) Toutefois, il peut arriver que les paramètres indicateurs soient difficiles à stabiliser, la purge ne devrait alors pas dépasser trois fois le volume d'eau total contenu dans le puits d'observation (massif filtrant et tubage). Il n'est pas souhaitable de purger un puits de manière excessive et créer une pression trop importante sur l'aquifère, ce qui pourrait amener de l'eau provenant d'une région de l'aquifère éloignée et conduire à une mauvaise interprétation de la situation.

D'autre part, il peut arriver certains phénomènes qui font que les paramètres se stabilisent très rapidement. Lorsque la méthode à faible débit et faible rabattement est utilisée, les paramètres peuvent être stables alors que l'eau ne provient pas de l'intérieur de la crépine et de la zone adjacente à celle-ci. Pour prévenir ce phénomène, le volume de purge minimal devrait correspondre à au moins une fois le volume d'eau contenu dans le puits d'observation (somme du massif filtrant et du tubage).

Le volume d'eau purgé est mesuré au moyen d'un contenant gradué ou du débitmètre, si la pompe utilisée en est munie.

Il peut arriver que la perméabilité de l'aquifère soit trop faible pour permettre d'effectuer les purges et le prélèvement dans un temps raisonnable, l'équipe de terrain devra alors revoir sa stratégie d'échantillonnage et l'adapter au contexte hydrogéologique du milieu. Des équipements automatisés peuvent parfois aider à solutionner le problème. À défaut, effectuer la purge minimale expliquée sommairement à la section 6.6.2 peut s'avérer une solution alternative. Si cela est aussi impossible, il faudra envisager des solutions exceptionnelles. La solution la plus représentative et réalisable devra être entérinée par une équipe d'experts.

Tout paramètre qui ne répond pas aux critères et fait exception au protocole de purge préconisé devra être documenté.

6.6. MÉTHODES DE PURGE

6.6.1 PURGE À FAIBLE RABATTEMENT

La méthode de purge et d'échantillonnage recommandée est celle à faible débit et à faible rabattement. Elle nécessite, tout au long de la purge, la mesure du niveau d'eau dans le puits afin de suivre et de minimiser l'intensité du rabattement. Celui-ci doit être faible et constant ou encore nul. Il faut donc démarrer le pompage au plus faible débit et augmenter progressivement sans dépasser un équilibre entre le débit et la capacité de recharge de l'aquifère et ainsi minimiser le rabattement. Il ne faut pas solliciter trop fortement l'aquifère. L'objectif n'est pas de purger aussi rapidement possible que le permet l'aquifère, mais bien de purger dans un temps raisonnable tout en ne dépassant pas la capacité de recharge. Plus le stress provoqué est faible, plus l'échantillon aura des propriétés physico-chimiques représentatives de l'eau souterraine.

Lorsqu'un débit d'eau raisonnable est atteint, sans ou avec peu de rabattement du niveau d'eau et ce, de façon stable, les paramètres physico-chimiques suivants doivent être mesurés tout au long de la purge : température, pH, conductivité, oxygène dissous et potentiel d'oxydoréduction. La purge devrait se poursuivre jusqu'à ce que les mesures de chacun des paramètres soient stables.

De façon générale, on considère que la stabilisation est atteinte lorsque les écarts entre chaque lecture sont inférieurs aux valeurs suivantes pour un minimum de trois lectures consécutives à 5 minutes d'intervalle⁷:

- température : $\pm 0,2$ °C;
- pH : $\pm 0,2$ unité;
- conductivité : ± 3 %;
- oxygène dissous : ± 10 % ou $\pm 0,2$ mg/L (le moins élevé des deux);
- potentiel d'oxydoréduction : ± 20 mV.

Dans certains cas, la stabilisation des concentrations d'oxygène dissous et du potentiel d'oxydoréduction peut être plus lente et il peut même être difficile d'atteindre ces objectifs, en particulier dans certains aquifères à nappe libre.

6.6.2 PURGE MINIMALE

La méthode avec purge minimale est utilisée lorsqu'un puits d'observation est situé dans une formation géologique très peu perméable. Afin d'éviter l'assèchement du puits d'observation lors du pompage, le

⁷ Ibid

volume d'eau pompé correspond au volume d'eau contenu dans l'équipement de pompage, suivi immédiatement par l'échantillonnage d'eau. Cette méthode de purge, décrite en plus amples détails à la section 3.5.3 du Cahier 3⁸, nécessite l'utilisation d'équipements dédiés. La mise en place des équipements longtemps à l'avance peut aussi être requis afin d'éviter toute perturbation de la colonne d'eau.

6.7. ÉCHANTILLONNAGE DE L'EAU

6.7.1 PRÉLÈVEMENT

Le prélèvement d'échantillon se fait avec le même dispositif et la même méthode utilisée pour faire la purge du puits. Idéalement, la purge ne produit pas de rabattement significatif. S'il y a eu un certain rabattement, il faut, avant de prélever l'échantillon, diminuer le débit et attendre le temps nécessaire pour permettre à la nappe de retourner à sa hauteur initiale dans le puits d'observation avant de procéder au prélèvement d'échantillon.

Si ce n'est déjà fait, réduire le diamètre du tuyau d'amenée en polyéthylène haute densité (« HDPE ») ou en téflon à un tuyau entre ¼ " et ⅝ " de diamètre à l'aide d'un raccord de réduction et laisser un certain temps pour qu'il se purge.

Pendant ce temps, se préparer à débiter et effectuer le prélèvement à l'aide de la technique de prélèvement directe décrite à la section 3.2.

Note : Il est possible que le débit minimal du dispositif de prélèvement soit trop élevé pour permettre un écoulement de faible turbulence dans le flacon de 40 mL. Il faut alors placer un dispositif en « T » à l'extrémité, directement en face de l'arrivée. Une valve en polyéthylène haute densité (« HDPE ») ou en téflon sera installée sur le tuyau d'amenée au flacon. Sur l'autre extrémité du « T », une embouchure est placée en position verticale afin de créer une restriction, soit un bout de tuyau entre ¼ " et ⅝ " de diamètre d'environ deux fois la longueur du tuyau d'amenée au flacon de prélèvement. Finalement, ajuster la valve de manière à réduire le débit au flacon de prélèvement pour minimiser la turbulence, le débit excédant sera évacué par le tuyau à l'autre extrémité du « T ». Si cela est difficile à équilibrer, il est aussi possible d'installer un robinet sur le tuyau raccordé à la partie verticale du « T » servant à évacuer l'excédant d'eau.

Dans l'éventualité où d'autres paramètres que le méthane dissous doivent être mesurés, il est recommandé de commencer par prélever l'échantillon pour le méthane dissous, puis ceux pour les composés volatils, suivit de ceux qui nécessitent une filtration ou une analyse sur le terrain, pour finir avec les échantillons pour les autres paramètres organiques moins volatils, les anions, métaux, etc.

7. GESTION DES EAUX DE PURGES ET RÉSIDUAIRES

Les eaux de purge et résiduares de même que les liquides de nettoyage et de décontamination doivent être récupérés dans des contenants adéquats en vue de leur traitement et/ou leur disposition en fonction des règlements en vigueur.

S'il est démontré que la contamination de l'eau est uniquement due à du méthane dissous, il n'y a pas lieu de procéder à des méthodes de disposition particulières. Le méthane, en condition normale, s'évapore rapidement et la solubilité potentielle dans l'eau ne peut présenter un danger pour l'air ou l'inflammabilité si elle n'est pas dans un lieu confiné.

⁸ Ibid

BIBLIOGRAPHIE COMPLÉMENTAIRE

1. Bureau d'audiences publiques sur l'environnement, 2011. Développement durable de l'industrie des gaz de schiste au Québec : rapport d'enquête et d'audience publique / Bureau d'audiences publiques sur l'environnement. — Rapport 273. Disponible aussi sur le Web. — ISBN : 978-2-550-61068-7
2. Eltschlager, K. K., Hawkins, J. W., Ehler, W.C., Baldassare, J., 2001. Technical measures for the investigation and mitigation of fugitive methane hazards in areas of coal mining. U.S. Department of Interior, Office of surface mining reclamation and enforcement, Appalachian regional coordinating centre, Pittsburg, PA. 129 pages
3. Hébert, S. et S. Légaré, 2000. Suivi de la qualité des rivières et petits cours d'eau, Québec, Direction du suivi de l'état de l'environnement, ministère de l'Environnement, envirodoq no ENV-2001-0141, rapport n° QE-123, 24 pages et 3 annexes.
4. Lacoursière, J.-P., 12 octobre 2010a, Gestion de la sécurité et de l'environnement lors de l'exploration et de l'exploitation des gaz de schiste, 22 pages.
5. Lacoursière, J.-P., 12 octobre 2010b, Cadre général pour un système de gestion de la sécurité et de l'environnement lors de l'exploration et de l'exploitation des gaz de schiste, 22 pages.
6. Ministère du développement durable, de l'environnement et des parcs du Québec, juillet 2008, Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales : Cahier 1 – Généralités, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 58 pages, 3 annexes, http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/guides_ech.htm
Dépôt légal – Bibliothèque et Archives nationales du Québec, 2011
ISBN-978-2-550-62142-3 (PDF)
ISBN-978-2-550-55871-2 (PDF) (Édition : Avril 2009)
7. Thierrin, J., Steffen, P., Cornaz, S., Vuataz, F-D, Balderer, W, et Looser, M., 2003. Guide pratique: échantillonnage des eaux souterraines. Office fédéral de l'environnement, des forêts et du paysage (OFEFP), Berne. 82 pages
8. U.S. Environmental Protection Agency, 1995, Ground Water Sampling-A Workshop Summary, Dallas, Texas, November 30-December 2, 1993, EPA/600/R-94/025, 146 pages.
9. Yeskis, J. D. et Zavala, B., 2002. Ground water sampling guidelines for superfund and RCRA project managers, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, 53 pages
10. Technical Guidance for the Natural Attenuation Indicators: Methane, Ethane, and Ethene. US EPA, Region 1 – New England, NATATTEN.WPD, Revision 1, 18 pages

ANNEXE 1

Fiche signalétique du méthane

Préliminaire

Préliminaire

FICHE SIGNALÉTIQUE
GAZ NATUREL (ÉTAT GAZEUX)



Renseignements sur le produit

Nom du produit	Gas naturel (état gazeux)	Famille chimique:	Méthane, Clé hydrocarbure simple
Nom commercial	Gas naturel Numero CAS : 8006-14-2	Usage du produit	Combustible ou charge d', l'imbratfon dans divers procédés
Classification	SIMOUT : Gaz comprimé (Catégorie A) Gaz inflammable (Catégorie B1) T.M.D. : NumCro d'identification U.N. : 1971 classification primaire 2.1	Fournisseur	GazMetro Telephone: 1 500 361 0564 1 717, rue du Havre Téléphone: 514 598 3444 Montreal (Quebec) Urgence: 911 Canada H2K 2X3 www.cazmetro.com

Mesures en cas de fuite

<ul style="list-style-type: none"> 7 Éliminer toute source d'ignition 7 Assurer une ventilation maximale 7 Composer le 911 <p>Si ce service n'est pas disponible dans votre région, composez le 1 800 361-8003</p>

Ingredients dangereux

Dénomination chimique	par volume	N° de CAS	Valeur limite d'exposition
Méthane	95,4	74-82-8	Asphyxiant simple
thane	1,8	74840	Asphyxiant simple
Azote	1,9	7727-37-9	Asphyxiant simple
Carbone, dioxyde de CO ₂	0,7	124-38-9	VCMF \$000 ppm ou 9000 mg/m ³
Autres hydrocarbures simples	0,2		

Propriétés physiques

État physique	Gas	solubilité dans l'eau	0,0023 l / 100 ml
Odeur et apparence	Gas incolore et inodore, mais contenant un produit odorant (mercaptan) pour la détection de fuites (odeur d'œufs pourris)	% de substances volatiles par volume	100%
Seuil d'odeur	Moins de 10000 ppm dans l'air	Masse molaire	16,7
Coef. de diffusion	0,58 (air - 1)	Tension de vapeur	Sans objet
Point d'ébullition	-161,4 °C	raux d' vaporation	Sans objet
Point de congélation	-182,1 °C (estime)	pH	Non disponible
Densité relative à 162 °C	0,44 (H ₂ O = 1) 1,51 (air = 1)	Pourcentage de distribution (eau/huile)	Non disponible


Reactivité chimique

Stabilité chimique	Gas naturel / stable	Incompatibilité avec d'autres matières	Gas naturel peut réagir ou s'oxyder dans un espace clos lorsqu'il est mélangé à des oxydants forts (peroxyde, chloro, dioxyde de chlore, oxygène liquide)
Condition(s) de réactivité	Éviter le contact avec les substances incompatibles	Produits de décomposition dangereux	Composés de carbone

Risques d'incendie et d'explosion

Point d'air	-188 °C	Point d'air méthode	Non disponible	limite supérieure d'explosivité	14,9 %
Umfc inférieure d'explosivité	4,9 %	Sensibilité à l'impact mécanique	Non	Sensibilité électrostatique	Oui
Température d'auto-ignition		Moyens d'extinction	Poudre chimique sèche Dioxyde de carbone	Produits de combustion dangereux	Composés de carbone

Protocole d'échantillonnage du méthane dissous dans l'eau potable,
les eaux de surfaces et les eaux souterraines

	<p>Inflammable si exposé à toute source d'ignition</p> <ul style="list-style-type: none"> 7 Le gaz naturel est plus léger que l'air. En se dispersant dans l'atmosphère 7 le gaz naturel ne brûlera pas et n'explosera pas s'il n'y a pas de source d'air ou s'il y en a trop 7 évacuer la zone si les soupapes de sécurité sont actionnées 7 Il y a un risque de feu ou d'explosion si la flamme est éteinte sans interruption de l'arrivée du gaz naturel et si le lieu du sinistre n'est pas refroidi et la cause du feu n'est pas éliminée
	<p>Le gaz naturel, s'il se trouve dans un mélange approprié, peut s'enflammer s'il est soumis à une décharge d'électricité statique</p>
	<p>Poudre sèche, dioxyde de carbone (CO₂) pour les petits incendies ou équivalent admis</p>
	<ul style="list-style-type: none"> 7 Porter des vêtements de protection complets et un respirateur autonome Sc: servir avec un pulvérisateur pour refroidir les contenants exposés aux flammes afin de former un écran protecteur et pour disperser les vapeurs 7 Isoler toutes les sources d'ignition 7 Si possible, arrêter la fuite de gaz naturel 7 Ne pas éteindre les flammes avant d'arrêter la fuite <p>Le CO (monoxyde de carbone) si la combustion du gaz naturel est incomplète</p>

Propriétés toxicologiques

Toxicité	1. Spécifiquement
Effets d'une exposition aiguë	
Inhalation	<ul style="list-style-type: none"> 7 Le gaz naturel en déplacement agit comme un asphyxiant 7 Le remplacement de l'air par le gaz naturel peut causer des maux de tête, un affaiblissement des facultés, des erreurs de jugement, une lassitude, une diminution de la coordination réduite menant à des convulsions, au coma puis à la mort 7 Nauséabonde de fortes concentrations
Contact avec la peau et les yeux	Sans objet
Ingestion	Sans objet
Effets d'une exposition chronique	
Inhalation	Sans objet
Contact avec la peau et les yeux	Sans objet
Ingestion	Sans objet
Sensibilisation au produit	Non disponible
DL50	Non disponible
CL50	Aucun de connu
Cancérogénicité, tératogénicité, mutagénicité et effets toxiques sur la reproduction	

Mesures de prévention

Ventilation	Ventilation (Crale). Utiliser un ventilateur mécanique (flagrant)
Protection respiratoire	(n'importe quelle) aucune protection n'est nécessaire s'il y a suffisamment d'oxygène. Utiliser un respirateur autonome dans des cas d'urgence
Conditions de protection	Dans des conditions normales, les échantillonnages ne sont pas nécessaires
Protection des yeux	S'il y a des risques de contact avec le gaz naturel sous pression, porter des lunettes de protection ou un écran facial
Équipement de protection	Dans des conditions normales, non nécessaires
Intervention en cas de fuite ou de versement	Arrêter le versement ou la fuite 7 Éloigner des sources d'ignition et de chaleur 4. VP (Pr) / znnP
Moyens de disposition des déchets dangereux	Se conformer à la réglementation municipale, provinciale et fédérale
Manutention et entreposage	Manipuler et entreposer selon les pratiques normales sécuritaires
Renseignements supplémentaires	Ce produit doit être utilisé selon les normes internes
Transport des matières dangereuses	Numéro UN.1971
Appellation réglementaire	Gaz inflammable
Classification	2.1 (Gaz inflammable)

Mesures d'urgence et premiers soins

Inhalation	<ul style="list-style-type: none"> 7 Transporter la victime à l'air frais 7 Pratiquer la réanimation cardiorespiratoire au besoin 7 Le cas échéant, un examen médical est obligatoire 7 Donner de l'oxygène si cela est possible 	Aucun faitement précis n'est indiqué
Ingestion	Sans objet	7 Donner les soins appropriés selon l'état du patient
		Sans objet

Préparation de la fiche signalétique

Information supplémentaire et commentaires: la fiche signalétique du gaz naturel est disponible sur le site Internet de Gaz Métro au www.gazmetro.com sous la rubrique À propos de Gaz Métro sous l'onglet Le gaz naturel.

Préparé par : Le service Santé sécurité et sûreté Numéro de téléphone : 514 598-3270 Date de préparation : 21 juin 2011

Préliminaire

ANNEXE 2
Figures

Préliminaire



Figure 1. Flacons en verre de borosilicate de type I

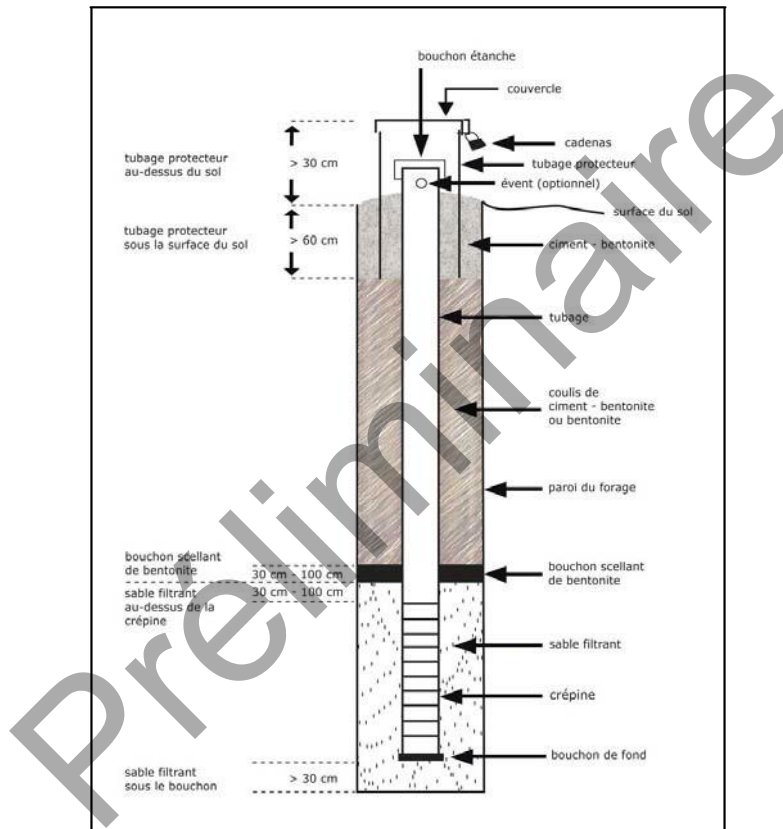


Figure 2. Puits d'observation



Figure 3. Adaptateurs pour connecter la cellule à débit continu au robinet

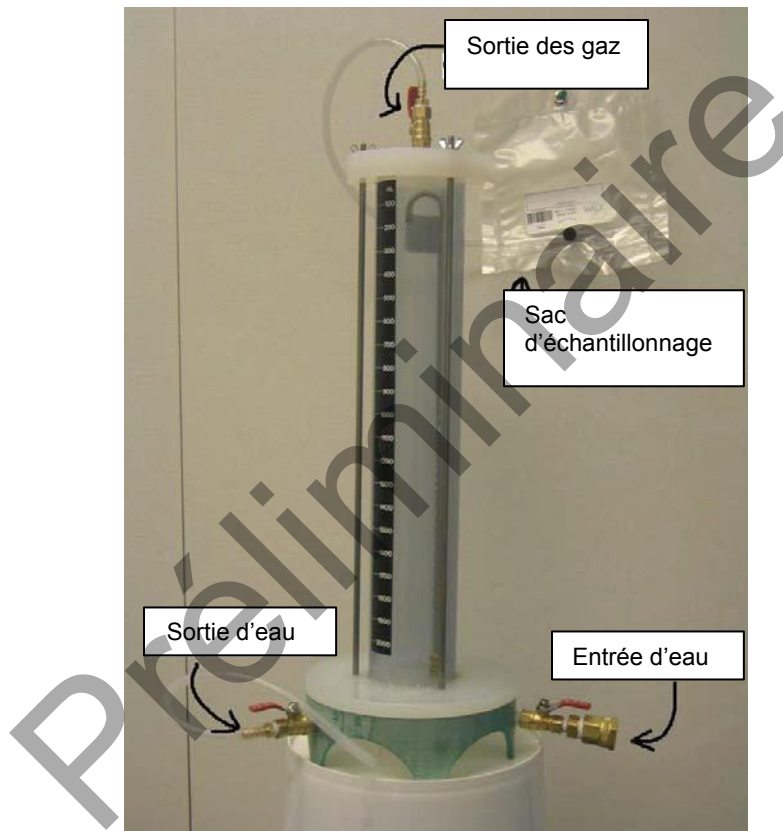


Figure 4. Cellule à débit continu



Figure 5. Prélèvement d'un échantillon par la méthode directe

Préliminaire

ANNEXE 3

Exemple de pompe à vessie par la compagnie Géotech

Préliminaire



geotech

Sampling Pumps

Geotech Portable Bladder

Geotech's portable bladder pumps are designed with input from field technicians who actually do the sampling! Single turn release head and quick change bladders allow for quick, in-the-field bladder changes and easy decontamination. Custom hose barsbs allow the pump to be secured to tubing without the need for tubing clamps.

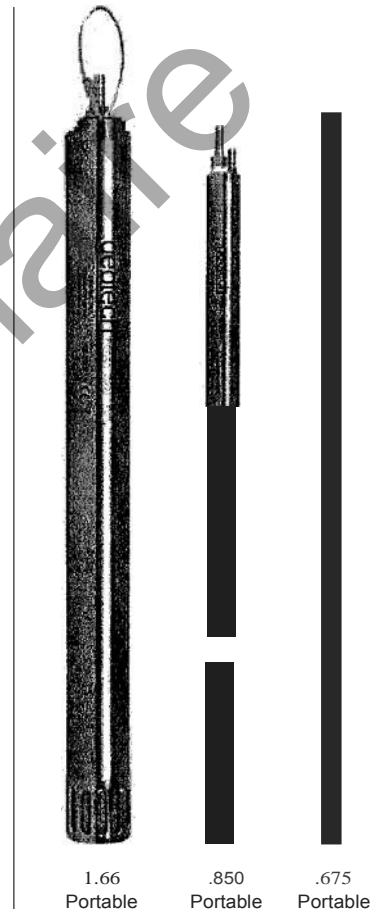
FEATURES

- Constructed of 316 stainless steel
For unsurpassed durability and truly representative samples
Portable turnkey systems available
Everything you need to quickly and efficiently sample your site
Easy-to-open housings
No special tools or training required to service the pump
- Quick-change bladder configuration
Bladders are easily changed without tools by sliding back the Teflon collars
Drop tube intake option
Allows for deeper sampling
Extra bladders are readily available
Available in Teflon and Polyethylene for all models
- Bonded tubing
In Polyethylene and Teflon lined Polyethylene by the root or by the roll
Compatible with the GeocontrolPRO & Geocontroller 2 logic units
CE rated for quality

SPECIFICATIONS

	1.66 Portable	.850 Portable	.675 Portable
Pump Housing	316SS	316SS	316SS
Pump Ends	316SS	316SS	316SS
Bladder Material	Virgin PTFE	Virgin PTFE	Virgin PTFE
Outer Diameter	1.66" (4.2 cm)	.850" (2.2 cm)	.675" (1.7 cm)
Length w/ screen	19" (48.3 cm)	19" (47.6 cm)	19" (47.6 cm)
Weight	3.0 lbs. (1.4 kg)	1.1 lbs. (.5 kg)	.83 lbs. (.4 kg)
Volume/Cycle	15 mL	29 mL	15 mL
Min. Well O.	2" (5 cm)	1" (2.5 cm)	.75" (1.9 cm)
Max. Operating Pressure	500 psi (3.4 bar) ash*	500 psi (3.4 bar) ash*	500 psi (3.4 bar) ash*
Min. Operating Pressure	5 psi (.3 bar) ash*	5 psi (.3 bar) ash*	5 psi (.3 bar) ash*
Max. Sampling Depth	200' (61 m)	200' (61 m)	200' (61 m)
Tubing Size	Air .17"10 x .25" OO Discharge .25"10 x .375" OO	.17"10 x .25" OO	.17"10 x .25" OO

*ash above static head



CALL GEOTECH TODAY (800) 833-7958

Geotech Environmental Equipment, Inc.
2650 East 40th Avenue • Denver, Colorado 80205 (303) 320-4764
• (800) 833-7958 • FAX (303) 322-7242
email: sales@geotechenv.com website: www.geotechenv.com

portable_bladder_pumps.qxp 11/25/11

Sampling Pumps

geotech

Geotech Portable Bladder Pump Optional

ssories

PORTABLE BLADDER PUMP DROPTUBE ASSEMBLY

Geotech's optional drop tube intake system allows you to easily relocate the bladder pump intake way beyond the depth limitations of the pump. As long as the pump remains submerged, you can effectively and economically low flow sample from the well's screened section.

- Relocate pump intake to deeper well screen interval
- Keeps pump at optimum depth to maximize performance
- Drop tube length custom sized to each well

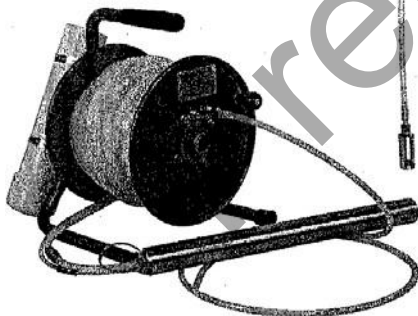
- Easily adaptable in the field
- Available for all three pump sizes

.675 .850 1.66



PORTABLE BLADDER PUMP REEL

- Caddy stores pump when not in use
- Depth ranges to 175 feet (53 m)
- Quick-connect fittings at pump and reel



Portable Bladder Pump Reel System
(shown with 1.66 Pump)

BONDED TUBING



Bonded Polyethylene x Polyethylene

(.170" x .25" x .170" x .25")

[.170" x .25" x .25" x .375"]

(.25" x .375" x .25" x .375")

[.25" x .375" x .375" x .50"]

OO

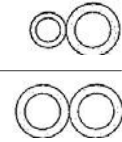
r.t.: JJO.

Bonded Teflon[®] Lined Polyethylene x Polyethylene

(.170" x .25" x .170" x .25")

(.170" x .25" x .25" x .375")

(.25" x .375" x .25" x .375")



CALL GEOTECH TODAY (800) 833-7958

Geotech Environmental Equipment, Inc.
 2650 East 40th Avenue • Denver, Colorado 80205
 (303) 320-4764 • (800) 833-7958 • FAX (303) 322-7242
 email: sales@geotechenv.com website: www.geotechenv.com



geotech

Logic Unit

Geotech geocontrol 2

Geotech's geocontrol **II** utilizes advanced electronic logic to control both high rate purging and gentle, low flow sampling. Simple to use, accurate microprocessor controlled on/off timers are utilized to recreate expert techniques for low-flow sampling. The geocontrol 2 high-pressure, solenoid-activated valve delivers even in the deepest sampling applications.

The geocontrol 2 can be used with any bladder pump system with the use of simple quick-connect adapters.

FEATURES

- Microprocessor controlled
- Operates on 115V AC or 12V DC
- Rugged water tight case
- High pressure operation to 300 psi (20.5 bar)
- Low flow sampling
- Built in pressure regulator and gauge
- High accuracy timers
- Adjustable fill rate control
- simple to use
- Designed for trouble free operation
- Includes in line water trap
- Low flow sampling Draw-Down Option for Geotech bladder pump systems

SPECIFICATIONS

Performance

Operating Depth	0.690 feet (210m)
Input Air Pressure	Up to 300 psi (20.5 bar)
ON Timer Range	.125 to 30 seconds*
OFF Timer Range	.125 to 30 seconds*
Timer Resolution	.125 seconds
Timer Accuracy	.125 seconds

*Custom timer and ranges available

Environmental

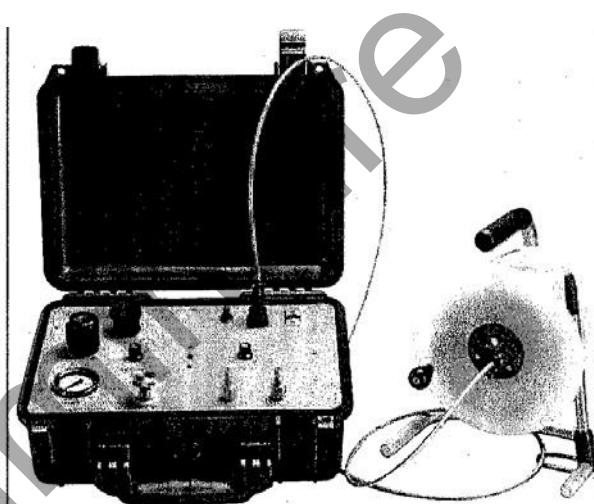
Operating Temperature	31°-158°F (0°-70°C)
Storage Temperature	-40°-148°F (-20°-55°C)

Physical

Enclosure	7" x 16" x 12" (18 x 41 x 30.5 cm)
Weight	14 lbs. (6.3 kg)

Input Power

Battery	10.5-13.8V DC
AC	105-130V AC
Line Frequency	45-65 Hz
Maximum Power	15 Watts



geocontrol 2 with optional draw-down control for low flow sampling

CALL GEOTECH TODAY (800) 833-7958

Geotech Environmental Equipment, Inc.

2650 East 40th Avenue • Denver, Colorado 80205 (303)
320-4764 • (800) 833-7958 • FAX (303) 322-7242

email: saies@geotechenv.com website: www.geotechenv.com

geocontrol2.exp 10/14/11

Procédure de prélèvement CFC-SF₆ et gaz nobles Plateforme CONDATE

Contacts : Thierry Labasque – Virginie Vergnaud



02 23 23 57 49 – thierry.labasque@univ-rennes1.fr
02 23 23 65 89 – virginie-vergnaud@univ-rennes1.fr

UNIVERSITÉ DE
RENNES 1

GÉOSCIENCES
Rennes

Ampoules en acier (CFCs et SF₆)

1. Enlever les bouchons en acier sur les vannes des ampoules
2. Noter le n° de l'ampoule sur le cahier de terrain (associé à un puits et une profondeur) – **ne rien inscrire sur les ampoules ou flacons**
3. Il ne doit y avoir **aucune bulle d'air** dans le tuyau qui fait la connexion entre la pompe (ou le robinet) et l'ampoule.
4. Connecter la vanne inférieure de l'ampoule (via des connecteurs en acier ou directement au tuyau) à l'arrivée d'eau. Le remplissage se fait de bas en haut.
 - Pour les grandes ampoules: mettre le **réducteur de flux** sur l'autre extrémité.
 - Pour les petites ampoules: connecter à chaque extrémité les deux petits tubes acier. Connecter le tube avec l'embout le plus large au tuyau (même diamètre de filetage que les grosses ampoules)
5. Ouvrir la vanne basse, puis la vanne haute de l'ampoule et placer une réduction en sortie (tube 18^e de pouce en acier), si ce n'est pas déjà fait.

Tuyau (vannes en position fermée sur cette photo)



Réducteur de flux



Haut

Bas

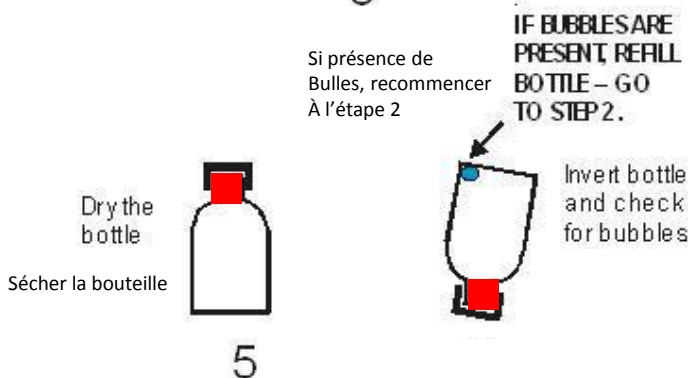
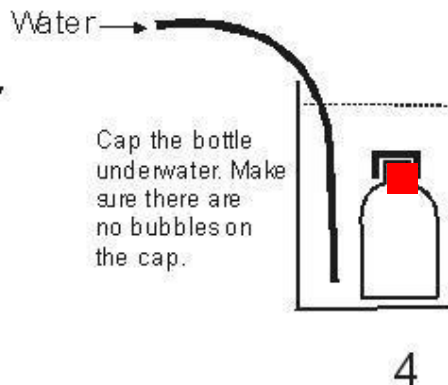
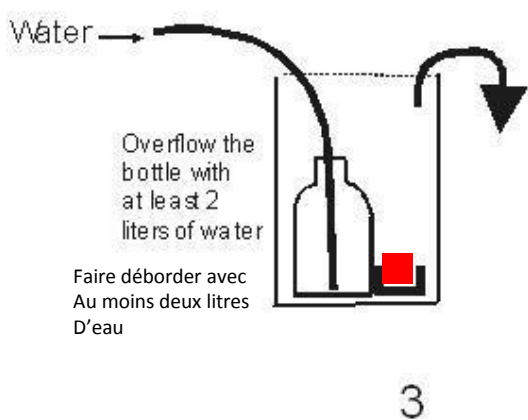
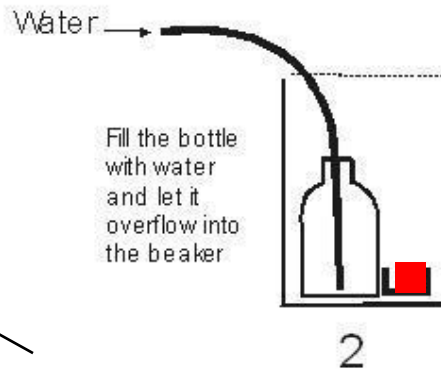
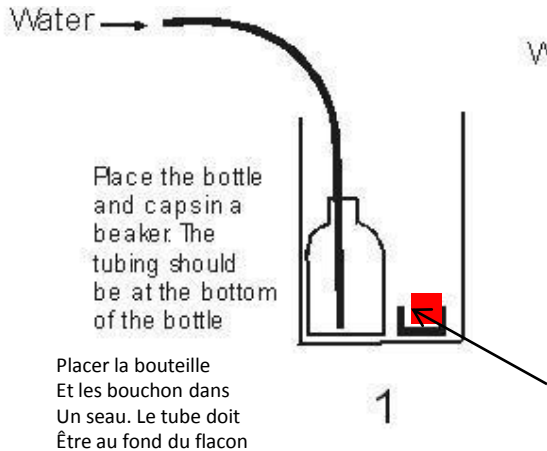


Tuyau (vannes en position fermée sur cette photo)

6. Placer les ampoules en **position verticale** afin de chasser l'air – **Tapoter légèrement** l'ampoule toujours pour chasser les bulles d'air éventuellement accrochées. Laisser l'eau circuler **1 à 2 minutes** (5 à 6 fois le volume).
7. Fermer en **premier la vanne du haut** puis fermer celle du bas. Si le tuyau s'est déconnecté avant la fermeture de la vanne basse, recommencer à l'étape 5
8. Placer les bouchons en acier en serrant à la main . Mettre du scotch (type scotch électrique) sur les vannes pour les maintenir en position fermée durant le transport

Flacons verre (gaz dissous)

Noter les n° des flacons sur le cahier de terrain



Adresse de livraison (transport par route de préférence):

Géosciences Rennes – bât 15 – Bureau 307 T. Labasque /V. Vergnaud

Campus de Beaulieu – Avenue du Gal Leclerc – 35042 Rennes cedex

Procédure de prélèvement CFC-SF₆ et gaz nobles

Plateforme de datation de Rennes

Contacts : Thierry Labasque – Virginie Vergnaud



02 23 23 57 49 – thierry.labasque@univ-rennes1.fr
Virginie-vergnaud@univ-rennes1.fr

Liste du matériel de la caisse :

- 4 ampoules SF₆ (grd modèle, 300 ml)
- 4 ampoules CFCs (petit modèle, 40 ml)
- 4 flacons Gaz nobles (verre, 500 ml)
- 4 bouchons rouge pour gaz nobles
- Boîte de connecteurs inox
- Tuyau pour connexion au forage
- Protocole de prélèvement

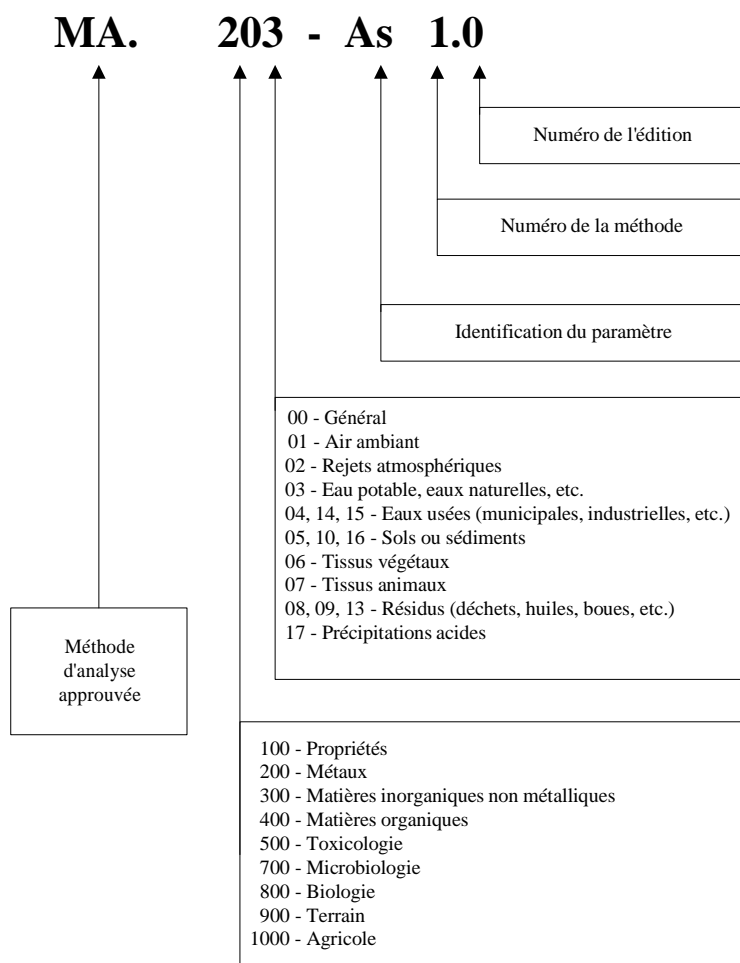
Méthode d'analyse



MA. 315 – Alc-Aci 1.0

Détermination de l'alcalinité et de l'acidité :
méthode titrimétrique automatisée

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination de l'alcalinité et de l'acidité : méthode titrimétrique automatisée,
MA. 315 – Alc-Aci 1.0, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de
l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2012, 11 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2012

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1. Étalonnage du pH-mètre	8
7.2. Étalonnage de la solution d'acide sulfurique pour l'alcalinité	8
7.3. Étalonnage de la solution d'hydroxyde de sodium pour l'acidité	9
7.4. Dosage de l'alcalinité	9
7.5. Dosage de l'acidité	9
7.6. Préparation spéciale de la verrerie	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	10
10. BIBLIOGRAPHIE	11

INTRODUCTION

L'alcalinité d'un effluent industriel se définit comme sa capacité à neutraliser un acide. Elle est causée principalement par la présence des ions carbonates, bicarbonates et hydroxydes. La mesure de l'alcalinité totale est augmentée par des apports d'origine domestique (phosphate, ammoniacque, matières organiques) ou industrielle (apports de produits basiques ou acides). L'alcalinité d'un effluent industriel est sa capacité quantitative à neutraliser l'ion hydrogène; elle s'exprime en milligrammes par litre de carbonate de calcium. Cette méthode est basée sur la méthode *Alkalinity, titration method* des *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

L'acidité de l'eau est sa capacité quantitative à neutraliser l'ion hydroxyle; elle s'exprime en milligrammes de carbonate de calcium. L'acidité est généralement causée par la présence d'acides minéraux (sulfuriques), d'acides faiblement dissociés (phosphoriques, carboniques, acétiques) ainsi que par des sels d'acides forts et de bases faibles. La présence d'acide humique extrait de zones marécageuses ou de tourbières contribue à l'acidité de l'eau. Les effluents des mines et des usines productrices d'explosifs de même que les liqueurs de sulfites provenant des usines de pâtes et papiers sont d'autres sources contribuant à l'acidité de l'eau. Cette méthode est basée sur la méthode *Acidity, titration method* des *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer l'alcalinité ou l'acidité dans les échantillons aqueux.

Les limites de détection rapportées et les domaines d'application pour l'alcalinité et l'acidité sont indiqués dans le tableau suivant. Les valeurs obtenues sont pour un volume d'échantillon de 40 ml et une solution d'acide sulfurique 0,02 N.

Paramètre	Limite de détection rapportée (mg/l CaCO ₃)	Domaine d'application (mg/l CaCO ₃)
Alcalinité	8	8 à 1 000
Acidité	6	6 à 1 000

En utilisant un volume d'échantillon de 40 ml et une solution d'acide sulfurique 0,10 N, le domaine d'application se situe entre 1 000 mg/l et 5 000 mg/l CaCO₃.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Pour l'alcalinité, une portion d'échantillon est titrée avec une solution d'acide sulfurique jusqu'à un pH de 4,5. L'alcalinité totale est exprimée en mg/l CaCO₃.

Pour l'acidité, une portion d'échantillon est titrée avec une solution d'hydroxyde de sodium jusqu'à un pH de 8,3. L'acidité est exprimée en mg/l CaCO₃.

3. INTERFÉRENCE

Toute substance formant une pellicule adhérent aux parois des électrodes peut influencer le temps de réponse.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

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

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre.

Aucun agent de préservation n'est requis. Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 14 jours.

5. APPAREILLAGE

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

5.1. Titrateur automatique

5.2. Une électrode combinée pour la mesure du pH

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites s'il y a un changement de couleur à la solution ou s'il y a formation d'un précipité.

6.1. Acide sulfurique, H₂SO₄ (pour l'alcalinité)

6.2. Carbonate de sodium, Na₂CO₃ (pour l'alcalinité)

6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2) (pour l'acidité)

6.4. Biphtalate de potassium, KHC₈H₄O₄ (CAS n° 877-24-7) (pour l'acidité)

6.5. Solutions tampons pour étalonner le pH-mètre (pour l'alcalinité et l'acidité)

6.6. Solution d'acide sulfurique d'environ 1,0 N (pour l'alcalinité)

Diluer 28 ml de H_2SO_4 (cf. 6.1) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau

6.7. Solution d'acide sulfurique d'environ 0,1 N (pour l'alcalinité)

Diluer 100 ml de H_2SO_4 d'environ 1,0 N (cf. 6.6) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.8. Solution d'acide sulfurique d'environ 0,02 N (pour l'alcalinité)

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit : diluer 40 ml de la solution de H_2SO_4 d'environ 1,0 N (cf. 6.7) dans environ 1 800 ml d'eau et compléter à 2 000 ml avec de l'eau. Cette solution devra être étalonnée selon la procédure décrite à la section 7.2.

Lorsque cette solution est étalonnée, elle se conserve 6 mois.

6.9. Solution de carbonate de sodium d'environ 0,04 N (pour l'alcalinité)

Sécher environ 5 g de Na_2CO_3 (cf. 6.2) pendant 4 heures à 250 °C. Laisser refroidir dans un dessiccateur, peser exactement environ 2,12 g de Na_2CO_3 (cf. 6.2) et le dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve une semaine.

6.10. Solution d'hydroxyde de sodium, 1,0 N (pour l'acidité)

Peser exactement environ 40 g de NaOH (cf. 6.3) et le dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.11. Solution d'hydroxyde de sodium, 0,02 N (pour l'acidité)

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit : diluer 20 ml de la solution de NaOH 1,0 N (cf. 6.10) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Lorsque cette solution est étalonnée, elle se conserve une semaine.

6.12. Solution d'hydroxyde de sodium, 0,20 N (pour l'acidité)

Utiliser une solution commerciale ou la préparer comme suit : diluer 200 ml de la solution de NaOH 1,0 N (cf. 6.10) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.13. Solution de biphthalate de potassium 0,05 N (pour l'acidité)

Sécher le biphthalate de potassium pendant 2 heures à 120 °C. Laisser refroidir dans un dessiccateur, peser exactement environ 2,55 g de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (cf. 6.4) et le dissoudre dans environ 200 ml d'eau. Compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 mois 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. ÉTALONNAGE DU pH-MÈTRE

- Vérifier l'état de l'électrode et dégager l'orifice.
- Étalonner le pH-mètre avec les solutions tampons.

7.2. ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE POUR L'ALCALINITÉ

Pour étalonner la solution d'acide sulfurique 0,02 N, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution de Na_2CO_3 (cf. 6.9) d'environ 0,04 N dans un becher de 250 ml.

NOTE – Si la solution d'acide sulfurique 0,1 N est étalonnée (valeur d'alcalinité élevée), utiliser 40 ml de la solution de carbonate de sodium 0,04 N.

- Diluer à environ 40 ml ou plus avec de l'eau et titrer jusqu'à un pH de 4,5. Noter le volume ajouté.

La concentration de H_2SO_4 exprimée en normalité est calculée de la façon suivante :

$$N = \frac{A \times B}{53 \times C \times V}$$

où

N : normalité de la solution de H_2SO_4 (N);

A : poids de Na_2CO_3 utilisé pour la préparation de la solution de Na_2CO_3 d'environ 0,04 N (g);

B : volume de la solution de Na_2CO_3 d'environ 0,04 N utilisée (10 ml);

C : volume de la solution de H_2SO_4 utilisée (ml);

V : volume de Na_2CO_3 préparé (litre);

53 : poids d'un équivalent de Na_2CO_3 exprimé en g.

7.3. ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION D'HYDROXYDE DE SODIUM POUR L'ACIDITÉ

Pour étalonner la solution d'hydroxyde de sodium 0,02 N, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ d'environ 0,05 N (cf. 6.13) et environ 20 ml d'eau dans un contenant. Pour étalonner la solution de NaOH 0,2 N, utiliser 25 ml de la solution de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (cf. 6.13).

- Titrer jusqu'à un pH de 8,7. Noter le volume ajouté (volume = V).

La concentration de la solution de NaOH exprimée en normalité est calculée de la façon suivante :

$$N = \frac{A \times B}{204,2 \times C \times V}$$

où

- N : normalité de la solution de NaOH (N);
- A : poids de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ utilisé pour la préparation de la solution de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (g);
- B : volume de la solution de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ utilisée (ml);
- C : volume de la solution de NaOH utilisée (ml);
- V : volume préparé de la solution de biphthalate (litre);
- 204,2 : poids d'un équivalent-gramme de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (g).

7.4. DOSAGE DE L'ALCALINITÉ

- Utiliser la solution d'acide sulfurique 0,02 N (cf. 6.8) comme titrant.
- À l'aide d'un cylindre gradué, verser 40 ml d'échantillon dans les béchers de plastique appropriés et les disposer sur l'échantillonneur.
- Titrer l'échantillon jusqu'à un pH de 4,5.

Note – Si le volume de H_2SO_4 0,02 N ajouté est supérieur à 40 ml, refaire l'analyse sur une autre portion d'échantillon en utilisant la solution de H_2SO_4 0,10 N (cf. 6.7).

7.5. DOSAGE DE L'ACIDITÉ

- Utiliser la solution d'hydroxyde de sodium 0,02 N (cf. 6.11) comme titrant.
- À l'aide d'un cylindre gradué, verser 40 ml d'échantillon dans les béchers de plastique appropriés et les disposer sur l'échantillonneur.
- Titrer l'échantillon jusqu'à un pH de 8,3.

Note – Si le volume de NaOH 0,02 N ajouté est supérieur à 40 ml, refaire l'analyse sur une autre portion d'échantillon en utilisant la solution de NaOH 0,20 N (cf. 6.12).

7.6. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination de l'alcalinité ou de l'acidité.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Le résultat d'alcalinité exprimé en mg/l CaCO₃ est calculé par le titrateur et apparaît sur l'imprimante pour chaque becher identifié dans la séquence de l'échantillonneur.

L'alcalinité exprimée en mg/l CaCO₃ est déterminée comme suit :

$$C = \frac{A \times N \times 50\,000}{B}$$

où

- C : alcalinité totale (mg/l CaCO₃);
- A : volume de la solution de H₂SO₄ utilisée (ml);
- B : volume d'échantillon (ml);
- N : normalité de la solution de H₂SO₄ utilisée (N);
- 50 000 : poids d'un équivalent de CaCO₃ exprimé en mg.

Le résultat d'acidité exprimé en mg/l CaCO₃ est calculé par le titrateur et apparaît sur l'imprimante pour chaque becher identifié dans la séquence de l'échantillonneur.

L'acidité exprimée en mg/l CaCO₃ est déterminée comme suit :

$$C = \frac{A \times N \times 50\,000}{B}$$

où

- C : acidité totale (mg/l CaCO₃);
- A : volume de la solution de NaOH utilisée (ml);
- N : normalité de la solution de NaOH utilisée (N);
- B : volume d'échantillon utilisé (ml);
- 50 000 : poids d'un équivalent de CaCO₃ exprimé en mg.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- Pour le blanc de méthode de l'alcalinité, le volume du titrant (H₂SO₄) ne doit pas être supérieur à 0,20 ml. Pour l'acidité, le volume de titrant (NaOH) ne doit pas être supérieur à 0,20 ml.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de répliqués ne doivent pas différer de plus de 10 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION, WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

METTLER TOLEDO. *Guide rapide*, 2006.

METTLER TOLEDO. *Informations d'installation*, 2007.

METTLER TOLEDO. *Lab X titration*, Version 2.6, 2007.

METTLER TOLEDO. *Mode d'emploi*, 2006.

METTLER TOLEDO. *Mode d'emploi, terminal*, 2007.

RADIOMETER COPENHAGEN, TITRALAB. *Operator's Handbook*, 1987.

RADIOMETER COPENHAGEN, TITRALAB. *Introductory and Maintenance Guide*, 1987.

RADIOMETER COPENHAGEN, TITRALAB. *Reference Manual*, 1987.

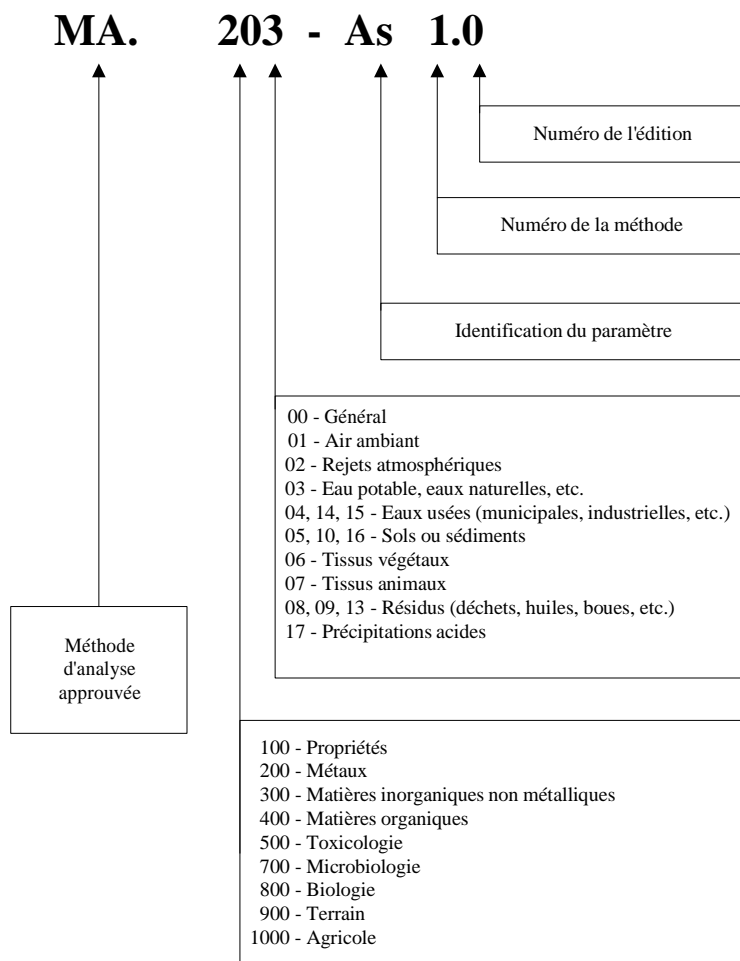
Méthode d'analyse



MA. 300 – Ions 1.3

Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des anions : méthode par chromatographie ionique, MA. 300 – Ions 1.3,
Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des
Parcs du Québec, 2013, 18 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2013

TABLE DES MATIÈRES

1.	DOMAINE D'APPLICATION	5
2.	PRINCIPE ET THÉORIE	6
3.	INTERFÉRENCE	7
4.	PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
5.	APPAREILLAGE	7
6.	RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7.	PROTOCOLE D'ANALYSE	12
7.1.	Préparation de l'échantillon	12
7.1.1.	Échantillon aqueux	12
7.1.2.	Échantillon solide	12
7.1.3.	Échantillon de filtre pour l'air ambiant	13
7.2.	Dosage	14
7.3.	Préparation spéciale de la verrerie	14
8.	CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	14
9.	CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	17
10.	BIBLIOGRAPHIE	17

INTRODUCTION

Les chlorures et les sulfates sont parmi les anions les plus communs. Les principales sources de chlorures sont les effluents d'usine qui utilisent des agents de blanchiment et les usines utilisatrices de produits chlorés. Il est difficile de déterminer quels sont les effets toxiques de l'ingestion de chlorures, puisque les effets observés sont le plus souvent produits par les cations qui leur sont associés.

Les sulfates se trouvent dans les effluents industriels des tanneries, des usines de pâtes et papiers, des usines textiles et dans les effluents de certaines usines de traitement des métaux. Les sulfates, sont parmi les anions les moins toxiques; toutefois, lorsqu'ils sont absorbés en grande quantité, ils provoquent une purgation et une irritation du tube digestif. **Les sulfates se trouvent également dans le secteur du ciment et de la chaux. L'article 58 du Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère indique un critère pour la détermination d'un pourcentage de soufre. Pour ce faire, une méthodologie a été élaborée pour déterminer le pourcentage de soufre, en tenant compte de la concentration des sulfates. L'analyse de sulfates est exigée dans les attestations d'assainissement dans ce secteur.**

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode est utilisée pour la détermination des bromures, des chlorures, des composés de soufre réduits, du dioxyde de soufre, des nitrates, des nitrites et des sulfates dans les échantillons aqueux, des bromures, des chlorures, des nitrates, des nitrites et des sulfates extractibles dans les échantillons solides, des nitrates et des nitrites lixiviés et des nitrates et des sulfates dans les particules contenues sur les filtres provenant d'échantillonneur d'air à grand débit.

Les limites de détection rapportées et les domaines d'application pour chacun des ions sont indiqués dans les tableaux suivants. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

Échantillons aqueux :

Anion	Limite de détection rapportée (mg/l)	Domaine d'application (mg/l)
Bromures	0,10	0,10 à 20
Chlorures	0,05	0,05 à 20
Composés de soufre réduits	0,05	0,05 à 40
Dioxyde de soufre	0,05	0,05 à 27
Nitrates	0,05	0,05 à 10
Nitrites	0,05	0,05 à 20
Sulfates	0,05	0,05 à 40

INTRODUCTION

Échantillons solides :

Anion	Limite de détection rapportée (mg/kg)	Domaine d'application (mg/kg)
Bromures disponibles	1,0	1,0 à 200
Chlorures disponibles	1,0	1,0 à 200
Nitrates disponibles	1,0	1,0 à 100
Nitrites disponibles	0,1	0,1 à 200
Sulfates disponibles	2,0	2,0 à 400

Échantillons solides lixiviés :

Anion	Limite de détection rapportée (mg/l)	Domaine d'application (mg/l)
Nitrates lixiviés	10	10 à 1000
Nitrites lixiviés	10	10 à 2000

Échantillons d'air ambiant :

Anion	Limite de détection rapportée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Domaine d'application ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Nitrates	0,07	0,07 à 14
Sulfates	0,06	0,06 à 13

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les échantillons aqueux sont filtrés si nécessaire. **Pour la détermination des sulfates dans les échantillons provenant de l'industrie du ciment et de la chaux, une extraction à l'acide chlorhydrique est faite pour dissoudre les sulfates.** Pour les autres échantillons solides, une extraction à l'eau est faite afin de dissoudre les anions extractibles. Pour les nitrates et nitrites lixiviés, l'extraction est faite avec le tampon de lixiviation tel qu'il est indiqué dans le Règlement sur les matières dangereuses.

Dans le cas des rejets à l'atmosphère, le dioxyde de soufre et les composés de soufre réduits sont captés dans une solution de peroxyde d'hydrogène. Les deux paramètres sont échantillonnés séparément et l'espèce trouvée dans le barboteur est le sulfate. Les chlorures sont captés dans un barboteur contenant de l'eau.

Pour les filtres provenant d'échantillonneur d'air à grand débit, les nitrates et les sulfates dans les particules retenues sur le filtre sont extraits à l'eau.

Par la suite, les anions contenus dans l'échantillon sont séparés par une colonne échangeuse d'ions à l'aide d'un éluant approprié. Le temps de rétention diffère pour chacun des anions, ce qui permet de les identifier et de les doser. Ils sont dosés à l'aide d'un détecteur conductivimétrique et la conductivité mesurée est proportionnelle à la concentration de l'anion dans l'échantillon.

3. INTERFÉRENCE

Une concentration élevée de n'importe quel ion provoque un étalement du pic au détriment du pic voisin. Tout anion qui a un temps de rétention voisin de l'anion déterminé provoque une interférence. Les acides organiques de faible poids moléculaire interfèrent lors de la détermination des chlorures. Les bisulfates et les oxalates interfèrent avec les sulfates.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre. Aucun agent de préservation n'est ajouté. Conserver les échantillons à environ 4 °C.

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

Pour les échantillons aqueux, le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 48 heures pour les nitrites et les nitrates et 28 jours pour les autres paramètres.

Pour le dioxyde de soufre et les composés de soufre réduits, ajouter du peroxyde d'hydrogène de façon à avoir une concentration finale de peroxyde de 3 % dans l'échantillon. Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Pour les échantillons solides, le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction des anions extractibles ne doit pas excéder 6 mois. Le délai de conservation entre l'extraction et le dosage ne doit pas excéder 48 heures pour les nitrites et les nitrates et 28 jours pour les autres paramètres.

Pour les filtres utilisés pour l'échantillonnage des particules dans l'air, le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 1 an. Le délai de conservation entre l'extraction et le dosage ne doit pas excéder 7 jours.

5. APPAREILLAGE

5.1. Chromatographe ionique incluant une boucle d'injection, une colonne, une précolonne, un suppresseur, un échantillonneur et un détecteur conductivimétrique.

5.2. Bain à ultrasons.

5.3. Agitateur mécanique (environ 280 oscillations par minute).

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indications contraires, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

- 6.1. **Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)**
- 6.2. Bicarbonate de sodium, NaHCO₃ (CAS n° 144-55-8)
- 6.3. Bromure de potassium, KBr (CAS n° 7758-02-3)
- 6.4. Carbonate de sodium anhydre, Na₂CO₃ (CAS n° 497-19-8)
- 6.5. Chlorure de sodium, NaCl (CAS n° 7647-14-5)
- 6.6. Fluorure de sodium, NaF (CAS n° 7681-49-4)

NOTE – Cette solution n'est pas essentielle pour la préparation des solutions étalons. Le fluorure est analysé à l'occasion par chromatographie ionique uniquement pour évaluer la concentration de fluorure. Le dosage des fluorures se fait par colorimétrie.

- 6.7. Nitrate de potassium, KNO₃ (CAS n° 7757-79-1)
- 6.8. Nitrite de sodium, NaNO₂ (CAS n° 7632-00-0)
- 6.9. Sulfate de sodium, Na₂SO₄ (CAS n° 7757-82-6)
- 6.10. Chloroforme (CAS n° 67-66-3)
- 6.11. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.12. **Solution d'acide chlorhydrique 1 N**

Verser 83 ml d'acide chlorhydrique concentré (cf. 6.4) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.13. Solution mère d'éluant de carbonate de sodium 0,5 M et de bicarbonate de sodium 0,0556 M

Peser précisément environ 52,98 g de Na₂CO₃ (cf. 6.4) et 4,667 g de NaHCO₃ (cf. 6.1) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.14. Solution d'éluant de carbonate de sodium 0,0027 M et de bicarbonate de sodium 0,0003 M

Verser 10,8 ml de la solution mère d'éluant de carbonate de sodium 0,5 M et de bicarbonate de sodium 0,0556 M (cf. 6.13) dans un ballon de 2 000 ml et compléter avec de l'eau.

- 6.15. Solution mère d'éluant de carbonate de sodium 0,25 M et de bicarbonate de sodium 0,28 M pour l'analyse des anions dans l'air ambiant

Peser précisément environ 23,325 g de Na_2CO_3 anhydre (cf. 6.4) et 23,525 g de NaHCO_3 (cf. 6.1) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.16. Solution de carbonate de sodium 0,0025 M et de bicarbonate de sodium 0,0028 M pour l'air ambiant

Diluer 20,0 ml de la solution mère d'éluant pour les anions (cf. 6.15) dans environ 1 600 ml d'eau et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

- 6.17. Solution mère de bromures de 10 000 mg/l Br

Utiliser une solution commerciale ou peser précisément environ 2,979 g de KBr (cf. 6.3) préalablement séché à 105 °C pendant une heure et dissoudre dans environ 150 ml d'eau et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois ans à la température ambiante.

- 6.18. Solution mère de chlorures de 10 000 mg/l Cl

Utiliser une solution commerciale ou peser précisément environ 3,298 g de NaCl (cf. 6.5) préalablement séché à 105 °C pendant une heure et dissoudre dans environ 150 ml d'eau et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois ans à la température ambiante.

- 6.19. Solution mère de fluorures de 1 000 mg/l F

Utiliser une solution commerciale ou peser précisément environ 0,553 g de NaF (cf. 6.6) préalablement placé au dessiccateur pendant une nuit et dissoudre dans environ 200 ml d'eau et compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois ans à la température ambiante.

- 6.20. Solution mère de nitrates de 10 000 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$

Utiliser une solution commerciale ou peser précisément environ 14,436 g de KNO_3 (cf. 6.7) préalablement séché à 105 °C pendant une heure et dissoudre dans environ 150 ml d'eau et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois ans à la température ambiante.

- 6.21. Solution mère de nitrites de 10 000 mg/l $\text{NO}_2\text{-N}$

Utiliser une solution commerciale ou peser précisément environ 9,84 g de NaNO_2 (cf. 6.8) préalablement placé au dessiccateur pendant une nuit et dissoudre dans environ 150 ml d'eau. Ajouter 0,4 ml de chloroforme (cf. 6.10) pour préserver et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve un an à 4 °C.

6.22. Solution mère de sulfates de 10 000 mg/l SO₄

Utiliser une solution commerciale ou peser précisément environ 2,96 g de Na₂SO₄ (cf. 6.9) préalablement séché à 105 °C pendant une heure et dissoudre dans environ 150 ml d'eau et compléter à 200 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois ans à la température ambiante.

6.23. Solutions étalons

Préparer les solutions étalons STD-1, STD-2, STD-3, STD-4 et STD-5 à partir des solutions de 1 000 mg/l ou 10 000 mg/l précédentes, de façon que les concentrations finales soient celles indiquées dans le tableau suivant.

Solution étalon	F (mg/l)	Cl (mg/l)	NO ₂ (mg/l N)	Br (mg/l)	NO ₃ (mg/l N)	SO ₄ (mg/l)
STD-5	10	20	20	20	10	40
STD-4	5	10	10	10	5	20
STD-3	2	4	4	4	2	8
STD-2	1	2	2	2	1	4
STD-1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4

6.24. Solution intermédiaire combinée

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide de pipettes, 2,0 ml des solutions étalons de chlorures de 10 000 mg/l (cf. 6.18), de nitrites de 10 000 mg/l N (cf. 6.21) et de bromures de 10 000 mg/l (cf. 6.17), 1,0 ml de la solution étalon de nitrates de 10 000 mg/l NO₃-N (cf. 6.20) et 10,0 ml de la solution étalon de fluorures de 1 000 mg/l (cf. 6.19) et 4,0 ml de la solution étalon de sulfates de 10 000 mg/l (cf. 6.22) dans environ 100 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.25. Solution étalon combinée STD-5

Dans une fiole jaugée de 500 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 50 ml de la solution intermédiaire combinée (cf. 6.24) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.26. Solution étalon combinée STD-4

Dans une fiole jaugée de 500 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 25 ml de la solution intermédiaire combinée (cf. 6.24) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.27. Solution étalon combinée STD-3

Dans une fiole jaugée de 500 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution intermédiaire combinée (cf. 6.24) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.28. Solution étalon combinée STD-2

Dans une fiole jaugée de 500 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 50 ml de la solution étalon combinée STD-5 (cf. 6.25) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.29. Solution étalon combinée STD-1

Dans une fiole jaugée de 500 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 5 ml de la solution étalon combinée STD-5 (cf. 6.25) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.30. Solutions étalons pour l'analyse des anions pour l'air ambiant

Préparer les solutions étalons STD-1, STD-2, STD-3, STD-4 et STD-5 à partir des solutions de 10 000 mg/l précédentes, de façon que les concentrations finales soient celles indiquées dans le tableau suivant.

Solution étalon	NO ₃ (mg/l N)	SO ₄ (mg/l)
5R	5	20
4R	2,5	10
3R	1	4
2R	0,2	0,8
1R	0,05	0,2

Ces solutions se conservent un mois à 4 °C.

6.31. Solution intermédiaire combinée pour l'air ambiant

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide de pipettes, 0,5 ml de la solution étalon de nitrates de 10 000 mg/l NO₃-N (cf. 6.20) et 2 ml de la solution étalon de sulfates de 10 000 mg/l (cf. 6.22) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve un mois à 4 °C.

6.32. Solution étalon combinée 5R pour l'air ambiant

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution intermédiaire combinée pour l'air ambiant (cf. 6.31) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.33. Solution étalon combinée 4R pour l'air ambiant

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 5 ml de la solution intermédiaire combinée pour l'air ambiant (cf.6.31) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.34. Solution étalon combinée 3R pour l'air ambiant

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 20 ml de la solution étalon combinée 5R pour l'air ambiant (cf. 6.32) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.35. Solution étalon combinée 2R pour l'air ambiant

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 20 ml de la solution étalon combinée 3R pour l'air ambiant (cf. 6.34) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.36. Solution étalon combinée 1R pour l'air ambiant

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 25 ml de la solution étalon combinée 2R pour l'air ambiant (cf. 6.35) dans environ 50 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

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 DE L'ÉCHANTILLON

7.1.1. Échantillon aqueux

- Si l'échantillon contient des particules en suspension, filtrer sur une membrane de 0,8 µm.

7.1.2. Échantillon solide

7.1.2.1 **Sulfates extractibles dans les matières premières provenant des industries du ciment et de la chaux**

- **Placer 5 g de d'échantillon préalablement séché à 105 °C dans une bouteille de polyéthylène. Utiliser une portion du solide ayant une granulométrie inférieure à 2 mm.**

- Ajouter 50 ml de la solution de HCl 1N (cf. 6.34) de façon à obtenir un rapport solide : liquide de 1 : 10.
- Agiter lentement le contenu de la bouteille car il est possible qu'il y ait dégagement de gaz.
- Boucher la bouteille et agiter avec l'agitateur mécanique pendant 30 minutes à une vitesse d'environ 280 agitations par minute.

NOTE – Si la quantité d'échantillon n'est pas suffisante, un poids plus petit peut être utilisé. Le volume d'eau ajouté est alors ajusté en tenant compte du rapport solide : liquide de 1 : 10.

- Laisser décanter ou filtrer l'échantillon sur une membrane de 0,8 µm dans un délai de 24 heures après l'extraction.
- Diluer l'échantillon par un facteur de 20 avant d'injecter dans le chromatographe.

7.1.2.2 Anions extractibles pour les échantillons autres que ceux cités en 7.1.2.1

- Placer 10 g de d'échantillon préalablement séché à 105 °C dans une bouteille de polyéthylène. Utiliser une portion du solide ayant une granulométrie inférieure à 2 mm.
- Ajouter 100 ml d'eau de façon à obtenir un rapport solide : liquide de 1 : 10. Agiter avec l'agitateur mécanique pendant 30 minutes à la vitesse « High ».

NOTE – Si la quantité d'échantillon n'est pas suffisante, un poids plus petit peut être utilisé. Le volume d'eau ajouté est alors ajusté en tenant compte du rapport solide: liquide de 1:10.

- Laisser décanter ou filtrer l'échantillon sur une membrane de 0,8 µm dans un délai de 24 heures après l'extraction.

7.1.2.3 Anions lixiviés

- Préparer l'échantillon et effectuer la lixiviation selon la procédure appropriée (voir méthode MA. 100 – lix.com. 1.1 intitulée *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*).
- Diluer l'échantillon par un facteur de 100 avant d'injecter dans le chromatographe.

7.1.3. Échantillon de filtre pour l'air ambiant

- À l'aide d'un poinçon, découper 4 rondelles de 37 mm de diamètre dans la partie exposée du filtre.
- Déposer ces rondelles dans un contenant de polyéthylène de 100 ml. Ajouter 50 ml d'eau et placer le couvercle de façon à ce que le contenant soit fermé hermétiquement.

- Placer le contenant dans un bain à ultrasons pendant 40 minutes sans chauffer tout en s'assurant que le niveau d'eau dans le bain soit supérieur à celui dans les contenants de polyéthylène.
- Retirer les contenants du bain et les agiter.
- Laisser décanter ou filtrer l'échantillon sur une membrane de 0,8 µm et doser les nitrates et les sulfates dans le filtrat dans un délai de 7 jours après l'extraction.

7.2. DOSAGE

L'étalonnage de l'instrument est réalisé en insérant les solutions étalons à chaque séquence d'analyse créée avec le logiciel Chromeleon.

Les anions sont dosés par chromatographie ionique selon les conditions suivantes.

Conditions chromatographiques pour l'air ambiant :

Boucle d'injection :	175 µl
Précolonne :	HPIC AG4A
Colonne :	HPIC AS4A
Suppresseur :	Dionex ASRS
Éluant :	Solution de carbonate de sodium 0,0025 M et de bicarbonate de sodium 0,0028 M (cf. 6.16)
Débit de l'éluant :	2,0 ml/minute
Détecteur :	Conductivité

Conditions chromatographiques pour les autres analyses :

Boucle d'injection :	50 µl
Précolonne :	HPIC AG12A
Colonne :	HPIC AS12A
Suppresseur :	Dionex ASRS
Éluant :	Solution de carbonate de sodium 0,0027 M et de bicarbonate de sodium 0,0003 M (cf. 6.14)
Débit de l'éluant :	1,5 ml/minute
Détecteur :	Conductivité

7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des anions.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les courbes d'étalonnages (courbes quadratiques) sont tracées à partir des surfaces des pics et des concentrations des solutions étalons.

Les résultats en mg/l sont obtenus directement du micro-ordinateur. Les résultats sont exprimés en mg/l pour les liquides, en mg/kg pour les solides et en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ pour l'air pour chacun des anions dosés.

La concentration des anions dans un échantillon aqueux exprimée en mg/l est déterminée comme suit :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration de l'anion dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration de l'anion dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

La concentration en dioxyde de soufre dans l'échantillon exprimée en mg/l SO_2 est déterminée comme suit :

$$C = \frac{A \times 64 \times F}{96}$$

où

- C : concentration de dioxyde de soufre dans l'échantillon (mg/l SO_2);
- A : concentration de sulfate dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution, si nécessaire;
- 64/96 : rapport stœchiométrique entre le SO_2 et le SO_4 .

La concentration en composés de soufre réduits dans l'échantillon exprimée en mg/l SO_4^{-2} est déterminée comme suit :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration de composés de soufre réduits dans l'échantillon (mg/l SO_4^{-2});
- A : concentration de sulfate dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

La concentration des anions dans un échantillon solide exprimée en mg/kg est déterminée comme suit :

$$C = A \times 10 \times F$$

où

- C : concentration de l'anion dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration de l'anion dans la solution dosée (mg/l);
- 10 : facteur entre le poids d'échantillon et le volume d'eau;
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

La concentration des nitrates dans l'air ambiant exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NO}_3$ est déterminée comme suit :

$$C = \frac{A \times 50 \times 1000 \times 10 \times 4,43 \times F}{1000 \times V}$$

où

- C : concentration des nitrates dans l'échantillon ($\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{NO}_3$);
- A : concentration des nitrates dans la solution dosée (mg/l);
- V : volume d'air échantillonné (m^3);
- 50/1 000 : facteur pour le volume;
- 10 : facteur représentant la portion du filtre qui a été extraite (surface exposée/surface prélevée);
- 1 000 : facteur de conversion entre mg et μg ;
- 4,43 : facteur de conversion entre N et NO_3 ;
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

La concentration des sulfates dans l'air ambiant exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_4$ est déterminée comme suit :

$$C = \frac{A \times 50 \times 1000 \times 10 \times F}{1000 \times V}$$

où

- C : concentration des sulfates dans l'échantillon ($\mu\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_4$);
- A : concentration des sulfates dans la solution dosée (mg/l);
- V : volume d'air échantillonné (m^3);
- 50/1 000 : facteur pour le volume;
- 10 : facteur représentant la portion du filtre qui a été extraite (surface exposée/surface prélevée);
- 1 000 : facteur de conversion entre mg et μg ;
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

Le volume d'air échantillonné en m^3 est obtenu selon l'équation suivante :

$$V = [(D \times P) + I] \times T \times 60 \times 0,028317$$

où

- V : Volume échantillonné (m^3);
- D : débit d'air lors de l'échantillonnage (pi^3/min);
- P : pente obtenue lors de la calibration de l'échantillonneur;
- I : ordonnée obtenue lors de la calibration de l'échantillonneur;
- T : durée d'échantillonnage (heures);
- 60 : facteur de conversion entre minute et heure;
- 0,028317 : facteur de conversion entre pi^3 et m^3 .

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.
- Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à la valeur indiquée dans le tableau suivant :

	Cl (mg/l)	NO ₂ (mg/l)	Br (mg/l)	NO ₃ (mg/l)	SO ₄ (mg/l)
Échantillons aqueux	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4
Échantillons solides (cimenterie)	-	-	-	-	8,0
Échantillons solides (autres)	0,2	0,2	0,2	0,1	0,4
Échantillons lixiviés	-	20	-	10	-
Échantillons air ambiant	-	-	-	0,05	0,2

- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.
- Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de répliqués des échantillons liquides ne doivent pas différer de plus de 10 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification et de 20 % pour les échantillons solides.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 80 % et 120 % pour les liquides et entre 70 % et 130 % pour les solides.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [\[http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf\]](http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf)

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*, MA. 100 – Lix.com.1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom11.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

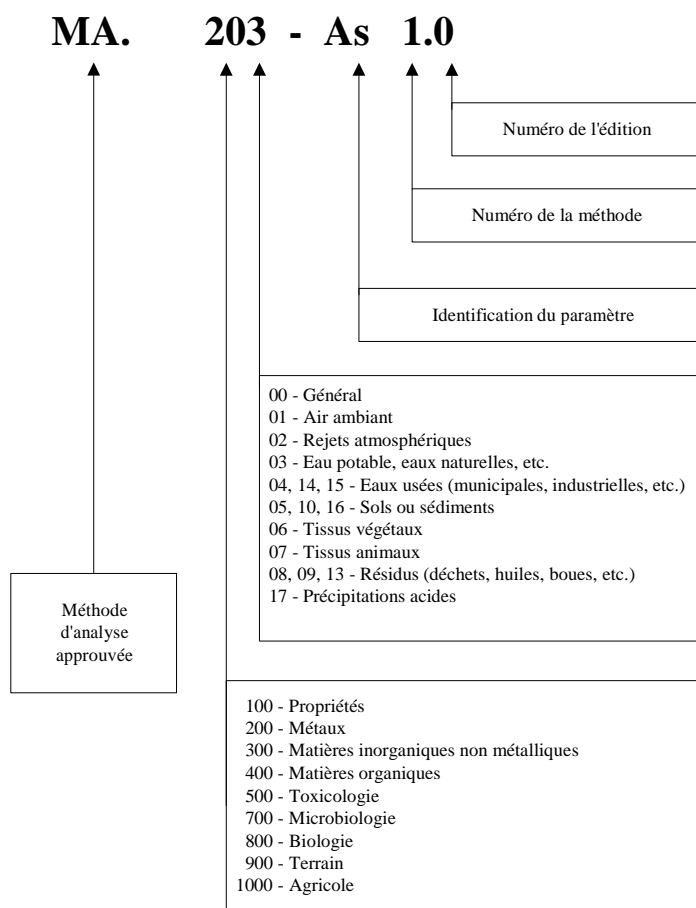
Méthode d'analyse



MA. 400 – HYD. 1.1

Détermination des hydrocarbures pétroliers (C_{10} à C_{50}) :
dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée
à un détecteur à ionisation de flamme

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des hydrocarbures pétroliers (C₁₀ à C₅₀) : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme, MA. 400 – HYD. 1.1, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 16 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2013

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCES	6
4. CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1. Préparation du matériel	9
7.2. Extraction des hydrocarbures	9
7.3. Dosage	13
8. CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	15
8.1. Calculs	15
8.2. Expression des résultats	15
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	16
10. BIBLIOGRAPHIE	16

INTRODUCTION

Les hydrocarbures d'origine pétrolière sont des composés organiques à base de carbone et d'hydrogène provenant de la distillation du pétrole. Ils peuvent être linéaires (paraffines), ramifiés (isoparaffines), cycliques (naphtènes), aromatiques ou oléfiniques (contenant un ou plusieurs liens doubles).

Les produits pétroliers sont des mélanges complexes qui peuvent contenir des centaines d'hydrocarbures différents, tous dans des concentrations variables et dont plusieurs sont non identifiés. Par exemple, la composition de l'essence fraîche varie selon l'origine du pétrole brut de départ, le procédé de fabrication ou le grade et peut contenir plusieurs centaines de produits différents, allant du propane aux composés aromatiques ayant dix carbones, de même que certains additifs.

Bien que les produits pétroliers contiennent des traces de composés polaires tels que les mercaptans, les alcools, les phénols, les indoles et les pyrroles, les produits pétroliers sont constitués majoritairement d'hydrocarbures non polaires. Généralement, ils sont utilisés comme carburant, lubrifiant ou diluant.

Lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement, les constituants du produit pétrolier sont altérés par des mécanismes de biodégradation, d'évaporation, de lixiviation, etc. et présentent, à l'analyse, des patrons chromatographiques tout à fait différents de ceux des mélanges frais. Les composés observés après la dégradation correspondent alors aux fractions les plus persistantes du mélange original.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique au dosage des hydrocarbures pétroliers (C₁₀ à C₅₀) dans les matières liquides aqueuses, les matières solides et les matières liquides organiques, incluant les matières dangereuses.

Le domaine d'étalonnage se situe entre 20 et 2 500 µg/ml d'hydrocarbures. La limite de détection méthodologique (LDM) correspond à environ 0,1 mg/l pour les matières liquides aqueuses et 30 mg/kg pour les matières solides.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les échantillons de matières liquides aqueuses sont extraits avec de l'hexane à l'aide d'un agitateur mécanique. Les échantillons de matières solides sont d'abord déshydratés avec du sulfate de magnésium anhydre, puis extraits avec de l'hexane à l'aide d'un bain à ultrasons. Quant aux matières liquides organiques, elles sont **directement** diluées dans l'hexane.

Par la suite, du gel de silice est ajouté à l'extrait pour adsorber les substances polaires, puis l'hexane surnageant est analysé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID).

La concentration des hydrocarbures présents dans l'échantillon est déterminée en comparant la surface totale de l'ensemble des pics de n-C₁₀ à n-C₅₀ avec les surfaces des étalons ayant servi à établir la courbe d'étalonnage dans les mêmes conditions de dosage.

3. INTERFÉRENCES

Tous les composés autres que les hydrocarbures pétroliers, qui sont solubles dans l'hexane et qui répondent au détecteur à ionisation de flamme, peuvent entraîner une surestimation de la concentration des hydrocarbures pétroliers.

Les terreaux fabriqués à partir de certains composts peuvent contenir entre autres des hydrocarbures qui ne sont pas d'origine pétrolière mais qui peuvent interférer dans la région chromatographique C₁₀-C₅₀. De même, des sols riches en composés organiques naturels peuvent poser le même type de problème lors de l'évaluation de ce paramètre. Les utilisateurs de cette méthode doivent tenir compte de cet aspect lors de l'analyse de sols.

Les résidus lourds du pétrole peuvent contenir une portion non soluble dans l'hexane.

4. CONSERVATION

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

À titre d'exemple, les échantillons d'eaux usées (effluents) peuvent être conservés 28 jours à 4 °C. Les échantillons de sols peuvent être conservés indéfiniment à - 20 °C ou 14 jours à 4 °C. Les autres échantillons solides et les matières liquides organiques peuvent être conservés 6 mois à 4 °C.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,01 g
- 5.2. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,0001 g
- 5.3. Agitateur rotatif, à environ 12 rotations à la minute (Rollacell)
- 5.4. Agitateur à culbutage, à environ 100 rotations à la minute (Reax)
- 5.5. Bain à ultrasons dont la puissance est d'environ 200 watts
- 5.6. Système d'évaporation sous jet d'azote avec aiguilles (N-Evap)
- 5.7. Chromatographe en phase gazeuse muni d'un injecteur automatique « on column », couplé à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID)
- 5.8. Colonne chromatographique capillaire de type DB-1 ou l'équivalent dont les dimensions sont de 15 m x 0,53 mm Di x 0,15 µm

- 5.9. Logiciel d'acquisition et de traitement des données
- 5.10. Bouteille claire de 40 ml en verre de borosilicate avec septum de silicone TFE 22 mm et bouchon approprié
- 5.11. Bouteille à centrifugation de 250 ml ou bouteille en verre à large goulot de 250 ml avec couvercle en téflon
- 5.12. Fioles jaugées de classe A de 50 ml et de 100 ml
- 5.13. Pipettes volumétriques de classe A de 5, 10, 20 et 50 ml
- 5.14. Seringues à capacité de 500 µl et de 1 000 µl
- 5.15. Cylindre gradué de 1 000 ml ($\pm 5,0$ ml)
- 5.16. Tubes jetables de 15 ml avec bouchons
- 5.17. Ampoules à décantation de 1 l
- 5.18. Colonnnette de verre pour sulfate de sodium
- 5.19. Filtre Whatman 41
- 5.20. Laine de verre

Décontaminer la laine de verre à l'aide d'hexane (*cf.* 6.6) avant son utilisation.

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

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

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

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

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

- 6.1. Acide sulfurique (CAS n° 7664-93-9), H₂SO₄
- 6.2. Solution d'acide sulfurique 50 % (V/V)

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

- 6.3. Sulfate de magnésium anhydre (CAS n° 7487-88-9), MgSO₄

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

- 6.4. Sulfate de sodium anhydre 12-60 mesh (CAS n° 7757-82-6), Na₂SO₄

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

- 6.5. Gel de silice 60-200 mesh grade 62 (CAS n° 112926-00-8), SiO₂

Traiter le gel de silice en le chauffant à 110 °C pendant au moins 8 heures pour en éliminer l'eau résiduelle.

- 6.6. Hexane (CAS n° 110-54-3)

- 6.7. n-Décane (CAS n° 124-18-5), n-C₁₀

- 6.8. n-Pentacontane (CAS n° 6596-40-3), n-C₅₀

- 6.9. Solution fenêtre (qualitative) pour déterminer la plage d'intégration (n-C₁₀ à n-C₅₀)

NOTE – Cette solution sert à baliser les bornes d'intégration de la plage C₁₀-C₅₀.

Dans un premier temps, diluer environ précisément 15 mg de n-décane (*cf.* 6.7) dans une fiole jaugée de 100 ml et compléter avec de l'hexane. Puis, dans une autre fiole jaugée de 100 ml, dissoudre environ précisément 1,5 mg de n-pentacontane (*cf.* 6.8) dans environ 70 ml d'hexane (*cf.* 6.6). Immerger la fiole dans un bécher d'eau chaude placé dans un bain à ultrasons pendant 20 minutes. À l'aide d'une pipette volumétrique, ajouter précisément 10 ml de la solution de n-décane. Laisser revenir à température ambiante et compléter à 100 ml avec de l'hexane (*cf.* 6.6). Conserver à la température ambiante.

- 6.10. Solution étalon de diesel altéré à 50 % à 5 000 µg/ml (« Diesel fuel no. 2 ») de la compagnie Restek

- 6.11. Solutions pour courbe d'étalonnage

À partir de la solution étalon de diesel altéré à 50 % à 5 000 µg/ml (*cf.* 6.10), préparer une série de solutions étalons dans l'hexane (*cf.* 6.6). Les concentrations visées sont de 20, 50, 100, 1 000 et 2 500 µg/ml.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

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

7.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL

Tout le matériel utilisé (verrerie, pinces, laine de verre, Na₂SO₄, etc.) doit préalablement être décontaminé avec les solvants appropriés.

7.2. EXTRACTION DES HYDROCARBURES

7.2.1. Matières liquides aqueuses

NOTE – Lorsqu'un échantillon aqueux contient des particules (plus de 1 cm dans le fond du contenant), se référer à la section 7.2.2.

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

NOTE – Le volume précis est mesuré et noté après l'extraction et la séparation des phases.

- Si possible, rincer la bouteille d'échantillonnage avec environ 50 ml d'hexane (cf. 6.6) et transvider le solvant dans la bouteille d'extraction.
- Agiter manuellement la bouteille d'extraction pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S'assurer que le goulot de la bouteille est propre et sec.
- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif et laisser tourner pendant une nuit.
- Transférer l'échantillon dans une ampoule à décantation de 1 litre. Laisser les phases se séparer.
- Recueillir la phase aqueuse (phase inférieure) dans la bouteille d'extraction et faire passer la phase organique (phase supérieure) sur une colonnette de Na₂SO₄ anhydre (cf. 6.4), puis la recueillir dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Ajouter environ 30 ml d'hexane (cf. 6.6) à la phase aqueuse.
- Agiter manuellement la bouteille d'extraction pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S'assurer que le goulot de la bouteille est propre et sec.
- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif et laisser tourner pendant au moins une heure.
- Répéter les étapes de séparation et de récupération des phases.

NOTE – S’il y a présence d’émulsion, la technique pour l’éliminer dépend de la nature de l’échantillon; elle peut inclure le brassage, la filtration sur laine de verre, la centrifugation, l’utilisation d’un bain à ultrasons, l’addition de sel ou d’autres méthodes physiques.

- À l’aide d’un cylindre gradué de 1 000 ml, mesurer précisément à 5 ml près le volume de phase aqueuse qui a été extrait. Noter le volume.
- Rincer l’ampoule et la colonnette avec l’hexane, puis compléter la fiole jaugée à 100 ml avec de l’hexane (cf. 6.6). Homogénéiser.
- Prélever environ 10 ml de la fiole jaugée de 100 ml et transférer ce volume dans un tube de 15 ml muni d’un bouchon de téflon.
- Ajouter à ce tube environ 0,75 g de gel de silice (cf. 6.5) pour en éliminer les substances polaires.
- Brasser les tubes au moins 10 minutes au moyen de l’agitateur à culbutage. Si le dépôt de gel de silice semble très foncé, transférer le surnageant et répéter cette étape avec une nouvelle portion d’environ 0,5 g de gel de silice.
- Laisser déposer le gel de silice. Prélever l’hexane avec une pipette Pasteur et transférer dans un microflacon (vial).
- Si le résultat du dosage est inférieur à la LQM calculée avec cette procédure, l’extrait doit être concentré par 20 en utilisant un système d’évaporation sous jet d’azote, à température ambiante. Cette concentration permet alors d’atteindre toutes les exigences réglementaires.

NOTE – Le blanc est soumis à la même concentration que les échantillons.

- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

7.2.2. Échantillons de matières liquides aqueuses contenant des particules

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et les laisser reposer à température ambiante environ 30 minutes.
- Acidifier l’échantillon à $\text{pH} \leq 2$ à l’aide d’une solution d’acide sulfurique 50 % (cf. 6.2) s’il y a lieu.
- Homogénéiser et filtrer un volume d’environ 800 ml d’échantillon sur un filtre Whatman 41.
- Transvider le filtrat dans une bouteille d’extraction en verre à goulot étroit muni d’un bouchon de téflon.

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

7.2.2.1 Traitement du filtre

- Transférer le filtre dans une bouteille à centrifugation.
- Ajouter environ 5 g de MgSO_4 anhydre (cf. 6.3). Triturer jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Il peut être nécessaire de rajouter du MgSO_4 pour assécher complètement l'échantillon.
- À l'aide d'une pipette volumétrique, ajouter précisément 50 ml d'hexane (cf. 6.6). Mouiller complètement et couvrir l'ouverture du contenant.
- Mettre au bain à ultrasons pendant 10 minutes en s'assurant que le niveau d'eau dans le bain est égal ou supérieur au niveau d'hexane dans les bouteilles d'extraction.

7.2.2.2 Traitement du filtrat

- Rincer le contenant d'échantillonnage, l'entonnoir Büchner et l'erlenmeyer ayant servi à la filtration avec environ 25 ml d'hexane (cf. 6.6) et transférer le tout dans la bouteille contenant le filtrat.
- Agiter manuellement la bouteille d'extraction pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S'assurer que le goulot de la bouteille est propre et sec.
- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif et laisser tourner pendant une nuit.
- Transférer l'échantillon dans une ampoule à décantation de 1 litre. Laisser les phases se séparer.
- Recueillir la phase aqueuse (phase inférieure) dans la bouteille d'extraction et faire passer la phase organique (phase supérieure) sur une colonnette de Na_2SO_4 anhydre (cf. 6.4), puis la recueillir dans une fiole jaugée de 50 ml.
- Ajouter environ 15 ml d'hexane (cf. 6.6) à la phase aqueuse.
- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif et laisser tourner pendant au moins une heure.
- Répéter les étapes de séparation et de récupération des phases.

NOTE – S'il y a présence d'émulsion, la technique pour l'éliminer dépend de la nature de l'échantillon; elle peut inclure le brassage, la filtration sur laine de verre, la centrifugation, l'utilisation d'un bain à ultrasons, l'addition de sel ou d'autres méthodes physiques.

- À l'aide d'un cylindre gradué de 1 000 ml, mesurer précisément à 5 ml près le volume de phase aqueuse qui a été extrait. Noter le volume.
- Rincer l'ampoule et la colonnette avec l'hexane, puis compléter la fiole jaugée à 50 ml avec de l'hexane (cf. 6.6). Homogénéiser.

7.2.2.3 Combinaison des extraits du filtre et du filtrat

- Le volume final d'extraction est 100 ml (50 ml de l'extrait du filtre et 50 ml de l'extrait du filtrat).
- À l'aide de pipettes volumétriques, transférer précisément un volume égal de chacun des deux extraits dans un tube de 15 ml muni d'un bouchon de téflon (ex. : 5 ml de l'extrait du filtre et 5 ml de l'extrait du filtrat). Homogénéiser.
- Ajouter environ 0,5 g de gel de silice (*cf.* 6.5) pour en éliminer les substances polaires.
- Brasser les tubes au moins 10 minutes au moyen de l'agitateur à culbutage. Si le dépôt de gel de silice semble très foncé, transférer le surnageant et répéter cette étape avec une nouvelle portion d'environ 0,5 g de gel de silice.
- Laisser déposer le gel de silice. Prélever le surnageant avec une pipette Pasteur et le transférer dans un microflacon (vial).
- Si le résultat du dosage est inférieur à la LQM calculée avec cette procédure, l'extrait doit être concentré par 20 en utilisant un système d'évaporation sous jet d'azote, à température ambiante. Cette concentration permet alors d'atteindre toutes les exigences réglementaires.

NOTE – Le blanc est soumis à la même concentration que les échantillons.

- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

7.2.3. Échantillons de matières solides

- Homogénéiser l'échantillon et prélever environ précisément 5,00 g d'échantillon (balance avec une précision de $\pm 0,01$ g) dans une bouteille de 40 ml. Éviter les particules supérieures à 5 mm. Noter le poids.
- Ajouter environ 2,5 g de MgSO_4 anhydre (*cf.* 6.3). Triturer jusqu'à l'obtention d'une poudre fine. Il peut être nécessaire de rajouter du MgSO_4 pour assécher complètement l'échantillon.
- À l'aide d'une pipette volumétrique, ajouter précisément 20 ml d'hexane (*cf.* 6.6).
- Mettre au bain à ultrasons pendant 10 minutes en s'assurant que le niveau d'eau dans le bain est égal ou supérieur au niveau d'hexane dans les bouteilles d'extraction.
- Ajouter environ 1,5 g de gel de silice (*cf.* 6.5) directement dans la bouteille contenant l'extrait pour en éliminer les substances polaires.
- Brasser les tubes au moins 10 minutes au moyen de l'agitateur à culbutage. Si le dépôt de gel de silice semble très foncé, transférer le surnageant et répéter cette étape avec une nouvelle portion d'environ 0,5 g de gel de silice.

- Laisser déposer le gel de silice. Prélever le surnageant avec une pipette Pasteur et le transférer dans un microflacon (vial).
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

7.2.4. Matières liquides organiques

- Peser environ précisément 0,0100 g (balance avec une précision de $\pm 0,0001$ g) dans un tube de 15 ml muni d'un bouchon de téflon et ajouter précisément 10 ml d'hexane (cf. 6.6) à l'aide d'une pipette volumétrique et homogénéiser.
- Si nécessaire (présence de gouttelettes d'eau), filtrer sur colonnette de Na_2SO_4 anhydre (cf. 6.4).
- Ajouter environ 0,5 g de gel de silice (cf. 6.5) pour éliminer les substances polaires.
- Brasser les tubes au moins 10 minutes au moyen de l'agitateur à culbutage. Si le dépôt de gel de silice semble très foncé, transférer le surnageant et répéter cette étape avec une nouvelle portion d'environ 0,5 g de gel de silice.
- Laisser déposer le gel de silice. Prélever aussitôt le surnageant avec une pipette Pasteur et le transférer dans un microflacon (vial).
- Si le résultat du dosage ne satisfait pas aux exigences réglementaires, reprendre l'extraction avec environ précisément 0,0500 g d'échantillon dans précisément 10 ml d'hexane (cf. 6.6).
- Effectuer le dosage tel que décrit à la section 7.3.

7.3. DOSAGE

7.3.1. Conditions instrumentales

Injecteur :	« On column », sans chauffage
Colonne :	DB-1 (ou l'équivalent) d'une longueur de 15 m \times 0,53 mm Di avec une phase stationnaire de 0,15 μm Gaz vecteur : Hélium Débit visé : 1,0 ml/min (visé 38 cm/s)
Programmation du four :	Température initiale : 35 °C durant 0,25 minute Palier de programmation Taux : 30 °C/min Final : 300 °C durant 21 minutes
Détecteur FID :	Température du détecteur : 320 °C
Volume d'injection :	1 μl

Note – Les conditions instrumentales peuvent varier selon l'équipement utilisé. Les objectifs à atteindre sont que le temps de rétention du n-C₁₀ soit supérieur d'au moins 0,5 minute par rapport à la fin du pic solvant et que le temps final de la programmation soit au minimum 2 minutes après la fin du n-C₅₀.

7.3.2. Compensation du détecteur et ajustement des bornes d'intégration (C₁₀ et C₅₀)

Lorsque la ligne de base du GC-FID ne permet plus une intégration adéquate (ex. étalon ou blanc de méthode), refaire une compensation sur l'appareil en effectuant une course chromatographique sans injecter de solvant (« run à blanc »). Utiliser le mode de compensation de signal (*signal compensation*) lors des injections subséquentes. L'hexane injecté en début de journée permet rapidement de déterminer si une nouvelle compensation est nécessaire.

Lors de changements majeurs des conditions instrumentales, injecter la solution fenêtrée (cf. 6.9) pour ajuster la plage d'intégration (n-C₁₀ à n-C₅₀).

7.3.3. Étalonnage de départ ou lors de changements majeurs

Injecter d'abord les solutions étalons de 20, 50, 100, 1 000 et 2 500 µg/ml (cf. 6.11) pour obtenir une courbe d'étalonnage des hydrocarbures sur GC-FID.

Les courbes de régression linéaire sont faites lors de l'implantation de la méthode d'analyse, lors de tout changement chromatographique de nature à changer ces courbes d'étalonnage ou lorsque les étalons de vérification ne répondent plus aux critères d'acceptabilité.

La courbe est considérée comme acceptable si le coefficient de détermination (r^2) est $\geq 0,990$ (coefficient de corrélation (r) $\geq 0,995$).

À noter que les points doivent être le plus près possible de la droite de régression et qu'un minimum de trois points est nécessaire pour réaliser l'étalonnage.

L'utilisation d'un facteur de réponse moyen, avec un minimum de trois points, peut être utilisé au lieu de la régression linéaire à condition que l'écart type soit de 20 % et moins.

7.3.4. Vérification des étalons en inconnu et dosage

Les étalons, les échantillons et les éléments de contrôle de la qualité sont injectés selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est élaborée à titre indicatif.

- 1- Solvant des étalons
- 2- Étalon de bas niveau (1 ou 2)
- 3- Étalon de niveau 3
- 4- Blanc de méthode
- 5- Élément de contrôle de la qualité (matériau de référence, duplicata, répliquat, etc.)
- 6- Extraits des échantillons (maximum 10 en incluant le blanc et les éléments de contrôle de la qualité)
- 7- Étalon (autre niveau que ceux précédemment utilisés)
- 8- Extraits des échantillons (maximum 10)

- 9- Étalon de niveau 5
- 10- Étalon de niveau 1
- 11- Fin de séquence : étalons restants ou MR si tous les étalons ont été injectés au moins une fois

Intégrer l'ensemble des pics de n-C₁₀ à n-C₅₀ en s'assurant que l'intégration commence et finisse à la ligne de base.

Les solutions étalons sont dosées en inconnu lors de chaque séquence de dosage. La courbe d'étalonnage est refaite lorsqu'un étalon de vérification génère une valeur dont l'écart dépasse les critères d'acceptabilité.

Dans le cas où l'étalon de niveau « x » qui suit une série d'injections (10) n'est pas acceptable, la courbe d'étalonnage est à refaire à l'aide des étalons de différents niveaux répartis à travers la séquence et sert à doser la série de 10 injections qui précède le niveau « x » invalidé.

8. CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. CALCULS

Lorsque le logiciel de calcul utilise la régression linéaire, l'équation utilisée est la suivante :

$$Y = mX + b$$

où

- Y : réponse du détecteur pour l'analyte*;
- m : pente de la droite de régression;
- X : concentration de l'analyte;
- b : ordonnée à l'origine.

* L'unité de la réponse est : « *count* » (réponse du détecteur/unité de surface)

Le logiciel génère la courbe d'étalonnage, qui est la réponse obtenue pour chacune des solutions étalons en fonction de leur concentration.

8.2. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont exprimés en mg/l ou en mg/kg d'hydrocarbures pétroliers (C₁₀ à C₅₀), selon la nature de l'échantillon, d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times B}{D} \times F$$

où

- C : concentration des hydrocarbures pétroliers (C₁₀ à C₅₀) contenus dans l'échantillon (mg/l ou mg/kg);
- A : concentration des hydrocarbures pétroliers (C₁₀ à C₅₀) contenus dans la solution dosée déterminée à l'aide de la courbe d'étalonnage (µg/ml);

- B : volume final de la solution dosée (ml);
 D : volume ou poids de l'échantillon analysé (ml ou g);
 F : facteur de dilution ou de concentration de la solution dosée.

Pour les matières solides requérant un résultat sur base sèche, les résultats sont exprimés en mg/kg de matière sèche en tenant compte du pourcentage d'humidité déterminé sur un aliquote de l'échantillon.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Courbe d'étalonnage	Coefficient de détermination (r^2) $\geq 0,990$
Blanc de méthode	\leq LQM
Étalons de contrôle	± 20 % (sauf pour l'étalon de bas niveau)
Matériaux de référence	Chartes de contrôle ($\pm 2 \sigma$)
Duplicata	± 30 % si les résultats sont supérieurs à 10 X LDM

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE DU QUÉBEC. *Problématique des sols et des eaux souterraines contaminés par des produits pétroliers : sélection des paramètres analytiques*, 1993.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC. *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés*, Les Publications du Québec, 1999, 120 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, OFFICE OF WATER ENGINEERING AND ANALYSIS DIVISION (4303). *Method 1664: N-Hexane Extractable Material (HEM) and Silica Gel Treated N-Hexane Extractable Material (SGT-HEM) by Extraction and Gravimetry (Oil and Grease and Total Petroleum Hydrocarbons)*, EPA-821-B-94-004b, 1995.

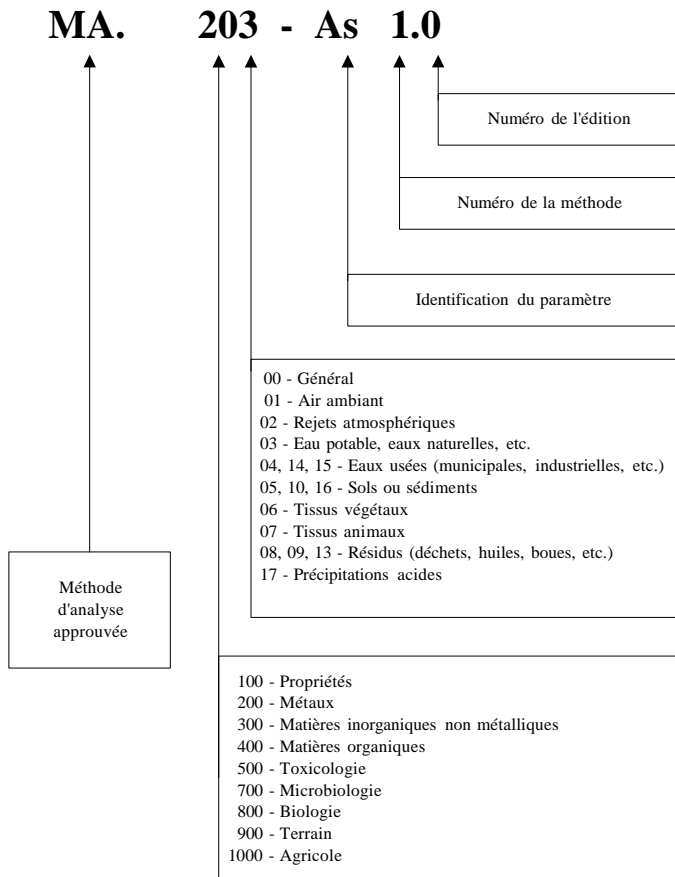
Méthode d'analyse



MA. 300 – C 1.0

Détermination du carbone inorganique dissous, du carbone organique dissous et du carbone organique total : méthode par détection infrarouge

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination du carbone inorganique dissous, du carbone organique dissous et du carbone organique total : méthode par détection infrarouge, MA. 300 – C 1.0, Rév. 3,
Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2011,
11 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2011

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	6
3.1. Interférence	6
3.2. Limite de détection	6
3.3. Limite de quantification	6
3.4. Sensibilité	6
3.5. Fidélité	6
3.6. Justesse	7
3.7. Pourcentage de récupération	7
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	9
7.1. Préparation du matériel	9
7.2. Préparation des échantillons	9
7.3. Dosage	9
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	11
10. BIBLIOGRAPHIE	11

INTRODUCTION

Le carbone organique trouvé dans les eaux naturelles est composé en majeure partie de substances humiques, de matériaux végétaux et animaux partiellement dégradés ainsi que de substances organiques provenant de divers effluents municipaux et industriels, en particulier les usines de pâtes et papiers. Pour un effluent donné, une corrélation peut être établie entre le carbone organique dissous et la demande chimique ou biochimique en oxygène. Cette mesure permet donc de suivre l'évolution de la pollution organique dans les milieux aquatiques et de faciliter la surveillance d'un procédé de traitement des eaux usées.

Quant au carbone inorganique dissous, il représente l'acide carbonique, les carbonates et les bicarbonates présents dans l'eau. L'acide carbonique provient du bioxyde de carbone de l'atmosphère combiné avec de l'eau, tandis que les carbonates et les bicarbonates proviennent des roches carbonatées en contact avec les nappes d'eau. Les principales sources d'émission de bicarbonates dans l'environnement sont les effluents d'industries qui utilisent les sels de bicarbonates, reconnus pour leur grande solubilité dans l'eau. Ces effluents industriels peuvent en contenir d'importantes quantités.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination du carbone organique dissous et du carbone inorganique dissous dans les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux usées de même qu'à la détermination du carbone organique total dans l'eau potable.

Le domaine d'application se situe entre 0,20 et 20 mg/l C.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Pour l'analyse du carbone organique total (COT), tout comme le carbone organique dissous (COD), l'échantillon contenant des composés carbonylés est introduit dans un tube chauffé à 680 °C qui contient un catalyseur agissant comme oxydant. Les composés de combustion et de dégradation sont sous forme de CO₂, qui est analysé par détection infrarouge et quantifié par comparaison à une courbe d'étalonnage. Le carbone organique dissous (COD) et le carbone organique total (COT) réfèrent au carbone organique non volatile, qui est mesuré en acidifiant l'échantillon au préalable à l'aide de l'acide chlorhydrique 1 N et en y faisant barboter de l'air de qualité ultrapure.

Pour la détermination du carbone inorganique dissous (CID), l'échantillon et une solution acide (H₃PO₄) sont mis en contact dans un tube réacteur à l'intérieur duquel barbote un gaz vecteur. Seuls les composés inorganiques sont décomposés en CO₂, qui est détecté par l'analyseur infrarouge. Le carbone qui est sous forme de carbonate et bicarbonate est mesuré par cette méthode (CID).

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*.

3.1. INTERFÉRENCE

Tout produit de décomposition ou de combustion, autre que le CO₂, susceptible d'interférer à l'infrarouge.

Le CO₂ contenu dans l'air ambiant peut être une source de contamination ; c'est pourquoi il est préférable de sceller les tubes lorsqu'ils sont placés sur l'échantillonneur.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection pour le COD et le COT a été calculée à 0,05 mg/l C. Cette valeur a été arrondie à 0,20 mg/l C pour les applications courantes.

Quant à la limite de détection pour le CID, elle a été calculée à 0,03. Cette valeur a été arrondie à 0,20 mg/l C pour les applications courantes.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification pour le COD et le COT a été calculée à 0,16 mg/l C. Cette valeur a été arrondie à 0,30 mg/l C pour les applications courantes.

Quant à la limite de quantification pour le CID, elle a été calculée à 0,10 mg/l C. Cette valeur a été également arrondie à 0,30 mg/l C pour les applications courantes.

3.4. SENSIBILITÉ

La sensibilité est de 1 800 unités d'intensité par mg l⁻¹ C.

3.5. FIDÉLITÉ

Répliquabilité

Pour le COD et le COT, la répliquabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de ± 0,03 mg/l C pour une concentration moyenne équivalente à 5,04 mg/l C.

Quant à la répliquabilité d'une série de mesures (n = 10) pour l'analyse du CID, celle-ci a été de ± 0,01 mg/l C pour une concentration moyenne équivalente à 0,82 mg/l C.

Répétabilité

Pour le COD et le COT, la répétabilité d'une série de mesures (n = 10) a été de $\pm 0,3$ mg/l C pour une concentration moyenne équivalente à 12,3 mg/l C.

Quant à la réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) pour l'analyse du CID, celle-ci a été de $\pm 0,2$ mg/l C pour une concentration moyenne équivalente à 13,0 mg/l C

3.6. JUSTESSE

Pour les analyses de COD et de COT, la justesse pour une série de mesures (n = 10) a été évaluée, pour chacun des paramètres, à 99 % mg/l C pour une concentration moyenne respective de 5,04 mg/l C. Pour les analyses de CID, la justesse pour une série de mesures (n = 10) a été évaluée à 100 % mg/l C pour une concentration moyenne respective de 4,98 mg/l C.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

Pour l'analyse du COD et du COT, le pourcentage de récupération a été de 101 % pour un ajout de 4,0 mg/l C à un échantillon d'environ 4,6 mg/l C. Quant au CID, le pourcentage de récupération a été évalué à 101 % pour un ajout de 14 mg/l C à un échantillon de 27 mg/l C.

4. **PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION**

Prélever un échantillon représentatif d'eau dans un contenant de plastique ou de verre. Un volume minimal de 100 ml est requis.

Conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 48 heures. Pour le COD et le COT, lorsque des délais supérieurs à 48 heures sont prévus, l'échantillon doit être acidifié avec 100 µl d'acide chlorhydrique concentré (cf. 6.6.1) par 100 ml d'échantillon. Il est à noter que lorsqu'un échantillon est acidifié, le laboratoire ne peut analyser le CID.

5. **APPAREILLAGE**

Les marques de commerce apparaissant ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

5.1. Analyseur de marque Shimadzu, Total Organic Carbon, modèle TOC-Vcph

5.2. Échantillonneur de marque Shimadzu, modèle ASI-V

5.3. Générateur d'air, de marque Parker Balston, modèle TOC-625

5.4. Système informatique

5.5. Vials pour échantillons et étalons

5.6. Papier paraffiné

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Lorsque l'utilisation de réactifs commerciaux de qualité particulière est nécessaire, une mention à cet effet est ajoutée après le nom du produit.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau déminéralisée ultrapure.

6.1. Acide chlorhydrique (CAS n° 7647-01-0)

6.2. Acide phosphorique, H_3PO_4 (CAS n° 7664-38-2)

6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-21-1)

6.4. Biphtalate de potassium, $C_8H_5KO_4$ (CAS n° 877-24-7)

6.5. Bicarbonate de sodium, $NaHCO_3$ (CAS n° 144-55-8)

6.6. Air comprimé, qualité ultrapure

6.7. Acide chlorhydrique, 2 N

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml, diluer 167 ml d'acide chlorhydrique concentré (cf. 6.1) dans environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut-être conservée jusqu'à puisement.

6.8. Solution étalon mère de carbone organique, 100 mg/l C

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml, dissoudre 0,213 g de biphtalate de potassium (cf. 6.4) dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 1 ml d'acide chlorhydrique concentré (cf. 6.1). Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.9. Solutions étalons de travail de carbone organique (5, 10, 15 et 20 mg/l C)

Dans une série de fioles volumétriques de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes volumétriques 5, 10, 15 et 20 ml de la solution étalon mère de carbone organique, 100 mg/l C (cf. 6.8). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions sont refaites à chaque jour d'utilisation.

6.10. Acide phosphorique, 20 % (V/V)

Dans une fiole volumétrique de 250 ml, diluer 50 ml d'acide phosphorique concentré (cf. 6.2) dans environ 100 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut-être conservée jusqu'à épuisement.

6.11. Solution étalon mère de carbone inorganique, 100 mg/l C

Dans une fiole volumétrique de 1 000 ml, dissoudre 0,700 g de bicarbonate de sodium (cf. 6.5) dans environ 800 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution peut être conservée jusqu'à épuisement.

6.12. Solutions étalons de travail de carbone inorganique (5, 10, 15 et 20 mg/l C)

Dans une série de fioles volumétriques de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes volumétriques 5, 10, 15 et 20 ml de la solution étalon mère de carbone inorganique, 100 mg/l C (cf. 6.11). Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Ces solutions sont refaites à chaque utilisation.

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 afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL

- Toute la verrerie utilisée pour les étalons et les échantillons doit être rincée cinq fois avec de l'eau ultrapure avant utilisation. Après utilisation, les tubes pour les échantillons sont rincés pour une réutilisation.

7.2. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

- Remplir le tube d'échantillonnage avec l'échantillon en laissant un espace d'air d'environ 1 cm afin d'éviter toute éclaboussure acide lors du barbotage. Dans le cas du COD et du CID, l'échantillon transféré dans le tube d'échantillonnage est le surnageant sans agitation de la bouteille d'échantillon. Par contre, pour le COT, l'échantillon est homogénéisé avant d'être transféré.
- Mettre un papier paraffiné sur les tubes et déposer sur l'échantillonneur.

7.3. DOSAGE

- Mettre en marche l'appareil d'analyse.
- Ouvrir le logiciel. Cliquer sur le bouton « Connect ». La fournaise commence à réchauffer automatiquement la colonne catalytique jusqu'à 680 °C. Attendre environ 45 minutes pour obtenir une bonne stabilisation de la ligne de base.

- Mettre de l'eau ultrapure fraîche dans les contenants de rinçage et de dilution. Ajuster le niveau des trappes d'eau à l'intérieur de l'appareil au niveau approprié.
- Faire le zéro point détection pour vérifier l'absence de bulle d'air à l'intérieur de la seringue.
- Régénérer la colonne avec HCl 2N lorsque nécessaire.
- Cliquer sur l'icône de la courbe de calibration. Créer le fichier calibration avec les solutions étalons d'intérêt en suivant les indications du logiciel.
- Cliquer ensuite sur l'icône « séquence ». Débuter la séquence par la courbe de calibration créée et continuer avec les échantillons inconnus. Sur l'échantillonneur, placer les vials à leurs positions respectives.
- Placer les échantillons, les blancs, les échantillons de contrôle de la qualité et les duplicata selon les indications du document DR-12-SCA-01.
- Ajuster le débit du « sparge gas » à environ 100 ml/min.
- S'assurer que le témoin lumineux « Ready » est en vert.
- Débuter l'analyse en appuyant sur « Start ».

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

La concentration en carbone d'un échantillon est calculée en utilisant l'équation de la droite d'étalonnage. Les résultats sont obtenus directement à partir du logiciel d'analyse. Ils sont exprimés en mg/l C d'après l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration du carbone dans l'échantillon (mg/l C);
- A : concentration du carbone dans la solution dosée (mg/l C);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont appliqués comme suit :

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de la moyenne ± 2 écarts type. Une vérification du processus est amorcée lorsque le résultat est compris entre ± 2 et ± 3 écarts type.
Duplicata et répliqués	Le pourcentage de la différence entre le résultat parent et le duplicata (ou répliqué) divisé par le résultat moyen doit être inférieur à 10 %.
Blanc	La valeur du blanc ne doit pas dépasser deux fois la limite de détection.
Ajouts dosés	Le pourcentage de récupération doit être entre 80 % et 120 %.
Courbe d'étalonnage	La courbe d'étalonnage est considérée comme étant linéaire et est acceptée si son coefficient de corrélation (r) est supérieur à 0,995.

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

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

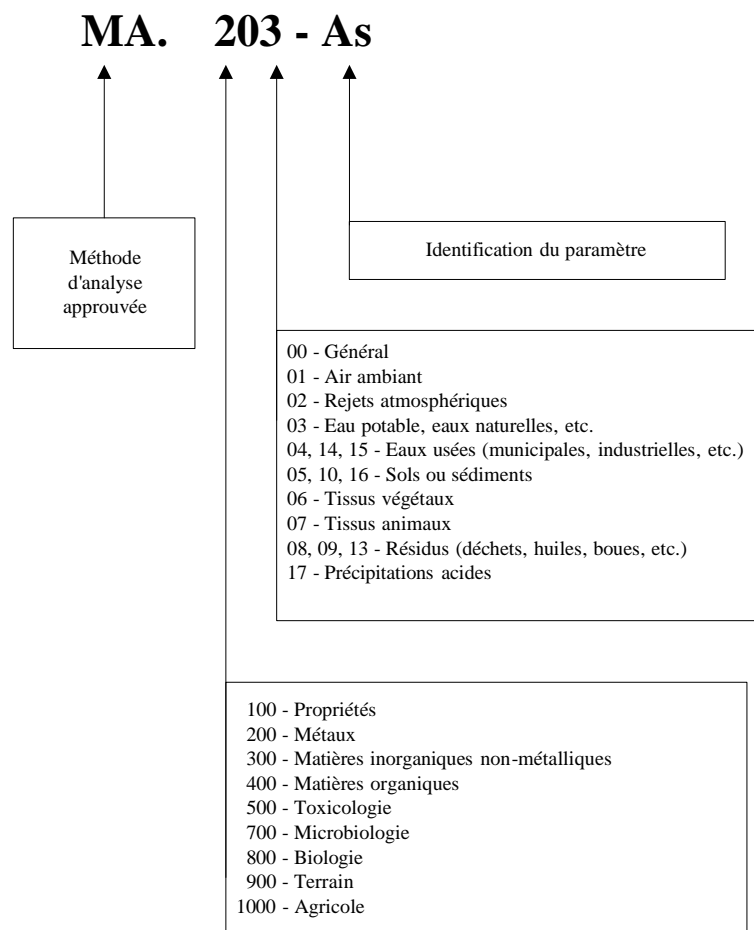
Méthode d'analyse



MA. 400 – COV 2.0

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

Comment fonctionne la codification ?



Note – Les méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 ont deux chiffres à la fin de la codification de la méthode (ex. : MA. 203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième chiffre désigne le numéro de l'édition (4).

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des composés organiques volatils dans l'eau et les sols : dosage par « Purge and Trap » couplé à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse, MA. 400 – COV 2.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2014, 13 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2014

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	10
7.1. Préparation de la verrerie	10
7.2. Dosage	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	12
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	13
10. BIBLIOGRAPHIE	13

INTRODUCTION

La désignation « composé organique volatil » est un terme général qui sert à désigner une gamme de composés issus de plusieurs familles telles que les composés aliphatiques halogénés (chlorométhane, chloropropane, hexachlorobutadiène, trihalométhane, etc.), les composés aromatiques monocycliques (benzènes, chlorobenzènes, éthyle benzène, etc.) et certains composés aromatiques polycycliques (naphtalène, etc.). Les composés organiques volatils ont des propriétés physiques telles que : faible poids moléculaire, point d'ébullition ou de sublimation peu élevé et tensions de vapeurs relativement importantes. Ils sont généralement très peu solubles dans l'eau.

Les sources de rejet de ces composés sont principalement d'origine anthropique. Ils sont trouvés dans de nombreuses applications industrielles (agents de nettoyage à sec, fabrication de plastiques, textiles, agents de dégraissage, propulsifs, réfrigérants, etc.), agricoles (fumigants, nématicides, etc.) et domestiques (emballage des aliments, arômes artificiels, etc.).

Peu de données sont disponibles sur la biodégradation, la photolyse, l'hydrolyse et l'oxydation de ces composés. La documentation pertinente laisse peu de doute quant au pouvoir cancérogène et tératogène de certains hydrocarbures halogénés chez l'humain. Cependant, il existe peu de preuves épidémiologiques ou cliniques.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des composés organiques volatils dans l'eau potable, l'eau de surface, les eaux souterraines, les sols, [les sédiments et les matières résiduelles analysés en application au Règlement sur les matières dangereuses](#).

Le domaine d'application se situe entre 0,03 et 100 µg/l pour les liquides et de 0,1 à 50 µg/g pour les sols.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination des composés organiques volatils s'effectue en deux étapes. La première étape consiste à transférer les composés organiques volatils de l'échantillon aqueux à l'aide d'un système « Purge and Trap ».

Dans le système « Purge and Trap », un gaz inerte circule à travers l'échantillon dans un barboteur spécialement désigné à cet effet à la température ambiante. Les composés volatils sont ainsi transférés de l'échantillon aqueux sur une colonne contenant un adsorbant où les composés volatils sont captés. Dans la seconde étape, la colonne contenant l'adsorbant est chauffée et la circulation du gaz inerte est inversée pour désorber les composés volatils sur une colonne chromatographique.

La température du chromatographe en phase gazeuse est programmée pour séparer les différents composés qui, par la suite, sont détectés avec un spectromètre de masse. Le système utilisé est un détecteur de masse de type quadripolaire fonctionnant dans le mode balayage d'ions de 35 à 350 uma (SCAN).

La concentration des composés volatils est déterminée par comparaison des surfaces, à un temps de rétention donné, obtenues pour l'échantillon et celles de chacune des solutions étalons des composés organiques volatils.

3. INTERFÉRENCE

Les impuretés contenues dans le gaz de purge et dans l'eau utilisée risquent de causer des problèmes majeurs. L'utilisation du caoutchouc ou du téflon doit être évitée et remplacée par du verre ou de l'acier inoxydable préalablement conditionné. Il est recommandé de faire l'analyse d'une solution témoin pour vérifier s'il y a contamination du système.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Pour les liquides, prélever un échantillon représentatif dans trois bouteilles de verre jetables de 40 ml contenant environ 40 mg de thiosulfate de sodium (2 grains) et les remplir à ras bord. Lors du prélèvement, soumettre, aux mêmes conditions, une eau de laboratoire préalablement échantillonnée pour obtenir un témoin de terrain. Ce témoin de terrain est disponible en adressant une demande au laboratoire.

Pour les sols, prélever une quantité approximative de 100 g dans un contenant en verre sans agent de conservation.

Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation en vigueur entre le prélèvement et l'analyse est de 7 jours pour l'eau potable et de 14 jours pour l'eau souterraine, l'eau de surface, les eaux usées, les rejets liquides, les sols et les solides. Pour les sols et solides, le délai de conservation est 28 jours si les échantillons sont congelés.

5. APPAREILLAGE

Les marques de commerce qui apparaissent ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

5.1. Système de « Purge and Trap » de marque Tekmar Stratum, modèle 14-9800-100

5.2. Échantillonneur automatique de marque Tekmar, modèle Aquatek 100

5.3. Chromatographe en phase gazeuse de marque Thermo Scientific, Trace GC ultra modèle K2730000000080

5.4. Spectromètre de masse de marque Thermo Scientific, Trace MS DSQII

5.5. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 20 m et d'un diamètre de 0,18 mm, phase 1 µm, de type Rtx-VMS

5.6. Trappe Vocab 3000-U

- 5.7. Système de « Purge and Trap » de marque Tekmar, modèle 14-9800-100
- 5.8. Échantillonneur automatique de marque Tekmar, modèle Aquatek 70
- 5.9. Chromatographe en phase gazeuse de marque Agilent technologie 6890
- 5.10. Spectromètre de masse de marque Agilent 5973
- 5.11. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 30 m et d'un diamètre de 0,15 mm, phase 0,84 µm, de type J&W – VF-624MS
- 5.12. Trappe Vocarb 3000

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

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

L'eau utilisée est de l'eau ultrapure. Cette eau est chauffée jusqu'à ébullition pendant environ 2 heures. Elle est conservée à la température ambiante dans un endroit exempt de solvant pour une durée d'une semaine.

- 6.1. Méthanol, CH₃OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.2. Dichlorométhane, CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)
- 6.3. 1,1-Dichloroéthylène (CAS n° 75-35-4)
- 6.4. Solution étalon combinée 502/524 de 2 000 µg/ml (mélange n° 1)

Ampoule contenant 2 000 µg/ml de sec-butylbenzène, de ter-butylbenzène, de chlorobenzène, de 2-chlorotoluène, de 4-chlorotoluène, de 1,2-dichlorobenzène, de 1,3-dichlorobenzène, de 1,4-dichlorobenzène, d'isopropylbenzène, de n-propylbenzène, d'*o*-xylène, de *p*-xylène, de *m*-xylène benzène, de bromobenzène, de n-butylbenzène, d'éthylbenzène, de p-isopropyltoluène, de naphtalène, de styrène, de toluène, de 1,2,3-trichlorobenzène, de 1,2,4-trichlorobenzène, de 1,2,4-triméthylbenzène, de 1,3,5-triméthylbenzène, de 1,2-dibromo-3-chloropropane, de 1,2-dibromoéthane, de 1,2-dichloroéthane, de 1,2-dichloropropane, de 1,3-dichloropropane, de 1,1-dichloropropylène, de cis-1,3-dichloropropylène, de trans-1,3-dichloropropylène, d'hexachlorobutadiène, de 1,1,1,2-tétrachloroéthane, de 1,1,2,2-tétrachloroéthane, de 1,1,2-trichloroéthane, de trichloroéthylène, de 1,2,3-trichloropropane, de bromochlorométhane, de bromoforme, de chloroforme, de dibromométhane, de 1,1-dichloroéthane, de 2,2-dichloropropane, de tétrachloroéthylène, de tétrachlorure de carbone, de 1,1,1-trichloroéthane, de bromodichlorométhane, de dibromochlorométhane, de 1,1-dichloroéthylène, de cis-1,2-dichloroéthylène, de trans-1,2-dichloroéthylène et de dichlorométhane.

6.5. Solution étalon de 2 000 µg/ml (mélange n° 6)

Ampoule contenant 2 000 µg/ml de bromométhane, de chloroéthane, de chlorométhane, de chlorure de vinyle, de dichlorodifluorométhane et de trichlorofluorométhane.

6.6. Solution étalon de 2 000 µg/ml (mélange n° 7)

Ampoule contenant 2 000 µg/ml d'acétone, de 2-butanone, tétrahydrofuran, de 4-méthyl-2-pentanone et de 2-hexanone.

6.7. Solution étalon de 2 000 µg/ml (mélange n° 8)

Ampoule contenant 2 000 µg/ml de trans-1,4-dichloro-2-butène, de 2-nitropropane, de 1-chlorobutane, de disulfide de carbone, de méthacrylonitrile, de méthyl tert-butyl éther, d'hexachloroéthane, d'iodométhane, de 1,1-dichloroacétone, d'éther diéthylique, de propionitrile et de chloroacétonitrile.

6.8. Solution étalon d'extraction de 1 000 µg/ml

Ampoule contenant 1 000 µg/ml de 4-bromofluorobenzène, de 1,2-dichloroéthane-d₄ et de toluène-d₈.

6.9. Solution étalon interne de 2 000 µg/ml

Ampoule contenant 2 000 µg/ml de chlorobenzène-d₅, de 1,4-dichlorobenzène-d₄, de 1,4-difluorobenzène et de pentafluorobenzène.

6.10. Solution étalon combinée 20 µg/ml

Dans une fiole de 100 ml, transférer 1 ml de la solution étalon combinée de 2 000 µg/ml du mélange n° 1 (cf. 6.4) et de la solution étalon de 2 000 µg/ml du mélange n° 6 (cf. 6.5) dans environ 80 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol. Refaire cette solution aux trois mois.

6.11. Solution étalon combinée mélange de 20 µg/ml

Dans une fiole de 100 ml, transférer 1 ml de chacune des ampoules des solutions étalons de 2 000 µg/ml du mélange n° 7 (cf. 6.6) et de 2 000 µg/ml du mélange n° 8 (cf. 6.7) dans environ 80 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol. Refaire cette solution aux trois mois.

6.12. Solution étalon de 2 µg/l pour l'étalonnage du GC-MS

Dans un vial de 42 ml rempli à ras bord d'eau bouillie, à l'aide d'une microseringue, introduire 4,2 µl de la solution étalon combinée de 20 µg/ml (cf. 6.10).

NOTE – Cette solution est préparée pour chaque série d'échantillons analysés. Elle ne peut être réutilisée.

6.13. Solution étalon de 20 µg/l pour analyse au GC-MS

Dans un vial de 42 ml rempli à ras bord d'eau bouillie, à l'aide d'une microseringue, introduire 42 µl de la solution étalon combinée de 20 µg/l (cf. 6.10).

NOTE – Cette solution est préparée pour chaque série d'échantillons analysés. Elle ne peut être réutilisée.

6.14. Solution étalon mélange de 10 µg/l pour analyse au CG-SM

Dans un vial de 42 ml rempli à ras bord d'eau bouillie, à l'aide d'une microseringue, introduire 21 µl de la solution étalon combinée du mélange n° 7 et du mélange n° 8 de 20 µg/ml (cf. 6.11).

NOTE – Cette solution est préparée pour chaque série d'échantillons analysés. Elle ne peut être réutilisée.

6.15. Solution étalon interne de 20 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, transférer 1,0 ml de la solution étalon interne de 2 000 µg/ml (cf. 6.9) dans environ 90 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

NOTE – Cette solution est utilisée jusqu'à épuisement.

6.16. Solution étalon interne de 4 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, transférer 20 ml de la solution étalon interne de 20 µg/ml (cf. 6.15) dans environ 50 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

NOTE – Cette solution est utilisée jusqu'à épuisement.

6.17. Solution étalon d'extraction de 20 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 10 ml, à l'aide d'une seringue, introduire 200 µl de la solution étalon d'extraction de 1 000 µg/ml (cf. 6.8) dans environ 8 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

NOTE – Cette solution est utilisée jusqu'à épuisement.

6.18. Solution étalon d'extraction de 80 µg/ml

Dans une fiole jaugée de 10 ml, à l'aide d'une seringue, introduire 800 µl de la solution étalon d'extraction de 1 000 µg/ml (cf. 6.8) dans environ 8 ml de méthanol et compléter au trait de jauge avec du méthanol.

NOTE – Cette solution est utilisée jusqu'à épuisement.

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 DE LA VERRERIE

Toute la verrerie doit être rincée au méthanol de qualité « Purge and Trap » et traitée à l'étuve à environ 65 °C pendant au moins 2 heures. Elle doit être conservée à l'étuve jusqu'à l'utilisation.

7.1.1. Préparation des échantillons et des solutions étalons pour l'analyse de l'eau potable

- Disposer les échantillons et les solutions étalons dans l'échantillonneur automatique Aquatek 100. Un volume de 5 µl de la solution étalon interne de 4 µg/l (cf. 6.15) est introduit automatiquement par l'échantillonneur Aquatek 100 dans tous les échantillons et les solutions étalons.
- Par la suite, un volume de 1 µl de la solution étalon d'extraction de 20 µg/ml (cf. 6.17) est introduit automatiquement par l'échantillonneur Aquatek 100 dans tous les échantillons et les solutions étalons.
- Vérifier toutes les conditions de fonctionnement de tous les systèmes.

Note – Des dilutions doivent être effectuées lorsque les concentrations mesurées dépassent plus de 10 fois l'étalon de dosage.

7.1.2. Préparation des échantillons et des solutions étalons pour l'analyse des eaux usées

- Disposer les échantillons et les solutions étalons dans l'échantillonneur automatique Aquatek 70. Un volume de 5 µl de la solution étalon d'extraction de 80 µg/ml (cf. 6.18) a été préalablement introduit dans chaque vial de 42 ml à l'aide d'une seringue.
- Par la suite, un volume 2 µl de la solution étalon interne de 4 µg/ml (cf. 6.16) est ajouté automatiquement par l'échantillonneur Aquatek 70 dans tous les échantillons et toutes les solutions étalons.
- Vérifier toutes les conditions de fonctionnement de tous les systèmes.

Note – Des dilutions doivent être effectuées lorsque les concentrations mesurées dépassent plus de 10 fois l'étalon de dosage.

7.1.3. Préparation des échantillons et des solutions étalons pour l'analyse des sols

- Si les particules de solides ont un diamètre supérieur à 1 ou 2 mm, procéder à une étape de broyage à l'aide d'un homogénéisateur ou d'un mortier avant de prélever la quantité requise pour l'analyse. Éviter un broyage long et excessif afin de minimiser les pertes. Si les particules de solides ont les dimensions requises, passer immédiatement à l'étape suivante.
- Peser un vial de 20 ml utilisé pour la technique d'espaces de tête (*head space*) avec le bouchon, puis tarer la balance (amener la balance à zéro) et introduire entre 8 g et 10 g de sol et, finalement, prendre en note le poids exact.
- Par la suite, ajouter un volume de 50 µl de la solution étalon d'extraction de 80 µg/ml (*cf.* 6.18) à l'échantillon solide.
- Dans le vial de 20 ml, introduire le plus rapidement possible 15 ml de méthanol préalablement mesuré, puis refermer le vial hermétiquement.
- Brasser vigoureusement à la main pendant deux minutes. Laisser reposer, le temps que le sol se dépose.
- Prélever 100 µl de la solution d'extraction et l'introduire dans un vial de 42 ml rempli à ras bord avec de l'eau ultrapure bouillie, puis mettre le bouchon le plus rapidement possible.
- Par la suite, un volume de 2 µl de la solution étalon interne de 4 µg/ml (*cf.* 6.16) est introduit automatiquement par l'échantillonneur Aquatek 70 dans tous les échantillons et toutes les solutions étalons.
- Vérifier toutes les conditions de fonctionnement de tous les systèmes.

Note – Des dilutions doivent être effectuées lorsque les concentrations mesurées dépassent plus de 10 fois l'étalon de dosage.

7.2. DOSAGE

- Faire un test avec une solution témoin contenant de l'eau spécialement préparée pour vérifier la présence de contaminants dans la verrerie ou dans le système. De plus, lorsqu'un échantillon très contaminé est injecté, il faut toujours vérifier s'il y a encore des traces de celui-ci dans le système à l'aide d'un échantillon témoin.
- Étalonner le chromatographe en phase gazeuse couplé au spectromètre de masse à l'aide de la solution étalon de 2 µg/l pour l'étalonnage du GC-MS (*cf.* 6.12) pour déterminer les facteurs de réponse de chacun des composés organiques volatils.

Note – Pour connaître les conditions de fonctionnement des différentes composantes de l'appareil, veuillez consulter le document approprié dans la documentation qualité de la division de chimie organique.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données par la méthode de calcul des solutions étalons internes.

Les résultats sont exprimés en µg/l pour l'eau, pour chacun des composés organiques volatils d'après l'équation suivante :

$$C_e = \frac{A_x \times C_{is}}{A_{is} \times R_f} \times \frac{V_f}{V_i} \times F$$

où

$$R_f = \frac{A_s \times C_{ise}}{A_{ise} \times C_s}$$

C_e : concentration des composés organiques volatils contenus dans l'échantillon (µg/l);

A_x : aire du composé d'intérêt dans la solution dosée (échantillon);

C_{is} : concentration de l'étalon interne dans l'échantillon (µg/l);

A_{is} : aire de l'étalon interne dans l'échantillon;

R_f : facteur de réponse de la solution étalon;

V_f : volume final (l);

V_i : volume initial (l);

F : facteur de dilution, si nécessaire;

A_s : aire du composé d'intérêt dans la solution étalon;

C_{ise} : concentration de l'étalon interne dans la solution étalon (µg/l);

A_{ise} : aire de l'étalon interne dans la solution étalon;

C_s : concentration du composé d'intérêt dans la solution étalon (µg/l).

Les résultats sont exprimés en µg/g [sur une base humide](#) pour les sols, [les sédiments et les matières résiduelles](#) pour chacun des composés organiques volatils d'après l'équation suivante :

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

où

C_{so} : concentration des composés organiques volatils contenus dans l'échantillon (µg/g);

C_e : concentration des composés organiques volatils contenus dans l'échantillon (µg/l);

V_f : volume final (l);

P_i : poids initial sec (g);

F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

Élément de contrôle	Critère d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'intervalle de ± 2 écarts types calculés à partir de la moyenne de tous les résultats obtenus pour ces échantillons de contrôle ou à ± 35 % de la valeur attendue.
Duplicata	Les résultats sont acceptés à un écart de 35 % entre les 2 valeurs pour 80 % des composés.
Blanc	Lorsqu'il y a un résultat positif pour un des composés, il est soustrait du résultat des échantillons.
Étalon d'extraction	Le pourcentage de récupération doit être de 100 ± 30 %. Cependant, 2 composés sur 3 peuvent être acceptables.
Solution étalon	Un écart de 25 % est accepté entre les valeurs de la solution étalonnage et la solution étalonnage de confirmation pour 80 % des composés.

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide des bonnes pratiques de laboratoire en chimie organique*, DR-09-COS-001, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. *Determination of Organic Compounds in Finished Drinking Water*, Method 524.2, PB89-220461, rev. 4, p. 285-324, August 1992.

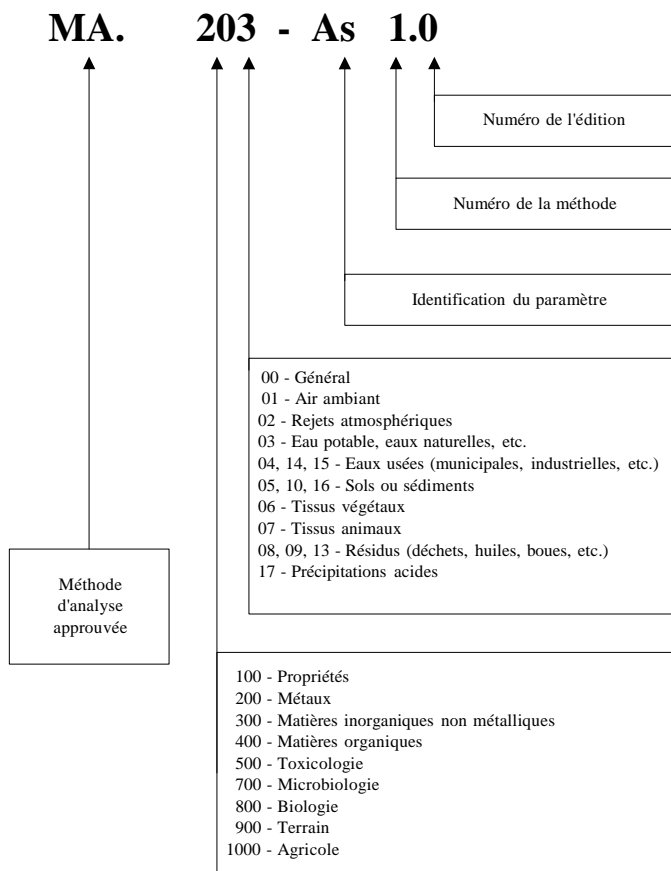
Méthode d'analyse



MA. 300 – F 1.2

Détermination des fluorures : méthode colorimétrique
après distillation

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des fluorures : méthode colorimétrique après distillation, MA. 300 – F 1.2, Rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2013, 21 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2013

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. INTERFÉRENCE	7
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	7
5. APPAREILLAGE	8
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	12
7.1. Préparation de l'échantillon pour les fluorures	12
7.2. Dosage des fluorures	16
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	16
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	16
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	18
10. BIBLIOGRAPHIE	19
Figure 1 – Schéma du montage automatisé pour le dosage des fluorures	21

INTRODUCTION

Les principales sources de rejet des fluorures sont associées à la production d'acide phosphorique et d'engrais phosphatés ainsi qu'à la métallurgie de l'aluminium. L'ingestion de fluorures par l'homme peut être à l'origine de cas d'empoisonnements aigus ou chroniques. Une exposition chronique aux fluorures affecte principalement le système digestif et osseux.

Selon le Règlement sur les matières dangereuses, la concentration maximale de fluorures dans une matière liquide ou dans le lixiviat d'une matière solide ne doit pas excéder 150 mg/l F. Dans le [Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère](#), il est mentionné qu'une aluminerie, selon le type, peut émettre dans l'atmosphère sur une base annuelle de 1,5 à 5 kg de fluorures totaux par tonne d'aluminium produit.

Cette méthode est basée sur la méthode pour les liquides publiée par Skalar intitulée *Fluorures totaux, Méthode 341-006X* et est adaptée de la méthode pour l'acide fluorhydrique de la National Institute for Occupational Safety and Health intitulée *Fluorides, aerosol and gas by ISE*.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les fluorures disponibles dans les échantillons solides, les fluorures lixiviés dans les échantillons solides et les fluorures totaux dans les échantillons [d'air, de liquides, de solides et de végétation](#). [Cette méthode est également utilisée si le dosage des fluorures est nécessaire pour la détermination des halogènes totaux et des halogènes organiques totaux.](#)

La limite de détection rapportée et le domaine d'application pour chaque type d'échantillon sont indiqués dans les tableaux suivants :

Fluorures disponibles :

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
Solide	0,3 mg/kg	0,3 à 10 mg/kg

Fluorures lixiviés :

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
Solide	0,2 mg/l	0,2 à 10 mg/l

Fluorures totaux :

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
Air	3 mg	3 à 100 mg
Liquide	0,01 mg/l	0,01 à 1,00 mg/l
Solide (boues et sols)	30 mg/kg	30 à 1000 mg/kg
Végétation	2,0 mg/kg	2,0 à 80 mg/kg

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Fluorures totaux – échantillons liquides

Les fluorures contenus dans l'échantillon sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

Fluorures totaux – échantillons solides

Une portion d'échantillon solide est mouillée avec une solution d'oxyde de calcium avant d'être évaporée à sec. L'échantillon est calciné à 600 °C et fusionné avec de l'hydroxyde de sodium. Les cendres sont solubilisées dans l'eau.

Les fluorures contenus dans l'échantillon sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

Fluorures totaux dans l'air – échantillons prélevés dans le cadre du Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère

Tel qu'il est indiqué dans le Règlement sur l'assainissement de l'atmosphère, les fluorures totaux sont la somme des fluorures gazeux et des fluorures particuliers provenant des émissions mesurées aux événements de toit et des émissions des épurateurs de chacune des cuves utilisées. Les cassettes sont habituellement utilisées pour les émissions provenant des événements de toit tandis qu'un train d'échantillonnage est utilisé pour les épurateurs.

Pour les cassettes, le filtre contenant les fluorures particuliers est mouillé avec une solution d'oxyde de calcium avant d'être évaporée à sec. L'échantillon est par la suite calciné et fusionné à 600 °C avec de l'hydroxyde de sodium. Les cendres sont solubilisées dans l'eau. Pour ce qui est du filtre contenant les fluorures gazeux, il est extrait dans de l'eau.

Pour le train d'échantillonnage, le filtre est mouillé avec une solution d'oxyde de calcium avant d'être évaporée à sec. L'échantillon est par la suite calciné et fusionné à 600 °C avec de l'hydroxyde de sodium. Les cendres sont solubilisées dans l'eau. Pour ce qui est du barboteur, aucun traitement n'est nécessaire.

Par la suite, les fluorures contenus dans les portions liquides sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

Fluorures totaux – échantillons de végétaux

L'échantillon est séché, puis moulu pour passer au travers d'un tamis de 420 µm. **Les fluorures sont extraits de l'échantillon par une série d'extractions successives en milieu acide et en milieu basique.**

Les fluorures contenus dans l'échantillon sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

Fluorures disponibles – échantillons solides

Les fluorures sont extraits dans l'eau par agitation.

Les fluorures contenus dans l'eau sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

Fluorures lixiviés – échantillons solides

Le solide est mis en contact avec un tampon et agité pendant 18 ± 2 heures.

Les fluorures lixiviés sont séparés des autres constituants par distillation en milieu acide. Le distillat est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane pour former un complexe bleu dont l'absorbance à 620 nm est proportionnelle à la concentration des fluorures.

3. INTERFÉRENCE

La distillation des échantillons lors du dosage élimine la plupart des interférences présentes. **Cependant, la présence d'une grande quantité de chlorures peut donner un pic négatif.**

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Les échantillons doivent être conservés (en fonction de la matrice et du règlement) selon les recommandations décrites à la section *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale* trouvé sur le site Internet du CEAEQ. Lorsqu'une matrice n'est couverte par aucun de ces cahiers, le CEAEQ peut donner l'information aux clients qui en font la demande.

Liquides

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique.

Aucun agent de préservation n'est requis. Conserver les échantillons à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Solides (sauf végétaux)

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique.

Aucun agent de préservation n'est requis. Conserver les échantillons à 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois. [Le délai de conservation entre l'extraction des fluorures du solide et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.](#)

Végétaux

Prélever un échantillon représentatif dans un sac de plastique ou de papier. Le poids minimal nécessaire est d'environ 100 g d'échantillon frais. Dès la réception de l'échantillon, ouvrir le sac et sécher à l'étuve pendant 4 heures ou plus à 60 °C.

S'il n'est pas possible de procéder au séchage la journée même du prélèvement, l'échantillon doit être congelé jusqu'au moment où le séchage peut être effectué. Lorsque l'échantillon est sec, il se conserve à la température ambiante pendant au moins un an.

[Le délai de conservation entre l'extraction des fluorures de la végétation et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.](#)

Cassettes pour les fluorures totaux dans les événements de toit

[La préparation des cassettes doit être effectuée selon la méthode 14A de USEPA ou l'équivalent. Après l'échantillonnage, les cassettes sont conservées à la température ambiante. Aucun agent de préservation n'est requis. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 90 jours.](#)

[Le délai de conservation entre l'extraction des filtres et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.](#)

Train d'échantillonnage pour les fluorures totaux dans les épurateurs de cuve

[La préparation du train d'échantillonnage doit être effectuée selon la méthode 13A de USEPA ou l'équivalent. Après l'échantillonnage, le filtre est conservé à la température ambiante tandis que le barboteur est conservé à 4 °C. Aucun agent de préservation n'est requis. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'extraction ne doit pas excéder 90 jours pour le filtre et 28 jours pour le barboteur.](#)

[Le délai de conservation entre l'extraction du filtre et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.](#)

5. APPAREILLAGE

- 5.1. [Cassettes pour échantillonnage des événements de toit incluant des filtres DM-800 Metrical 0,8 µm et GLA-5000 5 µm ou équivalent et tampon absorbant en cellulose](#)
- 5.2. [Train d'échantillonnage pour l'air provenant des épurateurs de cuves comprenant filtre en acrylique Versapor 800 ou équivalent](#)
- 5.3. [Étuve à une température de 104 °C ± 1 °C](#)
- 5.4. [Fournaise à moufle à une température de 600 °C ± 50 °C \(pour les fusions\)](#)

- 5.5. Creusets de nickel (pour les fusions)
- 5.6. Moulin de marque Wiley muni d'un tamis de 420 μm (pour la végétation)
- 5.7. Étuve à une température de $60\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pour la végétation)
- 5.8. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.9. Agitateur mécanique (environ 180 et 280 oscillations par minute)
- 5.10. Centrifugeuse (pour la végétation)
- 5.11. Agitateur à vortex
- 5.12. Système automatisé Skalar pour le dosage des fluorures.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont exempts de fluorures.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indications contraires, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites s'il y a un changement de couleur à la solution ou s'il y a formation d'un précipité.

- 6.1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.2. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Acide acétique, CH₃COOH (CAS n° 64-19-7)
- 6.4. Fluorure de sodium, NaF (CAS n° 7681-49-4)
- 6.5. Hydroxyde d'ammonium, NH₄OH (CAS n° 1336-21-6)
- 6.6. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.7. Sulfate de mercure (CAS n° 1310-73-2)
- 6.8. Acétate de sodium, CH₃COONa•3 H₂O (CAS n° 6131-90-4)
- 6.9. Formate de sodium, HCOONa (CAS n° 141-53-7)
- 6.10. Nitrate de lanthane, La(NO₃)•6 H₂O (CAS n° 10277-43-7)
- 6.11. Oxyde de calcium, CaO (pour fluorures totaux dans les échantillons solides seulement) (CAS n° 1305-78-8)

- 6.12. Acétone, $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (CAS n° 67-64-1)
- 6.13. Propanol-2 (CAS n° 67-63-0)
- 6.14. Éthanol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (CAS n° 64-17-5)
- 6.15. Alizarin complexone (CAS n° 3952-78-1)
- 6.16. Éthylène diamine tétracétate de sodium ETDA, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2\text{O}_8 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 10378-23-1)
- 6.17. Brij-35® (marque déposée par Atlas Chemical Industries, Inc.)
- 6.18. Huile minérale pour échantillons de végétaux (CAS n° 8042-47-5)
- 6.19. [Solution de formate de sodium 10 % dans l'éthanol \(pour imprégner les filtres contenus dans les cassettes\)](#)
- [Dissoudre 10 g de formate de sodium \(cf. 6.9\) dans environ 80 ml d'éthanol \(cf. 6.14\) et compléter à 100 ml avec de l'éthanol.](#)
- 6.20. Solution d'acide chlorhydrique 4 N (pour fluorures totaux dans les échantillons solides seulement)
- Diluer 332 ml de HCl (cf. 6.1) dans environ 500 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- 6.21. Solution d'acide sulfurique 50 %
- Diluer 50 ml de H_2SO_4 (cf. 6.2) dans environ 40 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 100 ml avec de l'eau.
- 6.22. Solution d'acide sulfurique 1 N
- Diluer 28 ml de H_2SO_4 (cf. 6.2) dans environ 180 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.
- 6.23. Solution d'acide sulfurique 0,05 N (pour fluorures totaux dans les échantillons végétaux)
- Diluer 100 ml de H_2SO_4 1 N (cf. 6.22) dans environ 1800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.
- 6.24. Solution d'hydroxyde de sodium 0,1 N (pour fluorures totaux dans les échantillons végétaux)
- Peser précisément environ 4 g de NaOH (cf. 6.6) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.25. Solution tampon

Dissoudre 60 g de $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.8) dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 100 ml de CH_3COOH (cf. 6.3) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.26. Solution d'alizarin

Ajouter 0,96 g d'alizarin complexone (cf. 6.15) dans environ 100 ml d'eau et 2,00 ml de NH_4OH (cf. 6.5; mélanger jusqu'à dissolution complète du colorant. Ajouter 2,00 ml de CH_3COOH (cf. 6.3) et compléter à 250 ml avec de l'eau.

Conserver dans une bouteille opaque à 4 °C.

6.27. Solution de nitrate de lanthane

Dissoudre 1,08 g de $\text{La}(\text{NO}_3)\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.10) dans environ 100 ml d'eau et compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve à 4 °C.

6.28. Réactif colorimétrique

Mélanger dans l'ordre : 150 ml de la solution tampon (cf. 6.25), 75 ml d'acétone (cf. 6.12), 25 ml de propanol-2 (cf. 6.13), 18 ml de la solution d'alizarin (cf. 6.26), 20 ml de la solution de $\text{La}(\text{NO}_3)\cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.27) et 1,00 ml de Brij-35[®] (cf. 6.17). Compléter à 500 ml avec de l'eau. Agiter et dégazer le mélange sous vide pendant 15 minutes.

Cette solution doit être préparée 12 heures avant de l'utiliser. Par la suite, elle se conserve 1 semaine dans une bouteille opaque.

6.29. Réactif de distillation pour les échantillons de végétation

Ajouter lentement 50 ml de H_2SO_4 (cf. 6.2) à environ 800 ml d'eau. Refroidir à température ambiante et ajouter 0,25 ml de la solution mère de fluorures de 1 000 mg/l (cf. 6.31 et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.30. Réactif de distillation pour les autres échantillons

Ajouter lentement 200 ml de H_2SO_4 (cf. 6.2) à environ 800 ml d'eau. Refroidir à température ambiante et ajouter 0,25 ml de la solution mère de fluorures de 1 000 mg/l (cf. 6.31 et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.31. Solution mère de fluorures de 1 000 mg/l F

Utiliser une solution commerciale ou dissoudre 2,210 g de NaF (cf. 6.4), préalablement séché au dessiccateur pendant une nuit, dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve trois ans à température ambiante dans une bouteille opaque.

6.32. Solution **intermédiaire** de fluorures de 100 mg/l F

Diluer 100 ml de la solution **mère** de fluorures de 1 000 mg/l (cf. 6.31) dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve un mois à **température ambiante** dans une bouteille opaque.

6.33. Solutions **étalons** de fluorures pour le dosage par colorimétrie

À partir de la solution **intermédiaire de fluorures** de 100 mg/l (cf. 6.32), préparer des solutions étalons de 0,05, 0,20, 0,50, 0,80 et 1,00 mg/l F. Chacune des solutions étalons doit être complétée avec de l'eau. Le tableau suivant renferme les volumes des solutions intermédiaires à utiliser.

Concentration solution étalon (mg/l)	Concentration solution intermédiaire (mg/l)	Volume de la solution intermédiaire (ml)	Volume final* (ml)
10,0	100	10,0	100
1,00	10	10,0	100
0,80	10	8,0	100
0,50	10	5,0	100
0,20	10	2,0	100
0,05	1	5,0	100

* Compléter les solutions avec de l'eau.

Ces solutions se conservent 6 mois à **la température ambiante** dans des bouteilles de plastique.

6.34. Solution de traceur de 2 mg/l de fluorure pour le système automatisé

Diluer 2 ml de la solution **intermédiaire de fluorures** de 100 mg/l (cf. 6.32) dans environ 80 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 100 ml avec de l'eau. Cette solution se conserve six mois à **la température ambiante** dans une bouteille opaque.

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 DE L'ÉCHANTILLON POUR LES FLUORURES

Pour extraire les fluorures de l'échantillon, suivre les indications des sections mentionnées dans le tableau suivant.

Nature de l'échantillon	Sections utilisées pour l'extraction des fluorures
Cassettes pour échantillonnage de l'air dans les événements de toit	Section 7.1.2 pour les fluorures particulaires (filtre) et section 7.1.5 pour les fluorures gazeux (filtre)
Train d'échantillonnage d'air	Section 7.1.2 pour les fluorures particulaires (filtre) et section 7.1.1 pour les fluorures gazeux (barboteur)
Liquides	Section 7.1.1
Sols	Section 7.1.2 pour les fluorures totaux, section 7.1.4 pour les fluorures disponibles et section 7.1.6 pour les fluorures lixiviés
Végétation	Section 7.1.3

Par la suite le dosage des fluorures est fait selon la section 7.2.

7.1.1. Fluorures totaux dans les échantillons liquides

Homogénéiser les échantillons en les agitant. Laisser décanter ou filtrer si nécessaire avec une membrane de porosité de 0,8 µm.

NOTE – Avant d'utiliser des pipettes jetables pour diluer les échantillons, faire un essai sur le lot de pipettes jetables, car certaines peuvent contenir des fluorures.

7.1.2. Fluorures totaux par fusion dans les échantillons solides ou de filtres

Préparation des creusets

- Laisser tremper les creusets dans une solution d'acide chlorhydrique 4 N (cf. 6.20) pendant 45 minutes. Rincer les creusets à l'eau et les faire sécher à l'étuve à 105 °C.

Digestion des échantillons

NOTE – Toutes les étapes de la digestion, incluant la filtration finale, doivent être faites au cours de la même journée.

- Pour les solides, peser précisément environ 1,00 g d'échantillon homogénéisé préalablement séché. Préparer des duplicata pour chaque échantillon. Étendre uniformément l'échantillon dans un creuset de nickel.
- Pour les filtres, plier le filtre et le transférer dans le creuset. Pour les échantillons de cassettes utilisés pour l'échantillonnage des événements de toit, insérer également le tampon servant de support au filtre.
- Ajouter 100 mg ± 1 mg d'oxyde de calcium (cf. 6.11). Ajouter 10 ml d'eau.
- Évaporer à sec dans une étuve à 105 °C (durant une nuit).

- Transférer le creuset dans la fournaise à moufle à la température ambiante. Augmenter la température du four à 600 °C, puis calciner pendant 1 heure.
- À la fin de la calcination, sortir le creuset de nickel.
- Laisser refroidir le creuset et ajouter, avec précaution, $4,0 \pm 0,1$ g de NaOH (cf. 6.6) en pastille

Note – Il est conseillé de porter un protecteur facial et des gants pour réaliser cette étape.

- Remettre au four à 600 °C pendant 15 minutes pour faire fondre le NaOH. S'assurer que le NaOH est fondu avant de poursuivre les opérations.
- Retirer le creuset et, à l'aide d'une pince, agiter légèrement le creuset de façon que le NaOH liquéfié entre en contact avec toute trace d'échantillon qui adhère aux parois du creuset.
- Laisser refroidir quelques minutes.
- Dissoudre le NaOH solidifié en ajoutant environ 15 ml d'eau et attendre environ 30 minutes.
- Transférer le liquide dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Laver le creuset deux fois avec environ 10 ml d'acide sulfurique 50 % (cf. 6.21) pour dissoudre ce qui a adhéré aux parois. Compléter au trait de jauge avec de l'eau et transférer le filtrat dans une bouteille de plastique.

7.1.3. Fluorures totaux dans les échantillons de végétaux

7.1.3.1 Broyage

- Si nécessaire, couper l'échantillon avec des ciseaux en longueurs de 5 cm ou moins et le mélanger dans un sac de papier.
- Pulvériser l'échantillon au moulin Wiley (420 µm) et le transférer dans un contenant en plastique.
- Après chaque échantillon, nettoyer le moulin et toutes les surfaces de travail avec l'aspirateur pour déloger toutes les poussières de végétaux qui pourraient contaminer l'échantillon suivant.

7.1.3.2 Extraction

- Peser précisément environ 0,40 g d'échantillon dans une bouteille de 125 ml en plastique.

- Introduire 10 ml de H₂SO₄ 0,05 N (cf. 6.23) à l'aide d'une pipette volumétrique dans la bouteille.
- Agiter à l'agitateur mécanique (180 oscillations par minute) pendant 1 heure.
- Introduire 10 ml de NaOH 0,10 N (cf. 6.24) à l'aide d'une pipette volumétrique dans la bouteille.
- Agiter à l'agitateur mécanique (180 oscillations par minute) pendant 1 heure.
- Introduire 10 ml de H₂SO₄ 0,05 N (cf. 6.23) à l'aide d'une pipette volumétrique dans la bouteille afin de neutraliser la solution.
- Dans des tubes à essai, peser environ 1 g de sulfate de mercure (cf. 6.7) et y introduire 10 ml de la solution d'extraction. Agiter manuellement les tubes. Les chlorures présents dans la solution devraient former un précipité jaune.
- Centrifuger les tubes pendant 12 minutes à 1200 tr/min.
- Filtrer le surnageant sur une membrane de 0,8 µm.

7.1.4. Fluorures disponibles dans les échantillons solides

- Placer 10 g de d'échantillon préalablement séché à 105 °C dans une bouteille de polyéthylène.

NOTE – Utiliser uniquement la portion de sol inférieure à 2 mm en broyant et en tamisant si nécessaire.

- Ajouter 100 ml d'eau. Agiter avec l'agitateur mécanique (280 oscillations par minute) pendant 30 minutes à vitesse élevée.
- Filtrer l'échantillon sur une membrane de 0,8 µm.

7.1.5. Fluorures gazeux

- Transférer le filtre et le tampon dans une éprouvette.
- Rincer le vase de pétri contenant le filtre avec deux portions de 5 ml d'eau et transvider dans l'éprouvette contenant le filtre.
- Agiter à l'aide d'un agitateur (180 oscillations par minute) pendant 60 minutes.
- Laisser décanter les fibres de papier.

7.1.6. Fluorures lixiviés dans les échantillons solides

Préparer l'échantillon et effectuer la lixiviation selon la procédure appropriée (voir méthode MA. 100 – Lix.com. 1.1 intitulée *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*).

7.2. DOSAGE DES FLUORURES

L'étalonnage de l'instrument est fait quotidiennement. Le dosage des fluorures est fait en utilisant un analyseur colorimétrique automatisé qui contient un système de distillation. La couleur produite lorsque l'échantillon est mélangé avec une solution d'alizarin et de lanthane est mesurée à 620 nm. La figure 1 représente le schéma de l'analyseur.

Diluer l'échantillon par un facteur de 10 avant le dosage si la solution provient d'une lixiviation, d'une fusion ou d'une bombe (halogènes totaux et halogènes organiques totaux).

7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des fluorures.

8. **CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS**

Colorimétrie

La courbe d'étalonnage (courbe linéaire) est tracée à partir des mesures de hauteur des pics et des concentrations des solutions étalons.

Fluorures totaux dans les échantillons liquides (section 7.1.1)

Les résultats des échantillons sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration des fluorures dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution.

Fluorures totaux dans les échantillons solides (section 7.1.2)

Les résultats de l'échantillon sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$C = \frac{(A - D) \times V \times F}{B}$$

où

- C : concentration des fluorures dans l'échantillon (mg/kg);

- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- D : concentration des fluorures dans la solution témoin (mg/l);
- B : poids d'échantillon utilisé (g);
- V : volume final d'échantillon (ml);
- F : facteur de dilution.

Fluorures totaux dans les tissus végétaux ([section 7.1.3](#))

Les résultats de l'échantillon sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$C = \frac{(A - D) \times V \times F}{B}$$

où

- C : concentration des fluorures dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- D : concentration des fluorures dans la solution témoin (mg/l);
- B : poids d'échantillon utilisé (g);
- V : volume final d'échantillon (ml);
- F : facteur de dilution.

Fluorures disponibles dans les échantillons solides ([section 7.1.4](#))

Les résultats des échantillons sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times 100 \times F}{10}$$

où

- C : concentration des fluorures dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- 100 : volume d'eau ajouté pour l'extraction;
- 10 : poids de solide utilisé pour l'extraction;
- F : facteur de dilution.

Fluorures totaux dans l'air

Les résultats des échantillons sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$C_T = C_P + C_G$$

où

- C_T : concentration des fluorures totaux (mg);
- C_P : concentration des fluorures particulaires (mg);
- C_G : concentration des fluorures gazeux (mg).

Les résultats des fluorures particulaires ([section 7.1.2](#)) sont calculés à partir de l'équation suivante:

$$C_P = \frac{(A - D) \times V \times F}{1000}$$

où

- C_P : concentration des fluorures particulaires dans l'échantillon (mg);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- D : concentration des fluorures dans la solution témoin (mg/l);
- V : volume final d'échantillon (ml);
- F : facteur de dilution;
- 1000 : facteur de conversion entre ml et litre.

Les résultats des fluorures gazeux (section 7.1.5) sont calculés à partir de l'équation suivante:

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

où

- C : concentration des fluorures dans l'air (mg);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- V : volume d'eau utilisé pour l'extraction du filtre;
- 1000 : facteur de conversion entre ml et litre;
- F : facteur de dilution.

Fluorures lixiviés (section 7.1.6)

Les résultats des échantillons sont calculés à partir de l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration des fluorures dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration des fluorures dans la solution dosée (mg/l);
- F : facteur de dilution.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.
- Pour la végétation, le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 0,1 mg/l. Pour les échantillons solides, le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure à 0,1 mg/l dans la solution diluée lors du dosage.

- Les résultats obtenus pour l'analyse des duplicatas et des répliqués pour les liquides ne doivent pas varier de plus de 10 % lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification. Les résultats obtenus par l'analyse des duplicatas et des répliqués pour les solides ne doivent pas varier de plus de 20 % lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 70 % et 130 % pour les liquides et entre 50 % et 150 % pour les solides.
- Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, *Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses*, DR-09-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/dr09_01.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*, MA. 100 – Lix.com.1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA100Lixcom11.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

ONTARIO MINISTRY OF THE ENVIRONMENT. *Fluoride, Alkali Fusion-Automated Alizarin Blue Colorimetric Method C, Handbook of Analytical Methods for Environmental Samples*, Vol. I, 1983, pp. FA 14-20.

ONTARIO MINISTRY OF THE ENVIRONMENT. *Handbook of Analytical Methods for Environmental Samples, Vol. 1 and 2*, 1983.

SKALAR. *Analyse des fluorures totaux*, No. 341-006X, 2008.

USEPA. *Determination of total fluoride emissions from stationary sources Method 13A*, US Environmental Protection Agency. [<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-13a.pdf>]

USEPA. *Determination of total fluoride emissions from selected sources at primary aluminium production facilities Method 14A*, US Environmental Protection Agency. [<http://www.epa.gov/ttn/emc/promgate/m-14a.pdf>]

SCHEMA DU MODULE

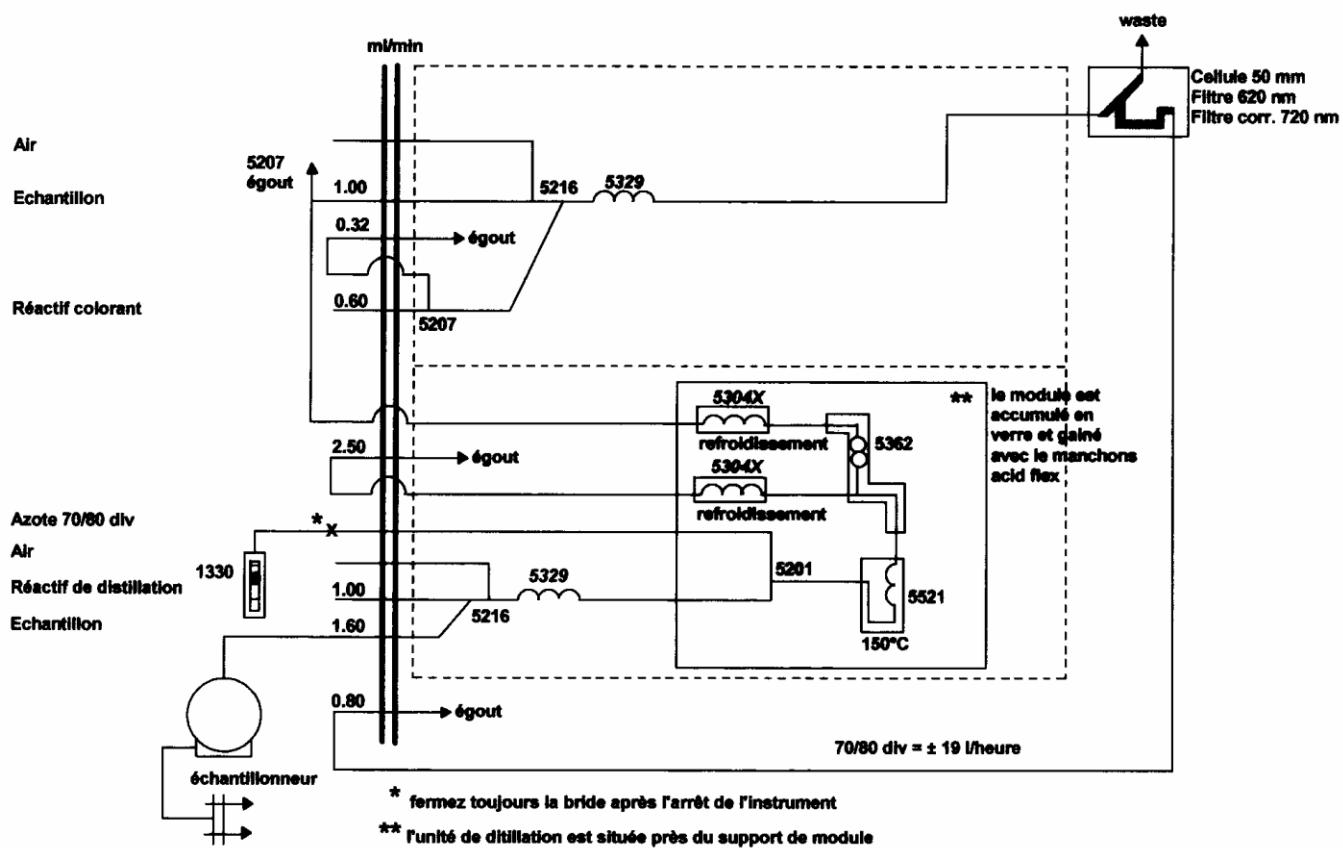


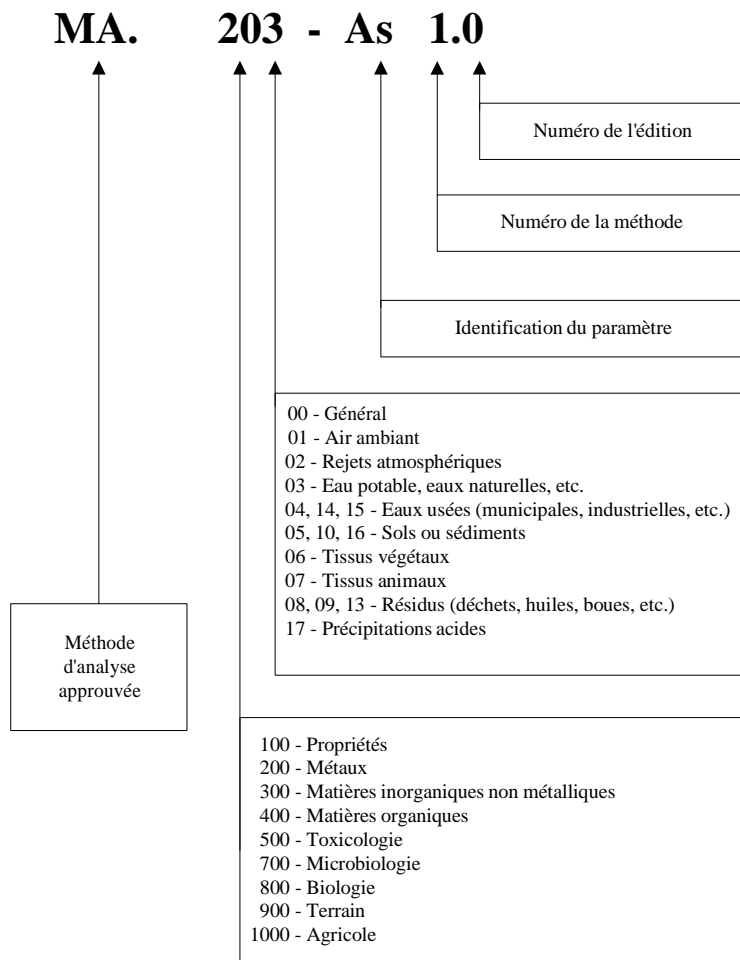
Figure 1: Schéma du montage automatisé pour le dosage des fluorures

MA. 400 – SPE – BPC/Cibz/HAP 1.0
Édition : 2006-11-22
Révision : 2009-12-02 (1)

Méthode d'analyse

Détermination des biphényles polychlorés, des chlorobenzènes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques : extraction et purification sur phase solide (SPE) et dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des biphényles polychlorés, des chlorobenzènes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques : extraction et purification sur phase solide (SPE) et dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, MA. 400 – SPE – BPC/Clbz/HAP 1.0, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2009, 47 p.

Historique de la méthode

Cette méthode permet d'extraire et de purifier les matrices liquides aqueuses en ciblant simultanément trois grandes familles de contaminants organiques, soit les biphényles polychlorés (BPC), les chlorobenzènes (Clbz) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

En utilisant cette technique « multiparamètres » d'extraction-purification sur phase solide (SPE), il est possible de réaliser une économie de temps, puisque trois familles de composés sont extraites et purifiées simultanément. Également, les quantités réduites de solvants utilisées ainsi que la diminution de solvants usés générés par ce procédé entraînent une économie d'argent en plus de permettre une gestion environnementale plus responsable.

Cette méthode remplace en partie les révisions courantes des méthodes suivantes pour les matrices liquides aqueuses : MA. 400 – BPC 1.0, MA. 400 – Clbz 1.0 et MA. 400 – HAP 1.1. Elle est inspirée en grande partie de ces méthodes pour les conditions instrumentales et d'analyse.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	8
3.1. Interférence	8
3.2. Limites de détection méthodologique (LDM) et limites de quantification méthodologique (LQM)	9
4. CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	10
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	20
7.1. Préparation spéciale de la verrerie	20
7.2. Ajout des étalons de recouvrement dans les échantillons	21
7.3. Conditionnement des cartouches SPE	24
7.4. Extraction et purification des échantillons	25
7.5. Élution des échantillons	25
7.6. Traitement des extraits	26
7.7. Dosage	29
7.8. Acquisition et quantification au spectromètre de masse	31
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	40
8.1. Critères d'identification	40
8.2. Calculs	41
8.3. Expression des résultats	42
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ DES ÉLÉMENTS DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ	43
10. BIBLIOGRAPHIE	43
ANNEXE I	45

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 – Composition de la solution mère des étalons de recouvrement de BPC	11
Tableau 2 – Composition de la solution mère des étalons volumétriques de BPC	11
Tableau 3 – Composition de la solution mère des étalons de recouvrement de Clbz	12
Tableau 4 – Composition de la solution mère des étalons de recouvrement de HAP	12
Tableau 5 – Composition de la solution mère des étalons volumétriques de HAP	13
Tableau 6 – Composition de la solution mère DSJ pour les BPC	14
Tableau 7 – Solutions étalons servant au dosage des BPC	15
Tableau 8 – Composition de la solution fenêtre pour les BPC	16
Tableau 9 – Composition de la solution mère des étalons de dosage des Clbz	17
Tableau 10 – Composition de la solution mère des étalons de dosage des HAP	17
Tableau 11 – Solutions étalons servant au dosage des HAP	19
Tableau 12 – Ajout des étalons de recouvrement	24
Tableau 13 – Ajout des étalons volumétriques et des volumes finaux visés pour les extraits	28
Tableau 14 – Volume à inscrire dans la section « miscellaneous information » du gabarit de calculs	28
Tableau 15 – Ions acquis pour les BPC	31
Tableau 16 – Ions acquis pour les Clbz	32
Tableau 17 – Ions acquis pour les HAP	33
Tableau 18 – Étalons de dosage des BPC associés à leurs étalons de recouvrement et à leurs étalons volumétriques	34
Tableau 19 – Étalons de dosage des Clbz associés à leurs étalons de recouvrement et à leurs étalons volumétriques	36
Tableau 20 – Étalons de dosage des HAP associés à leurs étalons de recouvrement et à leurs étalons volumétriques	36
Tableau 21 – Limites de détection et quantification méthodologique des BPC	45
Tableau 22 – Limites de détection et quantification méthodologique des Clbz	46
Tableau 23 – Limites de détection et de quantification méthodologique des HAP	46

INTRODUCTION

Les biphényles polychlorés (BPC) sont des composés synthétiques formés de deux noyaux benzéniques joints par un de leurs sommets dont les 10 atomes d'hydrogène peuvent être substitués par autant d'atomes de chlore. Ils sont caractérisés par une grande stabilité thermique, chimique et biologique. Les biphényles polychlorés sont peu solubles dans l'eau mais hautement solubles dans les graisses, les huiles et les liquides non polaires.

Les BPC étaient utilisés, entre autres, comme plastifiants dans les fluides hydrauliques, les lubrifiants et les composés de scellement et aussi comme isolants dans les transformateurs et les condensateurs électriques.

Les chlorobenzènes (Clbz) sont des composés constitués d'un atome de benzène avec des atomes de chlore dont le nombre peut aller de un à six.

Les Clbz sont principalement utilisés dans la synthèse de pesticides et d'autres produits chimiques. Les trichlorobenzènes, et plus particulièrement les tétrachlorobenzènes, étaient autrefois utilisés surtout dans la confection de fluides diélectriques. L'hexachlorobenzène, quant à lui, est généré dans l'environnement à partir de différentes sources dont certains pesticides chlorés, des procédés de combustion incomplète et de vieux sites ayant servi à l'enfouissement de déchets domestiques.

Enfin, **les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)** sont des composés organiques constitués de deux ou de plusieurs noyaux benzéniques dont les deux noyaux benzéniques adjacents se partagent au moins deux atomes de carbone. Des hétérocycles et des portions alicycliques peuvent également être présents dans la structure. En général, les HAP se divisent en deux groupes : ceux à faible poids moléculaire (de 2 à 3 noyaux benzéniques) et ceux à poids moléculaire élevé (plus de 3 noyaux benzéniques). Ils se présentent sous forme de cristaux colorés avec des points de fusion et d'ébullition élevés, une faible pression de vapeur et une faible solubilité dans l'eau.

Les principales sources de rejet de HAP dans l'environnement sont les centrales thermiques, les alumineries, l'utilisation du bois comme combustible, les feux de forêt, l'incinération des déchets, les moteurs à combustion interne et l'industrie pétrochimique.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet d'extraire et de purifier les BPC, les Clbz (tri, tétra, penta et hexachlorés) et une quarantaine de HAP dans les matières liquides aqueuses. Le dosage de ces composés est effectué par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (CG-SM).

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les BPC, les Clbz et les HAP contenus dans l'échantillon aqueux sont adsorbés au moment de la filtration sur une cartouche remplie d'adsorbant C18-E. La désorption s'effectue ensuite avec du dichlorométhane et l'extrait recueilli est concentré.

Les BPC sont dosés par CG-SM. Quarante et un BPC spécifiques sont rapportés individuellement. Les groupes homologues, soit les familles de BPC, des trichlorés au décachloré, sont aussi rapportés. Le paramètre « BPC totaux » est calculé grâce à la somme des groupes homologues.

Les Clbz sont dosés par CG-SM. La concentration des différents isomères de tri, tétra, penta et hexachlorobenzènes est rapportée individuellement.

Les HAP sont dosés par CG-SM et rapportés individuellement.

3. FIABILITÉ

Les termes suivants sont définis dans le document DR-12-VMC, intitulé *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*.

Les données statistiques, soit la limite de détection méthodologique (LDM), la limite de quantification (LQM), la sensibilité, la répétabilité, la réplicabilité, la justesse et le pourcentage de récupération, ne sont pas détaillés dans cette méthode mais cette information est disponible pour les clients qui en font la demande. Les LDM et LQM sont cependant mentionnées au point 3.2 à titre indicatif.

3.1. INTERFÉRENCE

Les interférences peuvent être causées par des contaminants contenus dans les solvants, les réactifs, la verrerie ou les appareils de préparation. Tous les solvants, les réactifs et les appareils utilisés sont vérifiés par l'analyse d'un blanc de méthode qui subit les mêmes étapes qu'un échantillon réel.

Certains composés organiques peuvent interférer lors du dosage en CG-SM. La procédure d'extraction-purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer.

Les interférences causées par une contamination peuvent survenir lorsqu'un échantillon qui contient une faible concentration de mesurande (*analyte*) est dosé immédiatement après un échantillon dont la concentration pour ces mêmes mesurandes est plus élevée.

Plus spécifiquement, la photoréaction de certains HAP peut entraîner une sous-estimation de leur concentration initiale. Cet effet peut cependant être réduit si les contenants d'échantillons et la verrerie utilisée sont ambrés ou recouverts de papier d'aluminium.

Seules les matières liquides aqueuses ne contenant pas de phase organique (solvants et huiles) peuvent être traitées sur les cartouches SPE, car la présence de ces composés dans la phase aqueuse peut briser l'équilibre lors des phénomènes d'adsorption-désorption.

3.2. LIMITES DE DÉTECTION MÉTHODOLOGIQUE (LDM) ET LIMITES DE QUANTIFICATION MÉTHODOLOGIQUE (LQM)

L'ordre de grandeur pour les LDM et LQM des différents mesurands pour les paramètres BPC, chlorobenzènes et HAP, sont énumérées dans les tableaux 21, 22 et 23 en annexe. Dans le cas des BPC, elles sont rapportées pour chaque congénère, exception faite des coélutants, où une valeur combinée est disponible.

4. CONSERVATION

Prélever les volumes requis et préserver selon les guides d'échantillonnage pertinents qui s'appliquent en fonction du type d'eau.

À titre d'exemple, les eaux usées peuvent être conservées 28 jours à 4 °C, ou 40 jours à 4 °C si l'échantillon a été extrait à l'intérieur des 28 premiers jours.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Agitateur rotatif de type « Rollacell »
- 5.2. Appareil de filtration sous vide des échantillons aqueux pour cartouches SPE à au moins 5 positions (rampe de filtration sous vide)
- 5.3. Appareil de filtration sous vide des extraits pour cartouches SPE (« Tall Boy »)
- 5.4. Cartouches SPE, Strata C18-E (55 µm, 70A) 10 g/60 ml Giga Tubes

NOTE – Tout nouveau lot de cartouches SPE doit faire l'objet d'une vérification du recouvrement des BPC, des chlorobenzènes et des HAP. Les solutions utilisées pour la vérification doivent contenir les différents mesurands. Une cartouche peut être vérifiées simultanément pour les trois paramètres. Les résultats de ces recouvrements sont consignés dans le formulaire désigné.
- 5.5. Tubes à digestion en polypropylène de 50 ml
- 5.6. Colonnets de verre
- 5.7. Évaporateur rotatif de type « Rotavap »
- 5.8. Système d'évaporation sous jet d'azote de type « N-evap »
- 5.9. Agitateur vortex
- 5.10. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse de type quadrupole (CG-SM)

5.11. Colonnes chromatographiques :

BPC : colonne de type HP5-MS ou l'équivalent dont les dimensions sont de 30 m × 0,25 mm Di × 0,25 µm phase stationnaire

Cibz : colonne de type HP5-MS ou l'équivalent dont les dimensions sont de 30 m × 0,25 mm Di × 0,25 µm phase stationnaire

HAP : colonne de type ZB-5 MS ou l'équivalent dont les dimensions sont de 30 m × 0,25 mm Di × 0,25 µm phase stationnaire

5.12. Logiciel d'acquisition et de traitement des données

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

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

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

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

6.1. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)

6.2. Solution d'acide sulfurique 50 % (V/V), H₂SO₄

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

6.3. Hexane, C₆H₁₄ (CAS n° 110-54-3)

6.4. Dichlorométhane, CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)

6.5. Méthanol, CH₃OH (CAS n° 67-56-1)

6.6. Isooctane, (CH₃)₂CH(CH₂)₄CH₃ (CAS n° 540-84-1)

6.7. Acétone, CH₃COCH₃ (CAS n° 67-64-1)

6.8. Benzène, C₆H₆ (CAS n° 71-43-2)

6.9. Mélange de dichlorométhane et de benzène 1:1 (V/V)

Mélanger un volume de dichlorométhane (cf. 6.4) et de benzène (cf. 6.8) dans des proportions 1:1 (V/V) et bien homogénéiser.

6.10. Chlorure de sodium, NaCl (CAS n° 7647-14-5)

6.11. Solution saturée de chlorure de sodium

Dissoudre du chlorure de sodium (*cf.* 6.10) dans de l'eau jusqu'à sursaturation visuelle.

6.12. Sulfate de sodium anhydre, 12 - 60 Mesh, Na₂SO₄

Traiter le Na₂SO₄ en le chauffant à 650 °C pendant au moins 8 heures afin d'éliminer l'eau résiduelle et les impuretés d'origine organique.

6.13. Solution mère d'étalons de recouvrement de **BPC** à précisément environ 2 µg/ml chacun

La solution mère est préparée à partir des solutions commerciales individuelles de BPC « nature ». Ces solutions commerciales sont disponibles à diverses concentrations allant d'environ 35 µg/ml à environ 100 µg/ml. Les solvants utilisés pour ces solutions commerciales sont l'hexane ou l'isooctane. Le solvant utilisé pour préparer la solution mère est l'hexane. Le tableau 1 décrit les BPC présents dans cette solution mère d'étalons de recouvrement.

Tableau 1 – Composition de la solution mère des étalons de recouvrement de BPC

BPC « nature »	Concentration typique (µg/ml)	Légende
Cl-3 IUPAC n° 34	2	Cl - X = X nb d'atomes de chlore sur la molécule
Cl-5 IUPAC n° 109	2	IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry
Cl-9 IUPAC n° 207	2	

6.14. Solution mère des étalons volumétriques (étalons internes) de BPC à précisément environ 5 µg/ml

Cette solution mère est préparée à partir des solutions commerciales individuelles de BPC « nature ». Ces solutions commerciales sont disponibles à diverses concentrations allant d'environ 35 µg/ml à environ 100 µg/ml. Les solvants utilisés pour ces solutions commerciales sont l'hexane ou l'isooctane. Le solvant utilisé pour préparer la solution mère est l'hexane. Le tableau 2 décrit les BPC présents dans cette solution mère des étalons volumétriques.

Tableau 2 – Composition de la solution mère des étalons volumétriques de BPC

BPC « nature »	Concentration typique (µg/ml)
Cl-3 IUPAC n° 29	5
Cl-5 IUPAC n° 100	5
Cl-5 IUPAC n° 119	5
Cl-7 IUPAC n° 189	5

6.15. Solution mère d'étalons de recouvrement de **Clbz** à précisément environ 2 µg/ml chacun

Cette solution est préparée à partir d'une solution de 100 µg/ml de chacun des chlorobenzènes-¹³C₆ dans l'hexane (cf. 6.3) (tableau 3).

Tableau 3 – Composition de la solution mère des étalons de recouvrement de Clbz

Famille	Concentration typique (µg/ml)
Trichlorobenzène- ¹³ C ₆	100
Tétrachlorobenzène- ¹³ C ₆	100
Pentachlorobenzène- ¹³ C ₆	100
Hexachlorobenzène- ¹³ C ₆	100

6.16. Solution mère de l'étalon volumétrique (étalon interne) de **Clbz** à précisément environ 4 µg/ml

Cette solution est soit obtenue à partir d'une solution de 3-Bromobiphényle à 100 µg/ml dans l'hexane (cf. 6.3) ou à partir du produit en poudre.

6.17. Solution mère d'étalons de recouvrement de **HAP** à 100 ng/µl

Une solution mère à environ 1 mg/ml de chacun des étalons de recouvrement est préparée dans un mélange de dichlorométhane et de benzène 1:1 (V/V) (cf. 6.9) selon le tableau 4. Par la suite, un mélange de ces solutions est préparé dans l'isooctane afin d'obtenir une concentration d'environ précisément 100 ng/µl de chacun des étalons de recouvrement.

Tableau 4 – Composition de la solution mère des étalons de recouvrement de HAP

Étalon de recouvrement	N° CAS	Pesée (mg)	CH ₂ Cl ₂ :benzène 1:1 (V/V) (ml)	Concentration initiale (mg/ml)	Concentration finale dans isooctane (ng/µl)
Acénaphthène-D ₁₀	15067-26-2	25	25	1	100
Anthracène-D ₁₀	1719-06-8	25	25	1	100
Pyrène-D ₁₀	1718-52-1	25	25	1	100
Chrysène-D ₁₂	1719-03-5	25	25	1	100
Benzo(a)pyrène-D ₁₂	63466-71-7	25	25	1	100
Dibenzo(a,h)anthracène-D ₁₄	53-70-3	25	25	1	100

6.18. Solution mère d'étalons volumétriques (étalons internes) de **HAP** à 10 ng/µl

Une solution mère à environ 0,5 mg/ml de chacun des étalons volumétriques est préparée dans un mélange de dichlorométhane et de benzène 1:1 (V/V) (cf. 6.9) selon le tableau 5.

Par la suite, un mélange de ces solutions est préparé dans l'isooctane afin d'obtenir une concentration d'environ précisément 10 ng/µl de chacun des étalons volumétriques.

Tableau 5 – Composition de la solution mère des étalons volumétriques de HAP

Étalon volumétrique	N° CAS	Pesée (mg)	CH ₂ Cl ₂ :benzène 1:1 (V/V) (ml)	Concentration initiale (mg/ml)	Concentration finale dans isooctane (ng/µl)
Naphtalène-D ₈	1146-65-2	12,5	25	0,5	10
Acénaphthylène-D ₈	93951-97-4	12,5	25	0,5	10
Phénanthrène-D ₁₀	1517-22-2	12,5	25	0,5	10
Fluoranthène-D ₁₀	93951-69-0	12,5	25	0,5	10
Benzo(a)anthracène-D ₁₂	1718-53-2	12,5	25	0,5	10
Benzo(e)pyrène-D ₁₂	205440-82-0	12,5	25	0,5	10
Benzo(g,h,i)pérylène-D ₁₂	93951-66-7	12,5	25	0,5	10

6.19. Solution commerciale d'Aroclor[®] 1242 à précisément environ 100 µg/ml pour **BPC**

La concentration indiquée ci-dessus est à titre indicatif. Le solvant est préférablement l'hexane ou l'isooctane.

6.20. Solution commerciale d'Aroclor[®] 1254 à précisément environ 100 µg/ml pour **BPC**

6.21. Solution commerciale d'Aroclor[®] 1260 à précisément environ 100 µg/ml pour **BPC**

6.22. Solution d'Aroclor[®] 1242-1254-1260 à précisément environ 0,5 µg/ml chacun (1,5 µg/ml total) pour la validation de la macrocommande **BPC** et le gabarit utilisé pour les calculs finaux

Il est à noter que cette solution pourrait être remplacée par une solution de BPC reconstituant les Aroclor[®] 1242, 1254 et 1260.

Les solutions commerciales des Aroclor[®] 1242, 1254 et 1260 sont utilisées pour la préparation de cette solution. Le solvant utilisé pour la solution finale est l'hexane. La concentration individuelle visée pour les étalons volumétriques lors de l'injection est 500 pg/µl.

6.23. Solution mère DSJ des étalons de dosage à environ 2 000 pg/µl par congénère pour **BPC**

Cette solution est soit obtenue à l'aide d'un mélange commercial des congénères spécifiques, soit préparée à l'aide de solutions commerciales de chacun des congénères spécifiques. Le solvant utilisé pour le mélange commercial peut être l'isooctane ou l'hexane alors que le solvant utilisé pour la solution mère DSJ préparée à l'aide des solutions commerciales individuelles des congénères est l'hexane.

La composition de la solution mère DSJ est présentée dans le tableau 6.

Il est à noter que presque tous les congénères spécifiques servant d'étalons sont à une concentration précise d'environ 2 000 pg/µl. Cependant, certains congénères ont délibérément été préparés à des concentrations différentes de cette cible afin de tenir compte de certaines particularités d'un mélange typique des Aroclor[®] 1242, 1254 et 1260.

Tableau 6 – Composition de la solution mère DSJ pour les BPC

Congénère spécifique	Concentration typique (pg/µl)
Cl-3 IUPAC n ^{os} 18 + 17	2 000 + 500
Cl-3 IUPAC n ^{os} 28 + 31	2 000 + 1 500
Cl-3 IUPAC n ^o 33	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 52	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 49	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 44	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 74	2 000
Cl-4 et Cl-5 IUPAC n ^{os} 70 + 95	2 000 + 1 000
Cl-5 IUPAC n ^o 101	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 99	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 87	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 110	2 000
Cl-6 et Cl-5 IUPAC n ^{os} 151 + 82	2 000 + 500
Cl-6 IUPAC n ^o 149	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 118	2 000
Cl-6 IUPAC n ^o 153	2 000
Cl-6 IUPAC n ^o 132	1 000
Cl-5 IUPAC n ^o 105	500
Cl-6 IUPAC n ^{os} 158 + 138	500 + 2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 187	2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 183	2 000
Cl-6 IUPAC n ^o 128	2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 177	2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 171	2 000
Cl-6 IUPAC n ^o 156	2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 180	2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 191	2 000
Cl-6 IUPAC n ^o 169	2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 170	2 000
Cl-8 IUPAC n ^o 199	1 500
Cl-9 IUPAC n ^o 208	2 000
Cl-8 IUPAC n ^o 195	2 000
Cl-8 IUPAC n ^o 194	2 000
Cl-8 IUPAC n ^o 205	2 000
Cl-9 IUPAC n ^o 206	2 000
Cl-10 IUPAC n ^o 209	2 000

6.24. Solutions servant à la préparation de la table d'étalonnage et au dosage des **BPC** par congénère (tableau 7)

Préparer ces solutions à partir des solutions mères suivantes : étalons de recouvrement (cf. 6.13), étalons volumétriques (cf. 6.14) et DSJ (cf. 6.23).

Tableau 7 – Solutions étalons servant au dosage des BPC

Congénère spécifique Étalon de dosage	MS-1	MS-2	MS-3	MS-4	MS-5
	Concentration typique (pg/µl)				
Cl-3 IUPAC n ^{os} 18 + 17	25	125	625	1 250	2 500
Cl-3 IUPAC n ^{os} 28 + 31	35	175	875	1 750	3 500
Cl-3 IUPAC n ^o 33	20	100	500	1 000	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 52	20	100	500	1 000	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 49	20	100	500	1 000	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 44	20	100	500	1 000	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 74	20	100	500	1 000	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 70	20	100	500	1 000	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 95	10	50	250	500	1 000
Cl-5 IUPAC n ^o 101	20	100	500	1 000	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 99	20	100	500	1 000	2 000
+Cl-5 IUPAC n ^o 87	20	100	500	1 000	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 110	20	100	500	1 000	2 000
Cl-6 IUPAC n ^o 151	20	100	500	1 000	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 82	5	25	125	250	500
Cl-6 IUPAC n ^o 149	20	100	500	1 000	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 118	20	100	500	1 000	2 000
Cl-6 IUPAC n ^o 153	20	100	500	1 000	2 000
Cl-6 IUPAC n ^o 132	10	50	250	500	1 000
Cl-5 IUPAC n ^o 105	5	25	125	250	500
Cl-6 IUPAC n ^{os} 158 + 138	25	125	625	1 250	2 500
Cl-7 IUPAC n ^o 187	20	100	500	1 000	2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 183	20	100	500	1 000	2 000
Cl-6 IUPAC n ^o 128	20	100	500	1 000	2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 177	20	100	500	1 000	2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 171	20	100	500	1 000	2 000
Cl-6 IUPAC n ^o 156	20	100	500	1 000	2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 180	20	100	500	1 000	2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 191	20	100	500	1 000	2 000
Cl-6 IUPAC n ^o 169	20	100	500	1 000	2 000
Cl-7 IUPAC n ^o 170	20	100	500	1 000	2 000
Cl-8 IUPAC n ^o 199	15	75	375	750	1 500
Cl-9 IUPAC n ^o 208	20	100	500	1 000	2 000
Cl-8 IUPAC n ^o 195	20	100	500	1 000	2 000
Cl-8 IUPAC n ^o 194	20	100	500	1 000	2 000
Cl-8 IUPAC n ^o 205	20	100	500	1 000	2 000
Cl-9 IUPAC n ^o 206	20	100	500	1 000	2 000
Cl-10 IUPAC n ^o 209	20	100	500	1 000	2 000
Étalon de recouvrement	Concentration typique (pg/µl)				
Cl-3 IUPAC n ^o 34	20	100	200	500	1 000
Cl-5 IUPAC n ^o 109	20	100	200	500	1 000
Cl-9 IUPAC n ^o 207	20	100	200	500	1 000

Congénère spécifique	MS-1	MS-2	MS-3	MS-4	MS-5
Étalon volumétrique	Concentration typique (pg/µl)				
CI-3 IUPAC n° 29	500	500	500	500	500
CI-5 IUPAC n° 100	500	500	500	500	500
CI-5 IUPAC n° 119	500	500	500	500	500
CI-7 IUPAC n° 189	500	500	500	500	500

6.25. Solution fenêtre permettant l'ajustement des temps d'acquisition pour les différents ions en spectrométrie de masse pour les **BPC**

Cette solution est préparée à partir d'une solution commerciale regroupant les différents BPC pertinents solubilisés dans l'hexane ou l'isooctane, mais le produit final est dans l'hexane. Les BPC et leur concentration typique sont présentés dans le tableau 8. Le premier et le dernier BPC de chaque groupe d'homologues sont énumérés dans l'ordre croissant d'éluion sur une colonne de type HP5-MS.

Tableau 8 – Composition de la solution fenêtre pour les BPC

Congénère spécifique	Concentration typique (pg/µl)
CI-1 IUPAC n° 1 (premier éluant)	250
CI-1 IUPAC n° 3 (dernier éluant)	250
CI-2 IUPAC n° 10	250
CI-2 IUPAC n° 15	250
CI-3 IUPAC n° 19	250
CI-3 IUPAC n° 37	250
CI-4 IUPAC n° 54	250
CI-4 IUPAC n° 77	250
CI-5 IUPAC n° 104	250
CI-5 IUPAC n° 126	250
CI-6 IUPAC n° 155	250
CI-6 IUPAC n° 169	250
CI-7 IUPAC n° 188	250
CI-7 IUPAC n° 189	250
CI-8 IUPAC n° 202	250
CI-8 IUPAC n° 205	250
CI-9 IUPAC n° 208	250
CI-9 IUPAC n° 206	250
CI-10 IUPAC n° 209	250

6.26. Solution mère des étalons de dosage des **Clbz** à 250 µg/ml

Cette solution est obtenue à partir de chacun des étalons de dosage en poudre dissous dans l'hexane (cf. 6.3) (tableau 9).

Tableau 9 – Composition de la solution mère des étalons de dosage des Clbz

Composé	N° CAS
1,3,5-trichlorobenzène	108-70-3
1,2,4-trichlorobenzène	120-82-1
1,2,3-trichlorobenzène	87-61-6
1,2,3,5-tétrachlorobenzène	634-90-2
1,2,4,5-tétrachlorobenzène	95-94-3
1,2,3,4-tétrachlorobenzène	634-66-2
Pentachlorobenzène	608-93-5
Hexachlorobenzène	118-74-1
Pentachloropyridine*	2176-62-7
Octachlorostyrène*	29082-74-4

* Ces composés sont dosés uniquement à titre semi-quantitatif et ne sont pas visés par une portée d'accréditation du laboratoire.

6.27. Solution intermédiaire des étalons de dosage des **Clbz** à 5 µg/ml

Cette solution est obtenue à partir de la solution mère des étalons de dosage à 250 µg/ml (cf. 6.26) dans l'hexane (cf. 6.3).

6.28. Solution servant à la préparation de la table d'étalonnage et au dosage des **Clbz**

À titre indicatif, des solutions de 5, 50, 200, 500 et 1 000 pg/µl sont préparées dans l'hexane (cf. 6.3) à partir de la solution à 5 µg/ml (cf. 6.27).

6.29. Solution mère des étalons de dosage de **HAP** à 500 (ou 250) ng/µl

Cette solution est soit obtenue à l'aide d'un mélange de HAP disponible commercialement ou à partir des produits en poudre (tableau 10). Les HAP obtenus par des mélanges commerciaux sont à environ précisément 500 ng/µl chacun alors que les HAP obtenus à partir de poudre sont à environ précisément 250 ng/µl chacun dans la solution finale. Le solvant de la solution mère est un mélange de dichlorométhane-benzène 1:1 (V/V) (cf. 6.9).

Tableau 10 – Composition de la solution mère des étalons de dosage des HAP

Étalon de dosage	N° CAS	Concentration (ng/µl)
Naphtalène	91-20-3	500
2-méthylnaphtalène	91-57-6	500
1-méthylnaphtalène	90-12-0	500
2-chloronaphtalène	91-58-7	250
1-chloronaphtalène	90-13-1	250
1,3-diméthylnaphtalène	575-41-7	500
Acénaphtylène	208-96-8	500
Acénaphène	83-32-9	500
2,3,5-triméthylnaphtalène	2245-38-7	500

Étalon de dosage	N° CAS	Concentration (ng/µl)
Fluorène	86-73-7	500
Phénanthrène	85-01-8	500
Anthracène	120-12-7	500
Carbazole	86-74-8	500
Fluoranthène	206-44-0	500
Pyrène	129-00-0	500
2-méthylfluoranthène	33543-31-6	500
Benzo(c)phénanthrène	195-19-7	500
Benzo(c)acridine	225-51-4	250
Benzo(a)anthracène	56-55-3	500
Chrysène	218-01-9	500
3-méthylchrysène	3351-31-3	250
2-méthylchrysène	3351-32-4	250
5-méthylchrysène	3697-24-3	500
6-méthylchrysène	1705-85-57	500
4-méthylchrysène	3351-30-2	250
1-nitropyrene	5522-43-0	250
Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	500
Benzo(j)fluoranthène	205-82-3	500
7,12-diméthylbenzo(a)anthracène	57-97-6	500
Benzo(k)fluoranthène	207-08-9	500
Benzo(e)pyrène	192-97-2	500
Benzo(a)pyrène	50-32-8	500
Pérylène	198-55-0	500
3-méthylcholanthrène	56-49-5	500
Dibenzo(a,h)acridine	226-36-8	500
Dibenzo(a,j)anthracène	224-41-9	250
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	193-39-5	500
Dibenzo(a,h)anthracène	53-70-3	500
Dibenzo(a,c)anthracène	215-58-7	250
7H-dibenzo(c,g)carbazole	194-59-2	250
Benzo(g,h,i)pérylène	191-24-2	500
Anthanthrène	191-26-4	250
Dibenzo(a,l)pyrène	191-30-0	500
Dibenzo(a,e)fluoranthène	5385-75-1	250
Coronène	191-07-1	500
Dibenzo(a,e)pyrène	192-65-4	500
Dibenzo(a,i)pyrène	189-55-9	500
Dibenzo(a,h)pyrène	189-64-0	500

6.30. Solutions servant à la préparation de la table d'étalonnage et au dosage des **HAP**

Préparer cinq solutions à partir des solutions mères suivantes : solution étalon de recouvrement à 100 ng/µl (cf. 6.17), solution d'étalons volumétriques à 10 ng/µl (cf. 6.18) et solution mère des étalons de dosage à 500 ng/µl (cf. 6.29). Le solvant utilisé est l'isooctane (cf. 6.6). La concentration indiquée dans le tableau 11 pour les différents niveaux d'étalonnage est approximative et à titre indicatif. Chaque solution contient les étalons de dosage et les étalons de recouvrement aux concentrations indiquées. De plus, chaque solution contient 2,0 ng/µl de chacun des étalons volumétriques.

Tableau 11 – Solutions étalons servant au dosage des HAP

Étalon de dosage	Concentration (ng/µl)				
Naphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2-méthylnaphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
1-méthylnaphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2-chloronaphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
1-chloronaphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
1,3-diméthylnaphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Acénaphtylène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Acénaphène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2,3,5-triméthylnaphtalène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Fluorène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Phénanthrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Anthracène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Carbazole	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Fluoranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2-méthylfluoranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(c)phénanthrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(c)acridine	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(a)anthracène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Chrysène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
3-méthylchrysène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2-méthylchrysène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
5-méthylchrysène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
6-méthylchrysène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
4-méthylchrysène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
1-nitropyrene	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(b)fluoranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(j)fluoranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
7,12-diméthylbenzo(a)anthracène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(k)fluoranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(e)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(a)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Pérylène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0

Étalon de dosage	Concentration (ng/µl)				
3-méthylcholanthrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,h)acridine	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,j)anthracène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,h)anthracène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,c)anthracène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
7H-dibenzo(c,g)carbazole	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(g,h,i)pérylène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Anthanthrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,l)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,e)fluoranthène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Coronène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,e)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,i)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,h)pyrène	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Étalon de recouvrement	Concentration (ng/µl)				
Acénaphène-D ₁₀	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Anthracène-D ₁₀	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Pyrène-D ₁₀	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Chrysène-D ₁₂	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(a)pyrène-D ₁₂	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,h)anthracène-D ₁₄	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Étalon volumétrique	Concentration (ng/µl)				
Naphtalène-D ₈	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Acénaphthylène-D ₈	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Phénanthrène-D ₁₀	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Fluoranthène-D ₁₀	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Benzo(a)anthracène-D ₁₂	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Benzo(e)pyrène-D ₁₂	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Benzo(g,h,i)pérylène-D ₁₂	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

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 afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Tout le matériel utilisé (verreries, pinces, laine de verre, Na₂SO₄, etc.) doit préalablement être décontaminé avec les solvants appropriés.

Tout nouveau lot de cartouches SPE doit faire l'objet d'une vérification du recouvrement des BPC, des chlorobenzènes et des HAP. Les solutions utilisées pour la vérification doivent contenir les différents mesurandes. Une cartouche peut être vérifiées simultanément pour les trois paramètres. Les résultats de ces recouvrements sont consignés dans le formulaire désigné.

7.1.1. BPC

La verrerie des échantillons dont la teneur en BPC est rapportée au-dessus de l'étalon de niveau 1, quel que soit le nombre de congénères spécifiques présents au-dessus de ce niveau, doit être rincée individuellement à l'hexane (*cf.* 6.3) et un composite de rinçage est injecté en chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (CG-DCE). Le lecteur se référera à la méthode MA. 400 – BPC 1.0 pour les conditions analytiques au dosage par CG-DCE.

Si la concentration en BPC de ce composite de rinçage est inférieure à 10 pg/µl pour chacun des congénères spécifiques, la verrerie doit être mise au lavage. Dans le cas contraire, il faut recommencer une autre fois le rinçage et reprendre le dosage du composite de rinçage.

7.1.2. HAP

La verrerie utilisée doit être ambrée ou recouverte de papier d'aluminium afin de minimiser l'exposition de certains mesurandes à la lumière.

7.2. AJOUT DES ÉTALONS DE RECOUVREMENT DANS LES ÉCHANTILLONS

Se référer au tableau 12 pour les volumes ajoutés d'étalons de recouvrement.

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et les laisser reposer à la température ambiante pendant environ 30 minutes.
- Homogénéiser et prélever environ 800 ml d'échantillon dans une bouteille en verre ambrée à goulot étroit.

NOTE INTERNE – Les échantillons qui contiennent une phase organique apparente doivent être analysés à l'aide d'autres méthodes disponibles dans la division. Ceux qui contiennent des matières particulaires ou colloïdales peuvent être analysés à l'aide de la présente méthode. Par contre, le volume d'échantillon à filtrer doit être réduit afin de ne pas bloquer la cartouche.

Si l'analyse des HAP est requise, utiliser l'échantillon contenu dans le pot d'échantillonnage en verre ambré ou recouvert de papier d'aluminium.

- Marquer le niveau de liquide sur la bouteille d'extraction afin de pouvoir ensuite mesurer par comparaison le volume d'échantillon utilisé. Ce marquage est d'autant plus important dans le cas où il n'est pas possible de filtrer la totalité de l'échantillon.
- Acidifier l'échantillon à $\text{pH} \leq 2$ à l'aide de H_2SO_4 50 % (*cf.* 6.2).

- Ajouter 25 ml de la solution saturée de NaCl (cf. 6.11).
- Selon les paramètres demandés, ajouter les étalons de recouvrement appropriés.

NOTE – S’il y a plus d’un paramètre demandé, les différents étalons de recouvrement doivent être mélangés dans le même volume d’acétone.

Lors de l’ajout des étalons de recouvrement, prêter attention à ne pas utiliser plus d’environ 1 ml d’acétone total pour les échantillons et 500 µl pour les échantillons de contrôles de qualité (MR) afin de ne pas compromettre l’équilibre recherché sur les cartouches.

7.2.1. Cas où seulement les paramètres BPC et/ou Clbz sont demandés

- Dans une fiole conique jetable contenant environ 0,5 ml d’acétone (cf. 6.7), ajouter selon les paramètres demandés :
 - 50 µl de la solution mère des étalons de recouvrement de **BPC** à 2 µg/ml (cf. 6.13);
 - 125 µl de la solution mère des étalons de recouvrement de **Clbz** à 2 µg/ml (cf. 6.15).
- Transférer dans l’échantillon la totalité de la fiole et rincer celle-ci à deux reprises avec environ 250 µl d’acétone (cf. 6.7). Les concentrations finales visées sont de précisément environ :
 - 100 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement de **BPC** dans l’extrait (équivalent 1 ml final) ;
 - 250 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement de **Clbz** dans l’extrait (équivalent 1 ml final).
- Agiter manuellement les bouteilles d’extraction des échantillons pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S’assurer que le goulot des bouteilles est propre et sec.
- Déposer les bouteilles sur l’agitateur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant un minimum de 30 minutes.

7.2.2. Cas où seulement le paramètre HAP est demandé

- Dans une fiole conique jetable contenant environ 0,5 ml d’acétone (cf. 6.7), ajouter :
 - 12,5 µl de la solution combinée d’étalons de recouvrement de **HAP** de 100 ng/µl (cf. 6.7).

- Transférer dans l'échantillon la totalité de la fiole et rincer celle-ci à deux reprises avec environ 250 µl d'acétone (cf. 6.7). La concentration finale visée est précisément environ :
 - 5 ng/µl pour chaque étalon de recouvrement de **HAP** dans l'extrait (250 µl final).
- Agiter manuellement les bouteilles d'extraction des échantillons pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S'assurer que le goulot des bouteilles est propre et sec.
- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant un minimum de 30 minutes.

7.2.3. Cas où les paramètres BPC et/ou Clbz sont combinés avec le paramètre HAP

- Dans une fiole conique jetable contenant environ 0,5 ml d'acétone (cf. 6.7), ajouter selon les paramètres demandés :
 - 50 µl de la solution mère des étalons de recouvrement de **BPC** à 2 µg/ml (cf. 6.13);
 - 125 µl de la solution mère des étalons de recouvrement de **Clbz** à 2 µg/ml (cf. 6.15);
 - 25 µl de la solution combinée d'étalons de recouvrement de **HAP** de 100 ng/µl (cf. 6.17).
- Transférer dans l'échantillon la totalité de la fiole et rincer celle-ci à deux reprises avec environ 250 µl d'acétone (cf. 6.7). Les concentrations finales visées sont de précisément environ :
 - 100 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement de **BPC** dans l'extrait (équivalent 1 ml final);
 - 250 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement de **Clbz** dans l'extrait (équivalent 1 ml final);
 - 5 ng/µl pour chaque étalon de recouvrement de **HAP** dans l'extrait (équivalent 500 µl final).
- Agiter manuellement les bouteilles d'extraction des échantillons pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S'assurer que le goulot des bouteilles est propre et sec.
- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant un minimum de 30 minutes.

Tableau 12 – Ajout des étalons de recouvrement

Paramètre(s)	Volume des étalons de recouvrement (µl)	Concentration des étalons de recouvrement	Volume final (µl)	Facteur de dilution	Concentration visée des étalons de recouvrement
BPC et/ou Clbz	50	2 µg/ml	1000	1	100 pg/µl
	125	2 µg/ml			250 pg/µl
HAP	12,5	100 ng/µl	250	1	5 ng/µl
BPC et/ou Clbz avec HAP	50	2 µg/ml	1000	1	100 pg/µl
	125	2 µg/ml	1000	1	250 pg/µl
	25	100 ng/µl	500	1	5 ng/µl

7.3. CONDITIONNEMENT DES CARTOUCHES SPE

Tout nouveau lot de cartouches SPE doit faire l'objet d'une vérification du recouvrement des BPC, chlorobenzènes et HAP. Les solutions utilisées pour la vérification doivent contenir les différents mesurandes. Une cartouche peut être vérifiées simultanément pour les trois paramètres. Les résultats de ces recouvrements sont consignés dans le formulaire désigné.

NOTE – Lors du conditionnement, les cartouches ne doivent pas venir à sec à aucune des étapes décrites ci-dessous. S'il advenait qu'une cartouche vienne à sec, il faudra recommencer l'étape en question, puis refaire les précédentes dans l'ordre inverse. Le conditionnement peut alors être recommencé.

- Placer la valve de façon que le vide soit actif du côté de la filtration.
- Fermer les robinets de la rampe du système de filtration et y installer les cartouches bien identifiées.
- Positionner la valve du côté des « déchets solvants ».
- Démarrer la pompe (débit d'environ 5 ml/min à titre indicatif).
- Ajouter **50 ml de dichlorométhane** (cf. 6.4) à chacune des cartouches.
- Ouvrir les robinets et laisser passer le solvant. Lorsque le niveau du fritté est presque atteint, fermer les robinets.
- Laisser le vide actif, mais positionner maintenant la valve du côté des « déchets aqueux ».
- Ajouter **50 ml de méthanol** (cf. 6.5) aux cartouches et ouvrir les robinets. Lorsque le niveau du fritté est presque atteint, fermer les robinets.
- Ajouter **50 ml d'eau déminéralisée** aux cartouches et ouvrir les robinets. Lorsque le niveau du fritté est presque atteint, fermer les robinets.

7.4. EXTRACTION ET PURIFICATION DES ÉCHANTILLONS

- Filtrer la totalité des échantillons sur leur cartouche respective. Ne pas laisser les cartouches venir à sec.

NOTE – Si la totalité de l'échantillon, qui a été dopé en étalons de recouvrement, ne peut être filtrée, il faut en tenir compte dans le calcul de récupération de ces étalons. De même, il faut tenir compte du volume de solution saturée en NaCl ajouté lors de la mesure du volume final d'échantillon filtré.

- Rincer les pots avec **une première fraction de 30 ml d'eau déminéralisée** et l'ajouter aux cartouches sans laisser venir à sec.
- Répéter le rinçage avec **une nouvelle portion de 30 ml d'eau déminéralisée**, puis laisser la totalité du liquide s'évacuer jusqu'à ce que les cartouches viennent à sec.
- Fermer les robinets sous les cartouches, briser le vide en ouvrant une des valves du système de filtration et fermer ensuite la pompe.
- Mesurer par comparaison et noter le volume réel d'échantillon filtré.

7.5. ÉLUTION DES ÉCHANTILLONS

- Placer la valve de façon que le vide soit actif du côté du « Tall Boy ».
- Identifier les tubes à digestion (cf. 5.5) et les placer dans le « Tall Boy ». Il est recommandé d'utiliser un crayon à mine parce que les vapeurs de dichlorométhane pourraient effacer les inscriptions au crayon feutre.
- S'assurer que les robinets du « Tall Boy » sont fermés.
- Transférer les cartouches sur le « Tall Boy » à la position correspondant à celle sur le système de filtration. Ainsi, si un problème de contamination survient, il sera plus facile d'en déterminer la source.
- Prendre environ **25 ml de dichlorométhane** (cf. 6.4) pour rincer les bouteilles d'extraction et transférer ces volumes dans les cartouches correspondantes.
- Laisser le solvant en contact 5 minutes avec les cartouches afin de favoriser l'extraction des matières particulaires.
- Ouvrir la pompe et activer le vide en bloquant le trou à l'aide de la boule blanche (environ 6,5 mm Hg).
- Ouvrir les robinets et laisser éluer presque jusqu'au fritté **en respectant un débit < 5 ml/min (débit goutte-à-goutte visuel).**

NOTE – Si la cartouche est bloquée et que l'élution ne se fait pas ou se fait très lentement, utiliser un piston jetable (attention aux contaminations possibles) qui

permettra de pousser le solvant au travers de la cartouche. Le piston ne doit pas être poussé trop violemment, car le solvant pourrait utiliser un chemin préférentiel sur les parois de la cartouche.

Un dernier recours consiste à couvrir la cartouche avec du papier d'aluminium et de laisser le dichlorométhane en contact avec la cartouche, sans vide, jusqu'à quelques heures. Il faut dans ce cas s'assurer qu'une bonne quantité de dichlorométhane ait passé au travers de la cartouche plutôt que de s'être évaporée (en ajouter au besoin). Ne pas laisser le solvant qui est dans le tube de digestion s'évaporer à sec.

- Rincer de nouveau les bouteilles d'extraction avec des portions de **25 ml de dichlorométhane** (cf. 6.4) et les ajouter aux cartouches.
- Lorsque le solvant est presque arrivé au fritté, rincer les parois de la cartouche avec une faible portion de dichlorométhane (cf. 6.4).
- Laisser s'égoutter complètement le dichlorométhane.
- Fermer les robinets, briser le vide et fermer la pompe.
- Retirer les cartouches du « Tall Boy ».
- Ouvrir de nouveau les robinets du « Tall Boy » et rincer ceux-ci avec une faible quantité de dichlorométhane (cf. 6.4).
- Soulever le couvercle du « Tall Boy » et rincer aussi les tiges d'écoulement.

7.6. TRAITEMENT DES EXTRAITS

- Assécher les extraits en les faisant passer à travers une colonnette de Na_2SO_4 (cf. 6.12) et les récupérer dans des ballons à évaporation de 250 ml.
- Rincer la colonnette avec une faible quantité de dichlorométhane (cf. 6.4).
- À l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas environ 26 °C, évaporer les extraits jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 ml.
- Traiter les extraits selon les paramètres demandés.
- Les volumes d'étalons volumétriques ajoutés aux extraits sont décrits dans le tableau 13.
- Les renseignements qui doivent être inscrits dans la section « miscellaneous information » des gabarits servant aux calculs sont présentés dans le tableau 14.

7.6.1. Cas où seulement les paramètres BPC et/ou Clbz sont demandés

- Transférer quantitativement les extraits avec de l'hexane (cf. 6.3) dans des tubes jetables en verre préalablement jaugés à 1 ml.

- Réduire le volume sous jet d'azote à environ 750 µl.
- Selon les paramètres demandés, ajouter :
 - 100 µl de la solution mère d'étalons volumétriques de BPC à précisément environ 5 µg/ml (cf. 6.14) ;
 - 100 µl de la solution mère d'étalons volumétriques de Clbz à précisément environ 4 µg/ml (cf. 6.16).
- Compléter à 1 ml avec de l'hexane (cf. 6.3) et agiter au vortex.

7.6.2. Cas où seulement le paramètre HAP est demandé

- Transférer quantitativement les extraits avec de l'isooctane (cf. 6.6) dans des vials ambrés préalablement jaugés à 250 µl.
- Réduire le volume sous jet d'azote à environ 175 µl.
- Ajouter 50 µl de la solution d'étalons volumétriques de HAP à précisément environ 10 ng/µl (cf. 6.18).
- Compléter à 250 µl avec de l'isooctane (cf. 6.6) et agiter au vortex.

7.6.3. Cas où les paramètres BPC et/ou Clbz sont combinés avec le paramètre HAP

- Transférer quantitativement les extraits avec du dichlorométhane (cf. 6.4) dans des tubes jetables en verre de 10 ml préalablement jaugés à 500 µl et à 1 ml.
- Réduire le volume sous jet d'azote et compléter à 1 ml avec du dichlorométhane (cf. 6.4).
- Prélever précisément 500 µl des tubes de 10 ml et transférer dans des vials ambrés préalablement jaugés à 250 µl.
- Réduire le volume des vials sous jet d'azote à environ 175 µl.
- Ajouter 50 µl de la solution d'étalons volumétriques de HAP à précisément environ 10 ng/µl (cf. 6.18).
- Compléter les vials à 250 µl avec de l'isooctane (cf. 6.6) et agiter au vortex.
- Réduire le volume de la portion restante de 500 µl dans les tubes de 10 ml sous jet d'azote à environ 350 µl.
- Selon les paramètres demandés, ajouter :
 - 50 µl de la solution mère d'étalons volumétriques de BPC à précisément environ 5 µg/ml (cf. 6.14) ;

- 50 µl de la solution mère d'étalons volumétriques de Clbz à précisément environ 4 µg/ml (cf. 6.16).
- Compléter à 500 µl avec de l'hexane (cf. 6.3) et agiter au vortex.

Tableau 13 – Ajout des étalons volumétriques et des volumes finaux visés pour les extraits

Paramètre(s)	Volume des étalons volumétriques (µl)	Concentration des étalons volumétriques	Volume final de l'extrait (µl)
BPC et/ou Clbz	100	5 µg/ml	1 000
	100	4 µg/ml	
HAP	50	10 ng/µl	250
BPC et/ou Clbz avec HAP	50	5 µg/ml	500
	50	4 µg/ml	
	50	10 ng/µl	

Tableau 14 – Volume à inscrire dans la section « miscellaneous information » du gabarit de calculs

Paramètre(s)	Volume échantillon (ml)	Volume final (µl)	Facteur de dilution
BPC et/ou Clbz	800	1 000	1
HAP	800	250	1
BPC et/ou Clbz avec HAP	800	500	1

7.7. DOSAGE

7.7.1. Conditions instrumentales

BPC

Injecteur :	Mode splitless, Isotherme 280 °C
Colonne :	HP5-MS (ou l'équivalent) d'une longueur de 30 m × 0,25 mm Di avec une phase stationnaire de 0,25 µm Gaz vecteur : Hélium Débit visé : 1,0 ml/min (38 cm/s)
Programmation du four :	Température initiale : 60 °C durant 1 minute 1 ^{er} palier de programmation Taux : 40 °C/min Final : 200 °C durant 1 minute 2 ^e palier de programmation Taux : 5 °C/min Final : 290 °C durant 0 minute 3 ^e palier de programmation Taux : 50 °C/min Final : 310 °C pendant 10 minutes
Détecteur SM :	Quadrupole en mode ions sélectifs (SIM) Température de l'interface : 280 °C Température de la source : 230 °C Température du quadrupole : 150 °C Mode d'ionisation : impact électronique à 70 eV
Volume d'injection :	1 µl

Cibz

Injecteur :	Mode splitless, Isotherme 280 °C
Colonne :	HP5-MS (ou l'équivalent) d'une longueur de 30 m × 0,25 mm Di avec une phase stationnaire de 0,25 µm Gaz vecteur : Hélium Débit visé : 1,0 ml/min (38 cm/s)
Programmation du four :	Température initiale : 60 °C durant 1 minute 1 ^{er} palier de programmation Taux : 6 °C/min Final : 220 °C durant 0 minute 2 ^e palier de programmation Taux : 40 °C/min Final : 310 °C durant 2 minutes

Détecteur SM : Quadrupole en mode ions sélectifs (SIM)
Température de l'interface : 280 °C
Température de la source : 230 °C
Température du quadrupole : 150 °C
Mode d'ionisation : impact électronique à 70 eV

Volume d'injection : 1 µl

HAP

Injecteur : On column, Isotherme 280 °C

Colonne : ZB-5 MS (ou l'équivalent) d'une longueur de 30 m × 0,25 mm Di
avec une phase stationnaire de 0,25 µm
Gaz vecteur : Hélium
Débit visé : 1,0 ml/min (38 cm/s)

Programmation : Température initiale : 90 °C durant 1 minute
1^{er} palier de programmation
Taux : 10 °C/min
Final : 180 °C durant 0 minute
2^e palier de programmation
Taux : 5 °C/min
Final : 310 °C durant 10 minutes

Détecteurs MS : Quadrupole en mode ions sélectifs (SIM)
Température de l'interface : 280 °C
Température de la source : 300 °C
Température du quadrupole : 175 °C
Mode d'ionisation : impact électronique à 70 eV

Volume d'injection : 1 µl

7.7.1.1 Vérification de la performance de la colonne chromatographique

Normalement, les mélanges d'étalons injectés ainsi que les éléments de contrôle de la qualité suffisent à déterminer si la colonne chromatographique réagit adéquatement. Cependant, lorsqu'un doute subsiste, l'analyste compare des paires de pics chromatographiques pour un mélange étalon typique afin d'évaluer si la résolution est adéquate. Les paires de pics sont choisies parmi des pics normalement résolus et d'autres résolus partiellement. Cet exercice est à faire au besoin.

7.8. ACQUISITION ET QUANTIFICATION AU SPECTROMÈTRE DE MASSE

7.8.1. Calibration du spectromètre de masse

La calibration de l'appareil est vérifiée ou ajustée avec le PFTBA (Perfluoro ter-Butyle amine) : l'intensité relative et la résolution des ions de masse (m/z) 69, 219 et 502 sont vérifiées et ajustées au besoin. À noter que la résolution est ajustée à l'unité près. Cette vérification est faite avant chaque séquence et est répétée si celle-ci excède 24 heures.

7.8.1.1 Acquisition des ions

Les tableaux 15 à 17 présentent les ions de quantification et de confirmation acquis et utilisés pour la quantification.

7.8.1.1.1 BPC

Avant toute séquence d'analyse, la solution fenêtre (cf. 6.25) est injectée en mode SIM afin de vérifier les fenêtres d'acquisition des différents ions. Dans le cas où certains ions ne seraient plus acquis, la solution fenêtre est injectée en mode balayage complet (SCAN) afin d'ajuster les fenêtres d'acquisition visées par les groupes homologues présentés dans le tableau 15.

Tableau 15 – Ions acquis pour les BPC

Famille de BPC (groupe homologue)	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Ion de confirmation (« qualifier ») (m/z)	Rapport isotopique théorique* (« qualifier/target »)
Cl-3 ou Trichlorobiphényle	255,96 (M)	257,96 (M + 2)	97,1
Cl-4 ou Tétrachlorobiphényle	289,92 (M)	291,92 (M + 2)	128,2
Cl-5 ou Pentachlorobiphényle	325,88 (M + 2)	327,88 (M + 4)	64,5
Cl-6 ou Hexachlorobiphényle	359,84 (M + 2)	361,84 (M + 4)	80,6
Cl-7 ou Heptachlorobiphényle	393,80 (M + 2)	395,80 (M + 4)	96,2
Cl-8 ou Octochlorobiphényle	427,76 (M + 2)	429,76 (M + 4)	112,4
Cl-9 ou Nonachlorobiphényle	461,72 (M + 2)	463,72 (M + 4)	128,2
Cl-10 ou Décachlorobiphényle	497,68 (M + 4)	499,68 (M + 6)	84,7

* L'écart acceptable pour le rapport isotopique théorique est de ± 20 %.

Comme les étalons volumétriques et les étalons de recouvrement utilisés pour ce paramètre sont naturels, ceux-ci sont acquis en même temps que les BPC de leur groupe homologue respectif. Le lecteur se référera au tableau 18 à la fin de cette section pour les temps de rétention typique des composés présents dans la table d'étalonnage ainsi que leurs relations avec les étalons volumétriques et les étalons de recouvrement.

7.8.1.1.2 Clbz

Les composés ciblés pour le paramètre Clbz sont acquis selon le tableau 16 ci-dessous.

Tableau 16 – Ions acquis pour les Clbz

Composé	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Ion de confirmation (« qualifier ») (m/z)	Rapport isotopique* (« qualifier/target »)
3-bromobiphényle	234,0	232,0	102
1,3,5-trichlorobenzène	180,0	182,0	96,2
Trichlorobenzène- ¹³ C ₆	190,0	188,0	314
1,2,4-trichlorobenzène	180,0	182,0	96,1
1,2,3-trichlorobenzène	180,0	182,0	96,1
1,2,3,5-tétrachlorobenzène	216,0	214,0	81,8
Tétrachlorobenzène- ¹³ C ₆	224,0	222,0	218
1,2,4,5-tétrachlorobenzène	216,0	214,0	76,0
1,2,3,4-tétrachlorobenzène	216,0	214,0	78,4
Pentachloropyridine**	248,8	250,8 252,8	160,6 102,6
Pentachlorobenzène- ¹³ C ₆	258,0	256,0	166
Pentachlorobenzène	250,0	248,0	62,6
Hexachlorobenzène- ¹³ C ₆	294,0	292,0 290,0	238 330
Hexachlorobenzène	284,0	286,0	79,3
Octachlorostyrène**	379,7	377,7 307,8	91,0 131,0

* L'écart acceptable pour le rapport isotopique est de $\pm 20\%$.

** Ces composés sont dosés uniquement à titre semi-quantitatif et ne sont pas visés par une portée d'accréditation du laboratoire.

Le lecteur se référera au tableau 19 pour les temps de rétention typique des composés présents dans la table d'étalonnage ainsi que leurs relations avec les étalons volumétriques et les étalons de recouvrement.

7.8.1.1.3 HAP

Les composés ciblés pour le paramètre HAP sont acquis selon le tableau 17 ci-dessous.

Tableau 17 – Ions acquis pour les HAP

Composé	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Ion de confirmation (« qualifier ») (m/z)	Rapport ionique* (« qualifier/target »)
Naphtalène-D₈	136,20	134,20	9,00
Naphtalène	128,10	127,10	12,6
2-méthylnaphtalène	142,10	141,10	89,10
1-méthylnaphtalène	142,10	141,10	92,30
2-chloronaphtalène	162,10	164,10	32,50
1-chloronaphtalène	162,10	164,10	32,60
Acénaphthylène-D₈	160,20	158,20	15,10
1,3-diméthylnaphtalène	156,00	155,00 141,00	25,30 95,30
Acénaphthylène	152,10	150,10	13,90
Acénaphthène-D₁₀	164,20	162,20	102,30
Acénaphthène	153,10	154,10	87,70
2,3,5-triméthylnaphtalène	170,10	155,10	89,30
Fluorène	166,10	165,10	98,00
Phénanthrène-D₁₀	188,20	184,20	13,70
Phénanthrène	178,10	176,10	18,70
Anthracène-D₁₀	188,20	184,20	12,70
Anthracène	178,10	176,10	18,20
Carbazole	167,10	166,10	21,20
Fluoranthène-D₁₀	212,20	208,20	16,60
Fluoranthène	202,10	200,10	20,10
Pyrène-D₁₀	212,20	208,10	16,90
Pyrène	202,10	200,10	20,40
2-méthylfluoranthène	216,10	215,10	86,40
Benzo(a)anthracène-D₁₂	240,20	236,20	23,70
Benzo(c)phénanthrène	228,10	226,10	54,80
Benzo(c)acridine	229,10	228,10	28,80
Benzo(a)anthracène	228,10	226,10	26,50
Chrysène-D₁₂	240,20	236,20	25,00
Chrysène	228,10	226,10	29,30
3-méthylchrysène	242,10	241,20	29,30
2-méthylchrysène	242,10	241,20	28,90
4+5+6-méthylchrysène	242,10	241,10	50,60
1-nitropyrene	247,10	201,10 217,10	181,70 110,00
Benzo(e)pyrène-D₁₂	264,20	260,20	24,20
Benzo(b)+(j)fluoranthène**	252,10	250,10	25,50
7,12-diméthylbenzo(a)anthracène	256,20	241,10	53,20
Benzo(k)fluoranthène**	252,10	250,10	22,50
Benzo(e)pyrène	252,10	250,10	29,10
Benzo(a)pyrène-D₁₂	264,20	260,20	19,20
Benzo(a)pyrène	252,10	250,10	23,50
Pérylène	252,10	250,10	27,80
3-méthylcholanthrène	268,20	252,10	42,40

Composé	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Ion de confirmation (« qualifier ») (m/z)	Rapport ionique* (« qualifier/target »)
Benzo(g,h,i)pérylène-D₁₂	288,20	284,20	18,10
Dibenzo(a,h)acridine	279,10	278,10	20,30
Dibenzo(a,j)anthracène	278,10	276,10	23,70
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène,	276,10	274,10	21,60
Dibenzo(a,h)anthracène-D₁₄	292,20	288,20	19,40
Dibenzo(a,c)+(a,h)anthracène	278,10	276,10	25,10
7H-dibenzo(c,g)carbazole	267,10	265,10	39,70
Benzo(g,h,i)pérylène	276,10	274,10	21,90
Anthanthrène	276,10	274,10	21,00
Dibenzo(a,l)pyrène	302,10	300,10	47,60
Dibenzo(a,e)fluoranthène	302,10	300,10	27,00
Coronène	298,10	300,10***	469,00
Dibenzo(a,e)pyrène	302,10	300,10***	130,00
Dibenzo(a,i)pyrène	302,10	300,10	18,80
Dibenzo(a,h)pyrène	302,10	300,10	19,50

* L'écart acceptable pour le rapport ionique est de $\pm 25\%$ à l'exception du 1-nitropyrene.

** Ces mesurandes sont rapportés ensemble sur le certificat d'analyse.

*** Cet ion ne sert qu'à la confirmation et ne peut servir à la quantification, puisqu'il est commun au coronène et au dibenzo(a,e)pyrène, composés dont les temps de rétention sont quasi identiques. Le rapport ionique de l'ion de quantification par rapport à cet ion ne sera pas nécessairement acceptable si le coronène et le dibenzo(a,e)pyrène sont présents dans l'extrait. Dans ce cas, l'analyste ne doit pas appliquer un critère d'acceptabilité sur les rapports ioniques des ions ciblés pour ces deux composés.

Le lecteur se référera au tableau 20 à la fin de cette section pour les temps de rétention typique des composés présents dans la table d'étalonnage ainsi que leurs relations avec les étalons volumétriques et les étalons de recouvrement.

Tableau 18 – Étalons de dosage des BPC associés à leurs étalons de recouvrement et à leurs étalons volumétriques

Congénère spécifique	Étalon de recouvrement utilisé	Étalon volumétrique utilisé	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Temps rétention approximatif (min)
	-	CI-3 IUPAC n° 29	256,0 (M)	8,16
CI-3 IUPAC n° 18 + 17	CI-3 IUPAC n° 34	Idem	Idem	7,61 + 7,65
CI-3 IUPAC n° 34 surr.	-	Idem	Idem	8,07
CI-3 IUPAC n° 28 + 31	CI-3 IUPAC n° 34	Idem	Idem	8,38 + 8,42
CI-3 IUPAC n° 33	Idem	Idem	Idem	8,60
	Idem	CI-5 IUPAC n° 100	325,9 (M + 2)	10,12
CI-4 IUPAC n° 52	Idem	Idem	289,9 (M)	9,09
CI-4 IUPAC n° 49	Idem	Idem	Idem	9,19
CI-4 IUPAC n° 44	Idem	Idem	Idem	9,54
CI-4 IUPAC n° 74	Idem	Idem	Idem	10,35
CI-4 IUPAC n° 70	CI-3 IUPAC n° 34	Idem	Idem	10,43
CI-5 IUPAC n° 95	CI-5 IUPAC n° 109	Idem	325,9 (M + 2)	10,55

Congénère spécifique	Étalon de recouvrement utilisé	Étalon volumétrique utilisé	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Temps rétention approximatif (min)
CI-5 IUPAC n° 101	CI-5 IUPAC n°109	Idem	Idem	11,09
CI-5 IUPAC n° 99	Idem	Idem	Idem	11,23
	-	CI-5 IUPAC n° 119	Idem	11,40
CI-5 IUPAC n° 109 surr.	-	Idem	Idem	11,53
CI-5 IUPAC n° 87	CI-5 IUPAC n° 109	Idem	Idem	11,80
CI-5 IUPAC n° 110	Idem	Idem	Idem	12,06
CI-5 IUPAC n° 82	Idem	Idem	Idem	12,38
CI-6 IUPAC n° 151	Idem	Idem	359,9 (M + 2)	12,39
CI-6 IUPAC n° 149	Idem	Idem	Idem	12,71
CI-5 IUPAC n° 118	Idem	Idem	325,9 (M + 2)	12,76
CI-6 IUPAC n° 153	Idem	Idem	359,9 (M + 2)	13,39
CI-6 IUPAC n° 132	Idem	Idem	Idem	13,48
CI-5 IUPAC n° 105	Idem	Idem	325,9 (M + 2)	13,52
CI-6 IUPAC n° ^{os} 158 + 138	CI-5 IUPAC n° 109	Idem	359,9 (M + 2)	14,21 + 14,29
	-	CI-7 IUPAC n° 189	393,8 (M + 2)	18,06
CI-7 IUPAC n° 187	CI-9 IUPAC n° 207	Idem	Idem	14,70
CI-7 IUPAC n° 183	Idem	Idem	Idem	14,85
CI-6 IUPAC n° 128	CI-5 IUPAC n° 109	Idem	359,9 (M + 2)	15,03
CI-7 IUPAC n° 177	CI-9 IUPAC n° 207	Idem	393,8 (M + 2)	15,58
CI-7 IUPAC n° 171	Idem	Idem	Idem	15,71
CI-6 IUPAC n° 156	CI-5 IUPAC n° 109	Idem	359,9 (M + 2)	15,74
CI-7 IUPAC n° 180	CI-9 IUPAC n° 207	Idem	393,8 (M + 2)	16,24
CI-7 IUPAC n° 191	Idem	Idem	Idem	16,46
CI-6 IUPAC n° 169	CI-5 IUPAC n° 109	Idem	359,9 (M + 2)	16,90
CI-7 IUPAC n° 170	CI-9 IUPAC n° 207	Idem	393,8 (M + 2)	17,17
CI-8 IUPAC n° 199	Idem	Idem	427,8 (M + 2)	17,44
CI-9 IUPAC n° 208	Idem	Idem	461,7 (M + 2)	18,49
CI-8 IUPAC n° 195	Idem	Idem	427,8 (M + 2)	18,54
CI-9 IUPAC n° 207 surr.	-	Idem	461,7 (M + 2)	18,75
CI-8 IUPAC n° 194	CI-9 IUPAC n° 207	Idem	427,8 (M + 2)	19,17
CI-8 IUPAC n° 205	Idem	Idem	Idem	19,35
CI-9 IUPAC n° 206	Idem	Idem	461,7 (M + 2)	20,35
CI-10 IUPAC n° 209	Idem	Idem	497,7 (M + 4)	21,31

Tableau 19 – Étalons de dosage des Clbz associés à leurs étalons de recouvrement et à leurs étalons volumétriques

Famille	Étalon de recouvrement utilisé	Étalon volumétrique utilisé	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Temps de rétention approximatif (min)
		3-Bromobiphényle	234,0	20,40
	Trichlorobenzène- ¹³ C ₆	Idem	190,0	10,12
1,3,5-trichlorobenzène	Idem	Idem	180,0	9,08
1,2,4-trichlorobenzène	Idem	Idem	180,0	10,11
1,2,3-trichlorobenzène	Idem	Idem	180,0	10,94
	Tétrachlorobenzène- ¹³ C ₆	Idem	224,0	13,56
1,2,3,5-tétrachlorobenzène	Idem	Idem	216,0	13,52
1,2,4,5-tétrachlorobenzène	Idem	Idem	216,0	13,56
1,2,3,4-tétrachlorobenzène	Idem	Idem	216,0	14,62
	Pentachlorobenzène- ¹³ C ₆	Idem	258,0	17,57
Pentachlorobenzène	Idem	Idem	250,0	17,57
	Hexachlorobenzène- ¹³ C ₆	Idem	294,0	21,21
Hexachlorobenzène	Idem	Idem	284,0	21,22
Pentachloropyridine	Non corrigé	Semi-quantitatif	248,8	17,32
Octachlorostyrène	Non corrigé	Semi-quantitatif	379,7	26,83

Tableau 20 – Étalons de dosage des HAP associés à leurs étalons de recouvrement et à leurs étalons volumétriques

Composé	Étalon de recouvrement utilisé	Étalon volumétrique utilisé	Ion de quantification (« target ») (m/z)		Temps de rétention approximatif (min)
		Naphtalène-D ₈	136,20	134,20	5,32
	Acénaphène-D ₁₀	Idem	164,20	162,20	9,06
Naphtalène	Idem	Idem	128,10	127,10	5,36
2-méthylnaphtalène	Idem	Idem	142,10	141,10	6,76
1-néthylnaphtalène	Idem	Idem	142,10	141,10	6,96
2-chloronaphtalène	Idem	Idem	162,10	164,10	7,81
1-chloronaphtalène	Idem	Idem	162,10	164,10	7,85
		Acénaphtylène-D ₈	160,20	158,20	8,69
Acénaphtylène	Idem	Idem	152,10	150,10	8,72
1,3-diméthylnaphtalène	Idem	Idem	156,00	155,00	8,32
Acénaphène	Idem	Idem	153,10	154,10	9,13
2,3,5-triméthylnaphtalène	Idem	Idem	170,10	155,10	10,07
Fluorène	Idem	Idem	166,10	165,10	10,35
		Phénanthrène-D ₁₀	188,20	184,20	12,91
	Anthracène-D ₁₀	Idem	188,20	184,20	13,09
Phénanthrène	Idem	Idem	178,10	176,10	12,98
Anthracène	Idem	Idem	178,10	176,10	13,14

Composé	Étalon de recouvrement utilisé	Étalon volumétrique utilisé	Ion de quantification (« target ») (m/z)		Temps de rétention approximatif (min)
Carbazole	Idem	Idem	167,10	166,10	13,75
		Fluoranthène-D ₁₀	212,20	208,20	17,10
	Pyrène-D ₁₀	Idem	212,20	208,10	17,94
Fluoranthène	Idem	Idem	202,10	200,10	17,17
Pyrène	Idem	Idem	202,10	200,10	18,01
2-méthylfluoranthène	Idem	Idem	216,10	215,10	19,05
		Benzo(a)anthracène-D ₁₂	240,20	236,20	23,09
	Chrysène-D ₁₂	Idem	240,20	236,20	23,21
Benzo(c)phénanthrène	Idem	Idem	228,10	226,10	22,26
Benzo(c)acridine	Idem	Idem	229,10	228,10	22,44
Benzo(a)anthracène	Idem	Idem	228,10	226,10	23,18
Chrysène	Idem	Idem	228,10	226,10	23,32
3-méthylchrysène	Idem	Idem	242,10	241,20	25,07
2-méthylchrysène	Idem	Idem	242,10	241,20	25,20
4+5+6-méthylchrysène	Idem	Idem	242,10	241,10	25,37
1-nitropyrene	Idem	Idem	247,10	201,10	25,39
		Benzo(e)pyrène-D ₁₂	264,20	260,20	28,63
	Benzo(a)pyrène-D ₁₂	Idem	264,20	260,20	28,84
Benzo(b+j)fluoranthène*	Idem	Idem	252,10	250,10	27,72
Benzo(k)fluoranthène*	Idem	Idem	252,10	250,10	27,82
7,12-diméthyl benzo(a)anthracène	Idem	Idem	256,20	241,10	27,78
Benzo(e)p/yrène	Idem	Idem	252,10	250,10	28,73
Benzo(a)pyrène	Idem	Idem	252,10	250,10	28,92
Pérylène	Idem	Idem	252,10	250,10	29,25
3-méthylcholanthrène	Idem	Idem	268,20	252,10	30,40
		Benzo(g,h,i)pérylène-D ₁₂	288,20	284,20	33,69
	Dibenzo(a,h)anthracène-D ₁₄	Idem	292,20	288,20	33,03
Dibenzo(a,h)acridine	Idem	Idem	279,10	278,10	32,31
Dibenzo(a,j)anthracène	Idem	Idem	278,10	276,10	32,72
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	Idem	Idem	276,10	274,10	32,95
Dibenzo(a,c)+(ah)anthracène	Idem	Idem	278,10	276,10	33,12
7H-dibenzo(c,g)carbazole	Idem	Idem	267,10	265,10	33,69
Benzo(g,h,i)pérylène	Idem	Idem	276,10	274,10	33,77
Anthanthrène	Idem	Idem	276,10	274,10	34,18
Dibenzo(a,l)pyrène	Idem	Idem	302,10	300,10	37,47
Dibenzo(a,e)fluoranthène	Idem	Idem	302,10	300,10	37,64
Coronène	Idem	Idem	298,10	300,10**	38,65
Dibenzo(a,e)pyrène	Idem	Idem	302,10	300,10**	38,71
Dibenzo(a,i)pyrène	Idem	Idem	302,10	300,10	39,20
Dibenzo(a,h)pyrène	Idem	Idem	302,10	300,10	39,46

* Ces mesurandes sont rapportés ensemble sur le certificat d'analyse.

** Cet ion ne sert qu'à la confirmation et ne peut servir à la quantification, puisqu'il est commun au coronène et au dibenzo(a,e)pyrène, composés dont les temps de rétention sont quasi identiques. Le rapport ionique de l'ion de quantification par rapport à cet ion ne sera pas nécessairement acceptable si le coronène et le dibenzo(a,e)pyrène sont présents dans l'extrait. Dans ce cas, l'analyste ne doit pas appliquer un critère d'acceptabilité sur les rapports ioniques des ions ciblés pour ces deux composés.

7.8.1.2 Étalonnage de départ ou lors de changements majeurs

Les solutions étalons sont d'abord injectées afin d'obtenir les courbes d'étalonnage des mesurandes visés pour chacun des paramètres. Plus d'un CG-SM est utilisé pour la quantification des BPC, des Clbz et des HAP.

Les courbes de régression linéaire sont faites lors de l'implantation de la méthode d'analyse, lors de tout changement chromatographique de nature à changer ces courbes d'étalonnage ou lorsque les étalons de vérification ne répondent plus aux critères d'acceptabilité. Les courbes pour chaque mesurande sont considérées comme acceptables si le coefficient de corrélation est d'au moins 0,995 pour les BPC et les Clbz alors que ce critère est fixé à 0,99 pour au moins 90 % des composés pour les HAP. À noter que les points doivent être le plus près possible de la droite de régression et qu'un minimum de trois points est nécessaire pour l'étalonnage.

L'utilisation d'un facteur de réponse moyen au lieu de la régression linéaire est acceptable si l'écart type est de 20 % et moins pour chaque mesurande de type BPC ou Clbz. Dans le cas des HAP, au moins 90 % des composés doivent respecter le critère de 25 %, les autres composés devant se trouver entre 25 et 30 %. Il faut aussi un minimum de trois points pour l'utilisation d'un facteur de réponse moyen.

La régression quadratique peut être utilisée seulement sur des composés qui ne peuvent être évalués à l'aide de la régression linéaire ou le facteur de réponse moyen. De plus, il faut utiliser un minimum de quatre points pour la régression quadratique.

7.8.1.3 Vérification des étalons en inconnu et dosage

Les étalons, échantillons et éléments de contrôle de la qualité sont injectés selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est élaborée à titre indicatif. À noter que la sensibilité du détecteur à spectrométrie de masse (SM) est vérifiée à l'aide de l'étalon de niveau 1 (bas de courbe) pour chacun des mesurandes d'un paramètre donné. Les étalons sont injectés de façon à vérifier la courbe d'étalonnage actuelle pour un mesurande donné. Cette validation avec des étalons permet souvent d'éviter de refaire au complet les courbes d'étalonnage.

NOTE – Lorsque les critères ne sont pas respectés, il n'est pas nécessaire de refaire toutes les courbes, mais il faut refaire celles des mesurandes qui n'ont pas été validés et qui sont présents dans les échantillons analysés.

- 1- Solvant des étalons
- 2- Étalon de niveau 3 (injecter deux fois si nécessaire)
- 3- Étalon de niveau 1
- 4- Blanc de méthode
- 5- Élément de contrôle de la qualité (matériau de référence, duplicata, réplikat, etc.)

- 6- Extraits des échantillons (maximum 10 en incluant le blanc et les éléments de contrôle de la qualité)
- 7- Étalon (autre niveau que ceux précédemment utilisés)
- 8- Extraits des échantillons (maximum 10)
- 9- Fin de séquence : étalon ou MR si tous les étalons ont été injectés au moins une fois

De façon générale, lorsque les étalons sont validés sur l'ensemble de la séquence, la courbe d'étalonnage de la méthode en cours d'utilisation sert pour l'ensemble des échantillons (incluant les éléments d'assurance et de contrôle de la qualité).

Un étalon de niveau 1 est injecté à la suite des étalons de niveau 3 surtout afin de s'assurer que le détecteur spectromètre de masse a une sensibilité adéquate lors du dosage. L'étalon de niveau 1 dosé en inconnu doit générer une réponse suffisante (écart acceptable de 30 % par rapport à la valeur de préparation, sauf pour les HAP où cet écart peut être supérieur). L'analyste peut choisir d'intégrer ou non l'étalon de niveau 1 dans la courbe d'étalonnage.

Dans le cas où l'étalon de niveau « x » qui suit une série d'injections (10) n'est pas acceptable, la courbe d'étalonnage est à refaire à l'aide des étalons de différents niveaux répartis à travers la séquence et sert à doser la série de 10 injections qui précède le niveau « x » invalidé.

7.8.1.3.1 BPC

Un minimum de 32 des 38 mesurandes du mélange étalon doit correspondre aux valeurs attendues à 20 % près pour une des deux premières injections de l'étalon de niveau 3. Dans le cas où ces critères ne sont pas respectés, il faut injecter de nouveau cet étalon ou ajuster le CG-SM pour atteindre ce critère. Lorsque cela n'est pas possible, il faut refaire les courbes d'étalonnage à l'aide des solutions étalons.

La solution des Aroclor[®] 1242, 1254 et 1260 (*cf.* 6.22) est injectée afin de s'assurer que le gabarit dans le chiffrier électronique fonctionne adéquatement et que la table d'étalonnage ne comporte pas d'erreurs. Le résultat obtenu en BPC total pour cette solution doit être à ± 25 % de la valeur attendue.

7.8.1.3.2 Cibz

La valeur de la concentration de l'étalon injecté entre chaque série d'échantillons doit se situer à ± 20 % de la valeur attendue pour 90 % de l'ensemble des composés présents dans le mélange étalon. Ce critère ne s'applique pas à l'étalon de niveau 1.

7.8.1.3.3 HAP

La valeur de la concentration de l'étalon injecté entre chaque série d'échantillons doit se situer à ± 25 % de la valeur attendue pour 85 % de l'ensemble des composés présents dans le mélange étalon à l'exception du 1-nitropyrene, du coronène et du dibenzo(a,e)pyrene. Ce critère ne s'applique pas non plus à l'étalon de niveau 1.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION

8.1.1. BPC

Le temps de rétention de l'ion de quantification en CG-SM doit correspondre à 2,4 secondes (0,04 minute) près de l'ion de confirmation correspondant. De plus, le rapport isotopique d'un ion de quantification donné par rapport à son ion de confirmation majeur (normalement deuxième ion de quantification) ne doit pas différer de plus de 30 % par rapport à la valeur inscrite dans la table d'étalonnage de la méthode instrumentale (tableau 15). Le gabarit final de calculs ramène par la suite ce critère à 20 % et élimine ainsi les ions dont les rapports isotopiques demeurent entre 20 % et 30 % malgré leur réintégration.

La solution fenêtre décrite précédemment permet de déterminer les plages de temps d'acquisition à l'intérieur desquelles chaque BPC d'un groupe homologue donné se retrouve et est identifié. Ces plages de temps de rétention déterminent le début et la fin des temps d'acquisition des ions de quantification et de confirmation de chacun des groupes homologues. Cet exercice préalable est donc essentiel afin d'acquérir adéquatement les différents ions, mais aussi parce que certains groupes homologues ont en commun une partie de la même plage de temps d'acquisition. Enfin, certains BPC de groupes homologues génèrent, lors de leur fragmentation, des ions communs à d'autres groupes homologues et ont de surcroît des temps de rétention très semblables. Le gabarit de calculs permet d'identifier ces coélutions potentielles d'ions communs provenant de deux groupes homologues différents.

8.1.2. Clbz

Le temps de rétention de l'ion de quantification en CG-SM doit correspondre à 2,4 secondes (0,04 minute) près de l'ion de confirmation correspondant. De plus, le rapport isotopique d'un ion de quantification donné par rapport à son ion de confirmation majeur (normalement deuxième ion de quantification) ne doit pas différer de plus de 20 % par rapport à la valeur inscrite dans la table d'étalonnage de la méthode instrumentale (tableau 16).

8.1.3. HAP

Le temps de rétention de l'ion de quantification en CG-SM doit correspondre à 2,4 secondes (0,04 minute) près de l'ion de confirmation correspondant. De plus, le rapport ionique d'un ion de quantification donné par rapport à son ion de confirmation majeur (normalement deuxième ion de quantification) ne doit pas différer de plus de 25 % par rapport à la valeur inscrite dans la table d'étalonnage de la méthode instrumentale à l'exception du 1-nitropyrene (tableau 17). Le critère d'acceptabilité ne peut non plus s'appliquer aux rapports ioniques de l'ion de confirmation commun au coronène et au dibenzo(a,e)pyrène lorsque les deux composés sont présents dans l'extrait.

8.2. CALCULS

Lorsque le logiciel de calcul utilise la régression linéaire, l'équation utilisée est la suivante :

$$Y = mX + b$$

où

- Y : réponse du détecteur pour le mesurande / réponse du détecteur pour l'étalon volumétrique*;
- X : concentration du mesurande / concentration de l'étalon volumétrique;
- b : ordonnée à l'origine;
- m : pente de la droite de régression.

* L'unité de la réponse est : « count » (réponse du détecteur)/unité de surface

Les mesurandes sont dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues par l'analyse des solutions étalons appropriées. La réponse des différents mesurandes parmi les solutions étalons est comparée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique et est corrigée en fonction du taux de récupération d'un étalon de recouvrement spécifique. La récupération des étalons de recouvrement est rapportée en sus des résultats corrigés. Les tableaux 18, 19 et 20 associent les mesurandes respectifs des paramètres BPC, Clbz et HAP avec leurs étalons volumétriques et leurs étalons de recouvrement respectifs.

Le certificat d'analyse pour ces trois paramètres doit spécifier si les résultats sont corrigés ou non. À l'occasion de dilutions élevées de l'extrait, il peut arriver que la détermination des étalons de recouvrement ne soit pas possible. Dans ce cas, les résultats des mesurandes sont rapportés non corrigés et une mention est inscrite sur le certificat d'analyse. Des interférences au dosage des étalons de recouvrement peuvent aussi faire en sorte que la correction ne puisse être faite.

8.2.1. Calculs particuliers concernant les BPC

8.2.1.1 Calcul des 41 congénères spécifiques

NOTE – Il est à noter que les 41 congénères spécifiques sont dosés à l'aide de la table d'étalonnage et représentent 38 « pics-mesurandes » en CG-SM. Afin d'alléger le texte, il ne sera fait mention que des « 41 congénères » dans cette section.

La réponse des différents congénères parmi les solutions étalons est relativisée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique. Le tableau 18 décrit les congénères spécifiques et leurs étalons volumétriques correspondants. Quatre groupes sont distingués selon les quatre étalons volumétriques utilisés.

Les 41 congénères potentiellement présents dans un échantillon sont quantifiés par rapport à la courbe d'étalonnage disponible pour chacun des congénères.

8.2.1.2 Calcul des BPC pour chaque groupe homologue

Un facteur de réponse moyen pour un groupe homologue donné (FRRg) est calculé à l'aide de la moyenne de tous les facteurs de réponse (FRR) de chacun des BPC étalonnés d'un groupe homologue spécifique. Par exemple, le FRRg du groupe homologue Trichlorobiphényles (Cl-3) sera calculé en faisant la moyenne des FRR des BPC IUPAC n^{os} 18, 17, 28, 31 et 33 (tableau 18).

Chaque BPC non étalonné est dosé à l'aide du facteur de réponse relatif moyen du groupe homologue qui lui correspond (FRRg). Par exemple, un BPC trichloré non étalonné sera dosé à l'aide du FRRg du groupe homologue Cl-3. Par la suite, la somme de tous les BPC, étalonnés et non étalonnés, est faite pour chaque groupe homologue.

La macrocommande BPC en conjonction avec la méthode instrumentale servent à la génération de ces FRR moyens et des FRRg ainsi qu'aux calculs qui en découlent.

8.2.1.3 Calcul des BPC totaux

Les BPC totaux consistent en la sommation des valeurs totales de chaque groupe homologue (entre 3 et 10 atomes de chlore).

8.3. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats pour chacun des mesurandes sont rapportés avec leur LDM. Lorsque le résultat se situe entre la LDM et la LQM, une mention vis-à-vis de ce mesurande indique « Détecté, non quantifié », puisque le résultat se situant dans cette plage est entaché d'une erreur plus élevée que pour les résultats quantitatifs égaux ou supérieurs à la LQM.

Tous les résultats sont corrigés en fonction des étalons de recouvrement (tableaux 18, 19 et 20) sauf indication contraire sur le certificat d'analyse.

Voici un exemple d'équation utilisée pour les échantillons liquides aqueux où les résultats sont exprimés en µg/l de mesurande :

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

où

- C : concentration des mesurandes contenus dans l'échantillon (µg/l);
- A : concentration des mesurandes contenus dans l'extrait injecté (ng/µl);
- V : volume final de l'extrait analysé (ml);
- Q : volume d'échantillon analysé (l);
- F : facteur de dilution.

8.3.1. BPC

Les BPC totaux sont rapportés corrigés puisqu'ils sont la somme des congénères spécifiques et de tous les autres BPC non étalonnés, eux-mêmes corrigés par les étalons de recouvrement.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ DES ÉLÉMENTS DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

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

Le blanc de la méthode doit être inférieur à la limite de quantification.

Le pourcentage de récupération des étalons de recouvrement doit se situer entre 10 et 110 %. La correction des mesurandes à l'aide de la récupération des étalons de recouvrement est appliquée seulement si ce pourcentage de récupération est situé dans cet intervalle. Dans le cas contraire, une mention est inscrite sur le certificat, spécifiant que le résultat est rapporté non corrigé.

Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicata ne doivent pas différer de plus de 30 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de détection.

En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis en fonction de l'historique des résultats obtenus pour l'analyse de ces composés dans une matrice donnée.

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des biphényles polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse – méthode par congénère et groupe homologue, MA. 400 – BPC 1.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.
[<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA400BPC10.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des chlorobenzènes : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse, MA. 400 – Clbz 1.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.
[<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA400Clbz10.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques; Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse*. MA. 400 – HAP 1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante.
[<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA400HAP11.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses*, DR-09-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/dr09_01.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE DU QUÉBEC, *Guide de caractérisation des échantillons contaminés par des biphényles polychlorés*, Direction des laboratoires, 1996. [http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/Guide_caract_BPC.pdf]

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

ANNEXE I

Tableau 21 – Limites de détection et quantification méthodologique des BPC

Valeurs non corrigées		
Composé	LDM (µg/l)	LQM (µg/l)
Cl-3 IUPAC n ^{os} 18 + 17	0,004	0,011
Cl-3 IUPAC n ^{os} 28 + 31	0,006	0,017
Cl-3 IUPAC n ^o 33	0,004	0,011
Cl-4 IUPAC n ^o 52	0,004	0,011
Cl-4 IUPAC n ^o 49	0,005	0,015
Cl-4 IUPAC n ^o 44	0,004	0,011
Cl-4 IUPAC n ^o 74	0,004	0,011
Cl-4 IUPAC n ^o 70	0,001	0,003
Cl-5 IUPAC n ^o 95	0,008	0,023
Cl-5 IUPAC n ^o 101	0,001	0,003
Cl-5 IUPAC n ^o 99	0,001	0,003
Cl-5 IUPAC n ^o 87	0,001	0,003
Cl-5 IUPAC n ^o 110	0,001	0,003
Cl-5 IUPAC n ^o 151	0,001	0,003
Cl-6 IUPAC n ^o 82	0,001	0,003
Cl-6 IUPAC n ^o 149	0,001	0,003
Cl-5 IUPAC n ^o 118	0,001	0,003
Cl-6 IUPAC n ^o 153	0,001	0,003
Cl-6 IUPAC n ^o 132	0,001	0,003
Cl-5 IUPAC n ^o 105	0,001	0,003
Cl-6 IUPAC n ^{os} 158 + 138	0,004	0,011
Cl-7 IUPAC n ^o 187	0,004	0,011
Cl-7 IUPAC n ^o 183	0,006	0,017
Cl-6 IUPAC n ^o 128	0,005	0,015
Cl-7 IUPAC n ^o 177	0,004	0,011
Cl-7 IUPAC n ^o 171	0,001	0,003
Cl-6 IUPAC n ^o 156	0,004	0,011
Cl-7 IUPAC n ^o 180	0,001	0,003
Cl-7 IUPAC n ^o 191	0,004	0,011
Cl-6 IUPAC n ^o 169	0,004	0,011
Cl-7 IUPAC n ^o 170	0,001	0,003
Cl-8 IUPAC n ^o 199	0,001	0,003
Cl-9 IUPAC n ^o 208	0,001	0,003
Cl-8 IUPAC n ^o 195	0,001	0,003
Cl-8 IUPAC n ^o 194	0,001	0,003
Cl-8 IUPAC n ^o 205	0,001	0,003
Cl-9 IUPAC n ^o 206	0,001	0,003
Cl-10 IUPAC n ^o 209	0,001	0,003

Tableau 22 – Limites de détection et quantification méthodologique des Clbz

Valeurs non corrigées		
Composé	LDM (µg/l)	LQM (µg/l)
1,3,5-trichlorobenzène	0,005	0,015
1,2,4-trichlorobenzène	0,006	0,019
1,2,3-trichlorobenzène	0,005	0,015
1,2,3,5-tétrachlorobenzène	0,007	0,024
1,2,4,5-tétrachlorobenzène	0,006	0,021
1,2,3,4-tétrachlorobenzène	0,005	0,017
Pentachlorobenzène	0,009	0,029
Hexachlorobenzène	0,014	0,047

Tableau 23 – Limites de détection et de quantification méthodologique des HAP

Valeur non corrigée		
Composé	LDM (µg/l)	LQM (µg/l)
Naphthalène	0,07	0,24
2-méthylnaphthalène	0,07	0,24
1-méthylnaphthalène	0,07	0,25
2-chloronaphthalène	0,06	0,19
1-chloronaphthalène	0,07	0,23
1,3-diméthylnaphthalène	0,07	0,23
Acénaphthylène	0,06	0,22
Acénaphthène	0,08	0,25
2,3,5-triméthylnaphthalène	0,06	0,21
Fluorène	0,06	0,22
Phénanthrène	0,06	0,21
Anthracène	0,06	0,19
Carbazole	0,06	0,22
Fluoranthène	0,05	0,18
Pyrène	0,05	0,18
2-méthylfluoranthène	0,04	0,14
Benzo(c)phénanthrène	0,04	0,13
Benzo(c)acridine	0,05	0,18
Benzo(a)anthracène	0,05	0,15
Chrysène	0,05	0,16
3-méthylchrysène	0,04	0,15
2-méthylchrysène	0,07	0,22
4+5+6-méthylchrysène	0,1	0,36
1-nitropyrene	0,2	0,62
Benzo(b+j)fluoranthène	0,1	0,42
7,12-diméthylbenzo(a)anthracène	0,1	0,38
Benzo(k)fluoranthène	0,07	0,23

Valeur non corrigée		
Composé	LDM (µg/l)	LQM (µg/l)
Benzo(e)pyrène	0,05	0,15
Benzo(a)pyrène	0,05	0,18
Pérylène	0,04	0,14
3-méthylcholanthrene	0,08	0,26
Dibenzo(a,h)acridine	0,07	0,23
Dibenzo(a,j)anthracène	0,04	0,13
Indeno[123cd]pyrène	0,05	0,17
Dibenzo(a,c+a,h)anthracène	0,1	0,38
7H-dibenzo(c,g)carbazole	0,06	0,20
Benzo[ghi]pérylène	0,05	0,15
Anthanthrène	0,06	0,19
Dibenzo[al]pyrène	0,1	0,34
Dibenzo(a,e)fluoranthène	0,05	0,17
Coronène	0,07	0,23
Dibenzo(a,e)pyrène	0,05	0,18
Dibenzo[ai]pyrène	0,06	0,19
Dibenzo[ah]pyrène	0,08	0,27

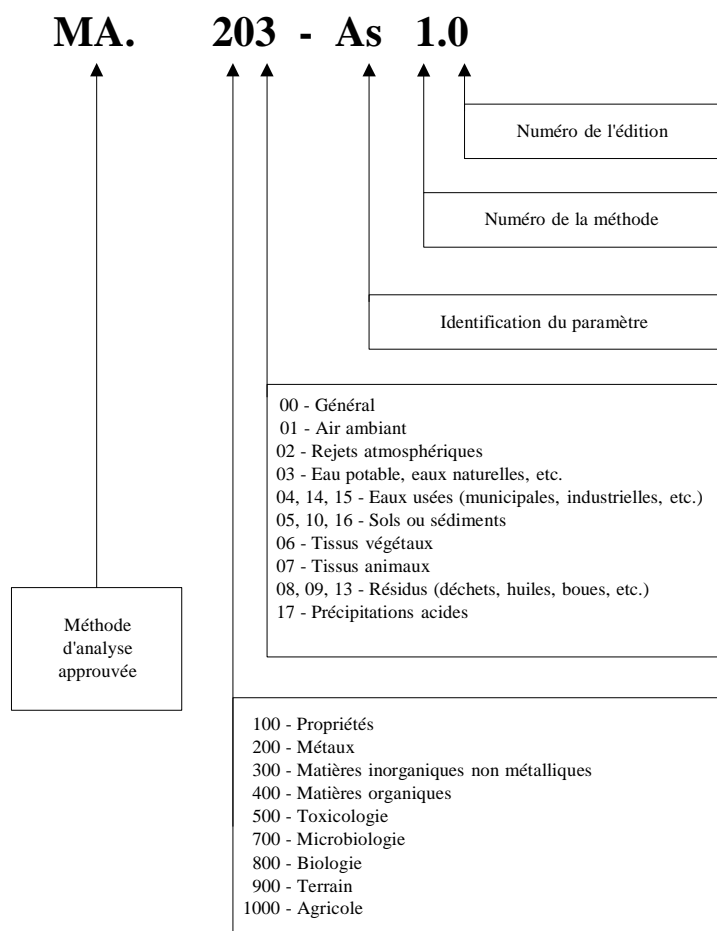
Méthode d'analyse



MA. 200 – Mét. 1.2

Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des métaux : méthode par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon. MA. 200 – Mét 1.2, Rév. 4, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2013, 34 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2013

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	6
4. CONSERVATION	6
4.1. Métaux dissous dans les échantillons aqueux	6
4.2. Métaux solubles à l'acide dans les échantillons aqueux	6
4.3. Métaux extractibles dans les échantillons aqueux	6
4.4. Solides et frottis	7
4.5. Lixiviation	7
4.6. Huiles	7
4.7. Jauges à poussières	7
4.8. Rejets à l'atmosphère	7
4.8.1. Filtres	7
4.8.2. Buse et sonde	7
4.8.3. Barboteur	7
4.9. Filtre de l'air ambiant	8
5. APPAREILLAGE	8
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	8
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	16
7.1. Préparation de l'échantillon	16
7.1.1. Métaux dissous	16
7.1.2. Métaux solubles à l'acide	16
7.1.3. Métaux extractibles	16
7.1.3.1 Métaux extractibles dans les eaux (sauf l'argent)	17
7.1.3.2 Argent extractible dans les eaux	17
7.1.3.3 Métaux extractibles dans les sols et résidus solides (sauf l'argent)	17
7.1.3.4 Métaux extractibles dans les boues, sédiments et tissus végétaux (sauf l'argent)	18
7.1.3.5 Argent extractible dans les solides	19
7.1.3.6 Métaux extractibles dans les huiles	19
7.1.3.7 Métaux extractibles dans les frottis	20
7.1.3.8 Métaux extractibles dans les jauges à poussière	20
7.1.3.9 Métaux extractibles dans les rejets à l'atmosphère	20
7.1.3.10 Métaux extractibles dans les filtres pour l'air ambiant	21
7.1.3.11 Mercure dans les solides	22
7.1.4. Métaux lixiviés	22

7.2.	Étalonnage de l'instrument	22
7.3.	Dosage	22
7.3.1.	Pour le mercure	23
7.3.2.	Pour l'argent	23
7.3.3.	Pour les métaux traces	23
7.3.4.	Pour les métaux dans les huiles	23
7.4.	Préparation spéciale de la verrerie	24
8.	CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	24
8.1.	Échantillons liquides	24
8.2.	Échantillons solides	24
8.3.	Huiles	25
8.4.	Frottis, filtres, jauge et buse-sonde	25
8.5.	Filtre de l'air ambiant	25
8.6.	Calcul de la dureté	26
9.	CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	27
10.	BIBLIOGRAPHIE	27
	ANNEXE	29

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 – Métaux dissous et métaux solubles à l'acide	29
Tableau 2 – Métaux extractibles dans l'eau	30
Tableau 3 – Métaux extractibles dans les solides autres que les boues	31
Tableau 4 – Métaux dissous dans les lixiviats	32
Tableau 5 – Métaux extractibles dans les huiles	32
Tableau 6 – Métaux extractibles dans l'air	33
Tableau 7 – Métaux extractibles dans les boues	34

INTRODUCTION

Les principales émissions dans l'environnement de métaux proviennent de l'industrie minière et métallurgique. L'ingestion des métaux par l'homme peut être à l'origine d'empoisonnements aigus ou chroniques. La voie gastro-intestinale, le système nerveux, le système cardio-vasculaire, l'appareil respiratoire et la peau sont les principaux systèmes affectés par l'exposition chronique de certains métaux.

La présence de métaux sur les particules contenues dans l'air peut être liée à l'industrialisation. Les principales sources de métaux dans l'environnement sont les émissions de l'industrie sidérurgique et des industries connexes, des émissions d'automobiles et des usines produisant de l'énergie à partir de la combustion du charbon. L'ingestion d'une grande quantité de métaux tels le cadmium, chrome, cobalt, cuivre, fer, magnésium, manganèse, nickel, plomb, vanadium et zinc peut provoquer des troubles du système nerveux, du système respiratoire et du système sanguin et peut même être mortelle pour certains animaux.

Les échantillons sont traités conformément aux recommandations de l'annexe 4 du document intitulé *Terminologie recommandée pour l'analyse des métaux*. Les métaux dissous sont obtenus après filtration de l'échantillon sur une membrane de 0,45 µm, les métaux solubles à l'acide sont obtenus après une légère acidification de l'échantillon puis une filtration, les métaux extractibles sont obtenus après une minéralisation partielle à chaud et les métaux totaux sont obtenus après minéralisation complète de l'échantillon. Seuls les métaux totaux dans les liquides ne sont pas couverts par cette méthode, car ils sont peu demandés en analyse environnementale.

Cette méthode est basée sur différentes méthodes provenant de l'EPA (méthodes 200.8, 3050, 6020) ainsi que du *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des métaux dans les échantillons aqueux, les **rejets atmosphériques**, les solides et les huiles. Les limites de détection rapportées et le domaine d'application pour chacun des métaux dans les différentes natures sont indiqués en annexe. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Dans une première étape, l'échantillon est traité de façon à solubiliser les métaux présents dans la matrice. Dans une seconde étape, le dosage est effectué à l'aide d'un spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon (ICP-MS). L'échantillon est entraîné dans un plasma d'argon par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique et d'un nébuliseur. Les métaux contenus dans l'échantillon sont atomisés et ionisés dans le plasma. Les ions produits sont introduits dans la chambre du spectromètre de masse où ils sont dirigés par une série de plaques métalliques chargées, séparés par un quadropôle, pour être finalement captés par un détecteur.

La concentration d'un élément à une masse spécifique est déterminée par comparaison entre les quantités d'ions captés entre l'échantillon et des solutions étalons.

3. INTERFÉRENCE

Les interférences les plus fréquentes sont les interférences polyatomiques et isobariques (ions ou molécules dont la masse est la même que celle mesurée). Ces interférences peuvent être corrigées à l'aide d'équations. Par exemple, le sodium interfère sur le ^{62}Ni .

Un autre type d'interférence est la quantité totale de solides dissous présents dans l'échantillon analysé qui ne doit pas dépasser environ 0,1 % (P/V).

Dans le cas du mercure, on trouve également un effet de mémoire important. L'addition d'or vise à minimiser cet effet de mémoire.

4. CONSERVATION

Conserver l'échantillon dans un contenant de plastique ou de verre exempt de contaminants sauf pour :

- Les échantillons d'huiles, les filtres utilisés pour les rejets atmosphériques et les échantillons provenant des buses et sondes (rejets atmosphériques) sont conservés dans un contenant de verre.
- Les filtres utilisés pour l'échantillonnage de l'air ambiant sont pliés en quatre après l'échantillonnage et conservés dans une enveloppe.

4.1. MÉTAUX DISSOUS DANS LES ÉCHANTILLONS AQUEUX

La filtration sur une membrane de 0,45 μm doit se faire le plus rapidement possible sur le terrain. S'il est impossible d'effectuer la filtration sur le terrain, filtrer au laboratoire dans les 24 heures après le prélèvement. Après la filtration, acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ avec de l'acide nitrique et conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre la filtration et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours pour le mercure et 6 mois pour les autres métaux.

4.2. MÉTAUX SOLUBLES À L'ACIDE DANS LES ÉCHANTILLONS AQUEUX

Acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ avec de l'acide nitrique. Filtrer dans les 48 heures sur une membrane de 0,45 μm et conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours pour le mercure et 6 mois pour les autres métaux.

4.3. MÉTAUX EXTRACTIBLES DANS LES ÉCHANTILLONS AQUEUX

Acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ avec de l'acide nitrique et conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours pour le mercure et 6 mois pour les autres métaux.

4.4. SOLIDES ET FROTTIS

Aucun agent de préservation n'est requis et conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

4.5. LIXIVIATION

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

4.6. HUILES

Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

4.7. JAUGES À POUSSIÈRES

Lors de l'exposition, les jauges doivent contenir les solutions suivantes :

- en été : environ 500 ml d'une solution de NH_4Cl 1 mg/l est ajouté à la jauge;
- en hiver : environ 500 ml de méthanol 50 % (V/V) est ajouté à la jauge.

Après l'exposition, conserver les jauges à la température ambiante. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

4.8. REJETS À L'ATMOSPHERE

4.8.1. Filtres

Aucun agent de préservation n'est requis. Conserver les échantillons à la température ambiante. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 1 an. Conserver les filtres au dessiccateur.

4.8.2. Buse et sonde

Aucun agent de préservation n'est requis et conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

4.8.3. Barboteur

Acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ avec de l'acide nitrique et conserver à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours pour le mercure et 6 mois pour les autres métaux.

4.9. FILTRE DE L'AIR AMBIANT

Aucun agent de préservation n'est requis. Conserver les échantillons à la température ambiante. Le délai de conservation entre le prélèvement du filtre et l'analyse ne doit pas excéder 1 an.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon, muni d'un échantillonneur automatique
- 5.2. Plaque chauffante (solides, frottis, rejet à l'atmosphère, jauges, argent)
- 5.3. Bloc digesteur (liquides aqueux)
- 5.4. Poinçon en acier inoxydable de 37 mm de diamètre (filtre de l'air ambiant)
- 5.5. Bain à ultrasons pouvant atteindre 60 ± 3 °C (filtre de l'air ambiant)
- 5.6. Étuve
- 5.7. Appareil de filtration sous vide

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indications contraires, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites s'il y a un changement de couleur à la solution ou s'il y a formation d'un précipité.

Réactifs pour digestion

- 6.1. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.2. Acide nitrique, HNO₃ (CAS n° 7697-37-2)
- 6.3. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)
- 6.4. Peroxyde d'hydrogène 30 % (V/V), H₂O₂ (CAS n° 7722-84-1)
- 6.5. Solution d'acide nitrique 50 % (V/V)

Dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer 250 ml d'acide nitrique (*cf.* 6.2) dans environ 200 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.6. Solution d'acide nitrique 20 % (V/V)

Dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer 100 ml d'acide nitrique (cf 6.2) dans environ 300 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.7. Solution d'acide nitrique 1 % (V/V)

Dans un contenant de plastique jaugé à environ 1 litre, diluer 10 ml de d'acide nitrique (cf. 6.2) dans 700 ml d'eau et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Cette solution est également utilisée pour diluer les échantillons et pour l'entretien des cônes.

6.8. Solution d'acide chlorhydrique 50 % (V/V)

Dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer 250 ml d'acide chlorhydrique (cf. 6.1) dans environ 200 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve un mois.

6.9. Solution d'acide chlorhydrique 20 % (V/V)

Dans une fiole jaugée de 500 ml, diluer 100 ml d'acide chlorhydrique (cf. 6.1) dans environ 300 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve un mois.

6.10. Solution d'acide nitrique 1% (V/V) et d'acide chlorhydrique 1% (V/V)

Dans une fiole jaugée de 200 ml, diluer 2 ml d'acide nitrique (cf. 6.2) dans environ 150 ml d'eau. Laisser refroidir, ajouter 2 ml d'acide chlorhydrique (cf. 6.1). Laisser refroidir et compléter lentement au trait de jauge avec de l'eau.

6.11. Solution extractive pour filtre de l'air ambiant

Diluer 130 ml de d'acide nitrique (cf. 6.2) et 372 ml d'acide chlorhydrique (cf. 6.1) dans environ 1 400 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 2 000 ml avec de l'eau.

Solutions étalons

NOTE – Les solutions étalons commerciales sont de 1 000 mg/l ou 10 000 mg/l et de qualités spectroscopiques. Des solutions commerciales multiéléments peuvent être utilisées.

6.12. Solution étalon d'antimoine

6.13. Solution étalon d'aluminium

6.14. Solution étalon d'argent

6.15. Solution étalon d'arsenic

6.16. Solution étalon de baryum

- 6.17. Solution étalon de béryllium
- 6.18. Solution étalon de bismuth
- 6.19. Solution étalon de bore
- 6.20. Solution étalon de cadmium
- 6.21. Solution étalon de calcium
- 6.22. Solution étalon de cérium
- 6.23. Solution étalon de chrome
- 6.24. Solution étalon de cobalt
- 6.25. Solution étalon de cuivre
- 6.26. Solution étalon d'étain
- 6.27. Solution étalon de fer
- 6.28. Solution étalon d'indium
- 6.29. Solution étalon de lithium
- 6.30. Solution étalon de magnésium
- 6.31. Solution étalon de manganèse
- 6.32. Solution étalon de mercure
- 6.33. Solution étalon de molybdène
- 6.34. Solution étalon de nickel
- 6.35. Solution étalon d'or
- 6.36. Solution étalon de plomb
- 6.37. Solution étalon de potassium
- 6.38. Solution étalon de praséodymium
- 6.39. Solution étalon de scandium
- 6.40. Solution étalon de sélénium
- 6.41. Solution étalon de silicium
- 6.42. Solution étalon de sodium

- 6.43. Solution étalon de strontium
- 6.44. Solution étalon de tellure
- 6.45. Solution étalon de thallium
- 6.46. Solution étalon de titane
- 6.47. Solution étalon d'uranium
- 6.48. Solution étalon de vanadium
- 6.49. Solution étalon d'yttrium
- 6.50. Solution étalon de zinc
- 6.51. Solution mère 1, As, Sn et Se de 5 mg/l et Pb de 50 mg/l

Préparer la solution de façon à obtenir une concentration finale de 5 mg/l en As, Se et Sn et de 50 mg/l en Pb dans un milieu d'acide nitrique 2 % (V/V) et d'acide chlorhydrique 1 % (V/V).

Dans une fiole jaugée de 100 ml en polypropylène, introduire, à l'aide de pipettes ou de micropipettes, 2 ml d'acide nitrique (cf. 6.2), 1 ml d'acide chlorhydrique (cf. 6.1), 500 µl des solutions étalons d'arsenic (cf. 6.15), d'étain (cf. 6.26) et de sélénium (cf. 6.40) de 1 000 mg/l et 500 µl de la solution étalon de plomb (cf. 6.36) de 10 000 mg/l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an.

- 6.52. Solution mère 2, Be, Cd, Co et U de 5 mg/l et Al, B, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, V et Zn de 50 mg/l

Préparer la solution de façon à obtenir une concentration finale de 5 mg/l en Be, Cd, Co et U et de 50 mg/l en Al, B, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, V et Zn dans un milieu d'acide nitrique 1 % (V/V) ou utiliser une solution commerciale.

Dans une fiole jaugée de 100 ml en polypropylène, introduire, à l'aide de pipettes ou de micropipettes, 1 ml d'acide nitrique (cf. 6.2), 500 µl des solutions étalons de béryllium (cf. 6.17), de cadmium (cf. 6.20), de cobalt (cf. 6.24) et d'uranium (cf. 6.47) de 1 000 mg/l et 5 ml des solutions étalons d'aluminium (cf. 6.13), de bore (cf. 6.19), de chrome (cf. 6.23), de cuivre (cf. 6.25), de fer (cf. 6.27), de potassium (cf. 6.37), de magnésium (cf. 6.30), de manganèse (cf. 6.31), de sodium (cf. 6.42), de nickel (cf. 6.34), de strontium (cf. 6.43), de vanadium (cf. 6.48) et de zinc (cf. 6.50) de 1 000 mg/l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an.

6.53. Solution mère 3, Ba et Ca de 50 mg/l et Ag, Mo et Sb de 5 mg/l

Préparer la solution de façon à obtenir une concentration finale de 50 mg/l en Ba et Ca et de 5 mg/l de Ag, Mo et Sb dans un milieu d'acide nitrique 2 % (V/V) ou utiliser une solution commerciale.

Dans une fiole jaugée de 100 ml en polypropylène, introduire, à l'aide de pipettes ou de micropipettes, 2 ml d'acide nitrique (cf. 6.2), 5 ml des solutions étalons de baryum (cf. 6.16), de calcium (cf. 6.21) de 1 000 mg/l et 500 µl des solutions étalons d'argent (cf. 6.14), de molybdène (cf. 6.33) et d'antimoine (cf. 6.12) de 1 000 mg/l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an.

6.54. Solutions étalons combinées de métaux

Le tableau suivant donne les concentrations à obtenir pour chaque métal ainsi qu'un exemple des volumes des solutions mères 1, 2 et 3 et d'acide nitrique à utiliser.

Solution étalon	Élément	Conc. finale (mg/l)	Volume solution mère 1 (cf. 6.51) (ml)	Volume solution mère 2 (cf. 6.52) (ml)	Volume solution mère 3 (cf. 6.53) (ml)	Volume HNO ₃ (cf. 6.2) (ml)	Volume final (ml)
1	Al, B, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, V, Zn As, Be, Cd, Co, Se, Sn, U	0,05 0,005	0,1	0,1	0	1	100
2	Al, B, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, V, Zn As, Be, Cd, Co, Se, Sn, U	0,5 0,05	1	1	0	1	100
3	Al, B, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, V, Zn As, Be, Cd, Co, Se, Sn, U	2 0,2	4	4	0	1	100
4	Al, B, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, V, Zn As, Be, Cd, Co, Se, Sn, U	5 0,5	10	10	0	1	100
5	Ba, Ca Ag, Mo, Sb	0,05 0,005	0	0	0,1	1	100
6	Ba, Ca Ag, Mo, Sb	0,5 0,05	0	0	1	1	100
7	Ba, Ca Ag, Mo, Sb	2 0,2	0	0	4	1	100
8	Ba, Ca Ag, Mo, Sb	5 0,5	0	0	10	1	100
9	Tous les métaux	0	0	0	0	1	100

NOTE – Il est recommandé d'utiliser des fioles jaugées en polypropylène.

Ces solutions se conservent 1 mois.

6.55. Solution mère de mercure 100 µg/l

Dans un ballon jaugé de 500 ml, ajouter un peu d'eau, 5 ml d'acide nitrique (cf. 6.2) et 50,0 µl de la solution étalon de mercure de 1 000 mg/l (cf. 6.32). Compléter avec de l'eau au trait de jauge.

Cette solution se conserve 48 heures.

6.56. Solution intermédiaire de mercure 1,0 µg/l (bas niveaux)

Préparer une dilution par 100 en milieu d'acide nitrique 1 % (V/V) (cf. 6.7) de la solution mère de mercure de 100 µg/l (cf. 6.55).

Cette solution se conserve 48 heures.

6.57. Solutions étalons de mercure

Les tableaux suivants donnent les concentrations à obtenir ainsi qu'un exemple des dilutions requises pour préparer les solutions étalons de mercure pour les plages de haut et bas niveaux.

Haut niveau

Solution étalon	Préparation à partir de la solution de concentration (µg/l)	Facteur de dilution	Concentration finale (µg/l)
1	100 (cf. 6.55)	10	10,0
2	100 (cf. 6.55)	50	2,0
3	10,0 (cf. 6.57)	50	0,2
4	0	Aucune dilution	0

Ces solutions doivent être préparées immédiatement avant leur utilisation.

NOTE – La préparation des solutions étalons se fait en utilisant de l'acide nitrique 1 % (V/V) (cf. 6.7) comme diluant.

Bas niveau

Solution étalon	Préparation à partir de la solution de concentration (µg/l)	Facteur de dilution	Concentration finale (µg/l)
1	1,0 (cf. 6.56)	10	0,10
2	1,0 (cf. 6.56)	20	0,05
3	1,0 (cf. 6.56)	50	0,02
4	0	Aucune dilution	0

Ces solutions doivent être préparées immédiatement avant leur utilisation.

NOTE – La préparation des solutions étalons se fait en utilisant de l'acide nitrique 1 % (V/V) (cf. 6.7) comme diluant.

6.58. Solution mère métaux complémentaires Li, Si, Te, Ti et Tl de 50 mg/l et de Bi de 0,5 mg/l

Préparer la solution de façon à obtenir une concentration finale de 50 mg/l en Li, Si, Te, Ti, Tl et de 0,5 mg/l de Bi dans un milieu d'acide nitrique 2 % (V/V).

Dans une fiole jaugée de 100 ml en polypropylène, introduire, à l'aide de pipettes ou de micropipettes, 2 ml d'acide nitrique (cf. 6.2) et 5 ml des solutions étalons de lithium (cf. 6.29), de silicium (cf. 6.41), de tellure (cf. 6.44), de titane (cf. 6.46), de thallium (cf. 6.45) de 1000 mg/l et de 0,05 ml de bismuth de 1000 mg/l (cf. 6.18). Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an.

6.59. Solutions étalons de métaux complémentaires

Le tableau suivant donne les concentrations à obtenir ainsi qu'un exemple des dilutions requises pour préparer les solutions étalons de métaux complémentaires.

Solution étalon	Volume de solution mère métaux complémentaires (cf. 6.58) (ml)	Volume final (ml)	Volume de HNO ₃ (cf. 6.2) (ml)	Concentration finale de Bi (mg/l)	Concentration finale des autres métaux (mg/l)
1	0	100	1	0	0
2	0,10	100	1	0,0005	0,05
3	1,0	100	1	0,005	0,5
4	4,0	100	1	0,02	2
5	10,0	100	1	0,05	5

NOTE – Il est recommandé d'utiliser des fioles jaugées en polypropylène.

Ces solutions se conservent 1 mois.

6.60. Solution mère d'indium de 5 mg/l

Préparer la solution de façon à obtenir une concentration finale de 5 mg/l en In dans un milieu d'acide nitrique 2 % (V/V).

Dans une fiole jaugée de 100 ml en polypropylène, introduire, à l'aide de pipettes ou de micropipettes, 2 ml d'acide nitrique (cf. 6.2) et 0,5 ml de la solution étalons d'indium (cf. 6.28) de 1000 mg/l. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an.

6.61. Solutions étalons d'indium

Le tableau suivant donne les concentrations à obtenir ainsi qu'un exemple des dilutions requises pour préparer les solutions étalons d'indium.

Solution étalon	Volume de solution mère d'indium (cf. 6.60) (ml)	Volume final (ml)	Volume de HNO ₃ (cf. 6.2) (ml)	Concentration finale d'In (mg/l)
1	0	100	1	0
2	0,10	100	1	0,005
3	1,0	100	1	0,05
4	4,0	100	1	0,20
5	10,0	100	1	0,50

NOTE – Il est recommandé d'utiliser des fioles jaugées en polypropylène.

Ces solutions se conservent 1 mois.

Réactifs pour l'instrument

6.62. Solution de standards internes de 1 mg/l en Sc, Y et Pr

Dans un contenant de plastique jaugé à 1 000 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 1 ml des solutions étalons de scandium (cf. 6.39), d'yttrium (cf. 6.49) et de praséodymium (cf. 6.38) de 1 000 mg/l, et 10 ml de HNO₃ (cf. 6.2). Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.63. Solution mère de calibration (facteur P/A)

Dans une fiole jaugée de 500 ml, introduire 200 ml d'eau, 50 ml de HNO₃ (cf. 6.2) et 50 µl des solutions mères de 10 000 mg/l (ou 500 µl des solutions mères de 1 000 mg/l) des métaux suivants: Ba, Cd, Fe, Mn, Pb, Sn, Tl, Al, Be, Co, K, Mo, Sb, Sr, U, As, Bi, Cr, Li, Na, Se, Te, V, B, Ca, Cu, Mg, Ni, Si, Ti, Zn. Compléter à environ 450 ml avec de l'eau puis ajouter le Ag. Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an à température ambiante.

6.64. Solutions de calibration (facteur P/A)

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire 10 ml de la solution mère de calibration (P/A facteur) (cf.6.63). Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an.

6.65. Solution mère de calibration

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire 1 ml des solutions étalons de 1000 mg/l de cérium (cf. 6.22), de cobalt (cf. 6.24), de lithium (cf. 6.29), de thallium (cf. 6.45), d'yttrium (cf. 6.49) et 1 ml d'acide nitrique (cf. 6.2). Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.66. Solution de calibration

Dans une fiole jaugée de 500 ml, introduire 50 µl de la solution mère de calibration (cf. 6.65) et 5 ml d'acide nitrique (cf. 6.2). Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.67. Solution d'or de 100 mg/l

Dans une fiole jaugée de 100 ml en polypropylène, introduire 10 ml de la solution étalon de 1000 mg/l d'or (cf. 6.35) et 1 ml de HNO₃ (cf. 6.2). Compléter au trait de jauge avec de l'eau.

6.68. Solution d'or de 10 mg/l

Préparer 5 ml d'une dilution par 100 en milieu acide nitrique 1 % (V/V) (cf. 6.7) d'une solution d'or de 1 000 mg/l (cf. 6.35).

Cette solution se conserve 48 heures.

6.69. Solution d'or de 1 mg/l

Préparer 5 ml d'une dilution par 10 en milieu acide nitrique 1 % (V/V) (cf. 6.7) d'une solution d'or de 10 mg/l (cf. 6.67).

Cette solution se conserve 48 heures.

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 DE L'ÉCHANTILLON

Une solution témoin est préparée de la même façon que les échantillons.

7.1.1. Métaux dissous

- L'échantillon est filtré sur une membrane de 0,45 µm. Acidifier au besoin avec de l'acide nitrique (cf. 6.2) pour obtenir un échantillon à pH < 2.
- Transférer dans une bouteille de plastique.

7.1.2. Métaux solubles à l'acide

- L'échantillon acidifié est filtré sur une membrane de 0,45 µm. Transférer dans une bouteille de plastique.

7.1.3. Métaux extractibles

NOTE – Les préparations suivantes doivent se faire sous une hotte.

7.1.3.1 Métaux extractibles dans les eaux (sauf l'argent)

NOTE – Pour les rejets liquides basiques, acidifier avec précaution l'échantillon avec de l'acide nitrique jusqu'à pH inférieur à 2.

- Introduire 40 ml d'échantillon préalablement homogénéisé dans un tube de 50 ml.
- Ajouter 0,8 ml d'acide chlorhydrique 20 % (V/V) (cf. 6.9) et 0,8 ml d'acide nitrique 20 % (V/V) (cf. 6.6).
- Fermer le tube, agiter et faire chauffer dans le bloc digesteur à 95 °C pendant 2 heures.
- Laisser refroidir et décant.

7.1.3.2 Argent extractible dans les eaux

NOTE – Pour les rejets liquides basiques, acidifier avec précaution l'échantillon avec de l'acide nitrique jusqu'à pH inférieur à 2.

- Dans un bécher, introduire 5 ml d'échantillon préalablement homogénéisé et 45 ml d'eau.
- Ajouter 2 ml d'acide nitrique 50 % (V/V) (cf. 6.5) et 10 ml d'acide chlorhydrique 50 % (V/V) (cf. 6.8).
- Chauffer sur une plaque chauffante pour diminuer le volume de moitié. **Ne pas faire bouillir vigoureusement!**
- Laisser refroidir.
- Filtrer dans une fiole jaugée de 50 ml. Rincer le bécher et le filtre avec de l'eau et recueillir dans le ballon.
- Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- Transférer dans une bouteille de plastique.

7.1.3.3 Métaux extractibles dans les sols et résidus solides (sauf l'argent)

- Pour les échantillons de sols, tamiser si nécessaire, l'échantillon avec un tamis de 2 mm.
- Dans un bécher, peser précisément environ 1,00 g de solide préalablement homogénéisé et séché à 105 °C.
- Ajouter 4 ml d'acide nitrique 50 % (V/V) (cf. 6.5) et 10 ml d'acide chlorhydrique 20 % (V/V) (cf. 6.9).
- Couvrir le bécher avec un verre de montre et laisser chauffer à reflux pendant 30 minutes sans agiter. **Ne pas faire bouillir vigoureusement!**

- Laisser refroidir, rincer le verre de montre avec de l'eau.
- Filtrer dans une fiole jaugée de 100 ml. Rincer le bécher et le filtre avec de l'eau et recueillir dans le ballon.
- Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- Transférer dans une bouteille de plastique.

7.1.3.4 Métaux extractibles dans les boues, sédiments et tissus végétaux (sauf l'argent)

- Dans un bécher, peser précisément environ 0,5 g d'échantillon préalablement homogénéisé et séché à 105 °C. Ajouter 10 ml d'acide nitrique 50 % (V/V) (cf. 6.5), mélanger et couvrir d'un verre de montre.
- Chauffer à reflux pendant 10 à 15 minutes, sans ébullition. Laisser refroidir, ajouter 5 ml d'acide nitrique (cf. 6.2), couvrir d'un verre de montre et chauffer à reflux pendant 30 minutes.
- Laisser refroidir, ajouter 5 ml d'acide nitrique (cf. 6.2), couvrir d'un verre de montre et chauffer à reflux pendant 30 minutes au seuil de l'ébullition afin d'assurer l'oxydation complète à l'acide nitrique. Laisser refroidir puis rincer le verre de montre avec un peu d'eau. Remettre sur la plaque et laisser évaporer sans ébullition jusqu'à un volume d'environ 5 ml sur une plaque chauffante.
- Laisser refroidir, puis ajouter 2 ml d'eau et 3 ml de peroxyde d'hydrogène 30 % (V/V) (cf. 6.4). Placer le bécher sur une plaque chauffante pour réchauffer l'échantillon pour démarrer l'oxydation en évitant les pertes pouvant être occasionnées par une effervescence vigoureuse.
- Continuer le chauffage jusqu'à ce que l'effervescence diminue.
- Continuer l'ajout de peroxyde d'hydrogène 30 % (V/V) (cf. 6.4) par portion de 1 ml jusqu'à un volume de 10 ml.
- Ajouter 5 ml d'acide chlorhydrique (cf. 6.1) et 10 ml d'eau. Couvrir le bécher d'un verre de montre et chauffer à reflux pendant 15 minutes sans ébullition.
- Laisser refroidir, rincer le verre de montre avec de l'eau.
- Filtrer dans une fiole jaugée de 100 ml. Rincer le bécher et le filtre avec de l'eau et recueillir dans le ballon.
- Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- Transférer dans une bouteille de plastique.

7.1.3.5 Argent extractible dans les solides

- Pour les échantillons de sols, si nécessaire, tamiser l'échantillon avec un tamis de 2 mm.
- Dans un bécher, peser précisément environ 1,00 g d'échantillon préalablement homogénéisé et séché à 105 °C.
- Ajouter 20 ml d'eau, 0,5 ml d'acide nitrique (*cf.* 6.2) et 5 ml d'acide chlorhydrique (*cf.* 6.1).
- Couvrir le bécher avec un verre de montre et laisser chauffer à reflux sur une plaque chauffante pendant 1 heure. **Ne pas faire bouillir vigoureusement!**
- Laisser refroidir et rincer le verre de montre avec de l'eau.
- Filtrer dans une fiole jaugée de 100 ml. Rincer le bécher et le filtre avec de l'eau et recueillir dans le ballon.
- Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- Transférer dans une bouteille de plastique.

7.1.3.6 Métaux extractibles dans les huiles

NOTE – L'échantillon ne doit pas contenir d'eau. En cas de doute sur la nature de l'échantillon, utiliser la digestion décrite au point 7.1.3.1.

- Peser environ 0,250 g exactement d'échantillon préalablement homogénéisé dans un bécher de 150 ml.
- Ajouter 9 ml d'acide nitrique (*cf.* 6.2), 2 ml d'acide sulfurique (*cf.* 6.3) et agiter.
- Couvrir le bécher avec un verre de montre et laisser chauffer à reflux pendant 1 heure sans agiter.
- Laisser refroidir et rincer le verre de montre avec de l'eau.
- Ajouter 2,0 ml de peroxyde (*cf.* 6.4). Placer le bécher sur une plaque chauffante et chauffer presque à ébullition pendant 15 minutes.
- Laisser refroidir et filtrer dans une fiole jaugée de 100 ml. Rincer le bécher et le filtre avec de l'eau et recueillir dans la fiole.
- Compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- Transférer dans une bouteille de plastique.

7.1.3.7 Métaux extractibles dans les frottis

- Découper le tampon en morceaux ou en lanières et les déposer dans un bécher.
- Ajouter 4 ml d'acide nitrique 50 % (V/V) (cf. 6.5) et 10 ml d'acide chlorhydrique 20 % (V/V) (cf. 6.9). Si tout le liquide est absorbé, ajouter les acides en gardant les mêmes proportions jusqu'à l'apparition d'un surnageant. Préparer un témoin ayant les mêmes quantités d'acide.
- Couvrir le bécher avec un verre de montre et laisser chauffer à reflux pendant 30 minutes sans agiter. **Ne pas faire bouillir vigoureusement!**
- Laisser refroidir, rincer le verre de montre avec de l'eau.
- Filtrer dans une fiole jaugée de 100 ml. Rincer le bécher et le filtre avec de l'eau et recueillir dans le ballon.
- Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- Transférer dans une bouteille de plastique.

7.1.3.8 Métaux extractibles dans les jauges à poussière

NOTE – S'assurer que l'étape de la détermination du poids de particules est complète et que toutes les mesures de poids sont enregistrées.

- Utiliser le bécher contenant les particules sèches.
- Ajouter 4 ml d'acide nitrique 50 % (V/V) (cf. 6.5) et 10 ml d'acide chlorhydrique 20 % (V/V) (cf. 6.9).
- Couvrir le bécher avec un verre de montre et laisser chauffer à reflux pendant 30 minutes sans agiter. **Ne pas faire bouillir vigoureusement!**
- Laisser refroidir, rincer le verre de montre avec de l'eau.
- Filtrer dans une fiole jaugée de 100 ml. Rincer le bécher et le filtre avec de l'eau et recueillir dans le ballon.
- Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- Transférer dans une bouteille de plastique.

7.1.3.9 Métaux extractibles dans les rejets à l'atmosphère

7.1.3.9.1 Filtre

NOTE – S'assurer que l'étape de la détermination du poids de particules est complète et que toutes les mesures de poids sont enregistrées.

- Découper le filtre en lanières et les déposer dans un bécher.
- Ajouter 4 ml d'acide nitrique 50 % (V/V) (cf. 6.5) et 10 ml d'acide chlorhydrique 20 % (V/V) (cf. 6.9). Si tout le liquide est absorbé, ajouter les acides en gardant les mêmes proportions jusqu'à l'apparition d'un surnageant. Préparer un témoin ayant les mêmes quantités d'acide.
- Couvrir le bécher avec un verre de montre et laisser chauffer à reflux pendant 30 minutes sans agiter. **Ne pas faire bouillir vigoureusement!**
- Laisser refroidir, rincer le verre de montre avec de l'eau.
- Filtrer dans une fiole jaugée de 100 ml. Rincer le bécher et le filtre avec de l'eau et recueillir dans le ballon.
- Laisser refroidir et compléter au trait de jauge avec de l'eau.
- Transférer dans une bouteille de plastique.

7.1.3.9.2 Buse et sonde

NOTE – S'assurer que l'étape de la détermination du poids de particules est complète et que toutes les mesures de poids sont enregistrées.

Pour le rinçage de la buse et de la sonde, procéder comme au paragraphe 7.1.3.1. Pour le rinçage à l'acétone, procéder comme au paragraphe 7.1.3.8.

7.1.3.9.3 Barboteur

Procéder comme au paragraphe 7.1.1.

7.1.3.10 Métaux extractibles dans les filtre pour l'air ambiant

NOTE – S'assurer que l'étape de la détermination du poids de particules est complète et que toutes les mesures de poids sont enregistrées.

- Perforer, avec le poinçon, 2 rondelles de 37 mm de diamètre dans la partie exposée du filtre.
- Placer cette portion du filtre dans un contenant de polyéthylène de 125 ml, ajouter 15 ml de la solution extractive (cf. 6.11) et refermer le couvercle.
- Préchauffer le bain à ultrasons à 60 °C.
- Placer les contenants dans le bain en s'assurant que le niveau du bain soit environ égal à celui du liquide contenu dans les contenants de polyéthylène.
- Extraire les échantillons pendant une heure.

- Retirer les contenants du bain, laisser refroidir et ajouter 85 ml d'eau. Agiter et laisser reposer pendant au moins 30 minutes.
- Agiter et filtrer à travers un papier filtre Whatman # 41 ou l'équivalent.

7.1.3.11 Mercure dans les solides

- Pour les échantillons de sols, tamiser, si nécessaire, l'échantillon avec un tamis de 2 mm.
- Dans un tube de 50 ml, peser précisément environ 0,50 g de solide non séché préalablement homogénéisé.
- Ajouter 10 ml d'eau et 150 µl d'une solution d'or de 100 mg/l (cf. 6.67). Agiter manuellement entre chaque ajout.
- Ajouter 4 ml de HCl (cf. 6.1), 2 ml de HNO₃ (cf. 6.2) et 2,5 ml de H₂O₂ 30 % (cf. 6.4). Agiter manuellement entre chaque ajout.
- Attendre 10 minutes
- Placer les tubes dans le bloc à 105 °C et chauffer à reflux pendant 60 minutes.
- Laisser refroidir à la température ambiante et compléter à 50 ml avec de l'eau.
- Décanter avant dosage.

7.1.4. Métaux lixiviés

- Préparer l'échantillon et effectuer la lixiviation selon la procédure appropriée (voir méthode MA. 100 – lix.com. 1.1 intitulée *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*).

7.2. ÉTALONNAGE DE L'INSTRUMENT

Le spectromètre de masse à source ionisante au plasma d'argon est étalonné avant le dosage des échantillons avec les solutions appropriées (cf. 6.54 ou 6.57 ou 6.59 ou 6.61).

7.3. DOSAGE

L'étalonnage de l'instrument est fait **à chaque journée d'utilisation**.

- Les échantillons sont analysés par spectrométrie de masse à source ionisante au plasma d'argon

NOTE – Après l'étalonnage, les étalons ayant la concentration la plus basse sont analysés pour s'assurer que les LDM puissent être atteintes. La concentration obtenue pour un des métaux de chaque étalon est indiquée sur le formulaire de dosage.

- Pour les échantillons de liquides aqueux, de jauges, de rejets à l’atmosphère diluer par un facteur de 10 avec une solution de HNO₃ 1 % (V/V) (cf. 6.7) avant de les doser et pour les échantillons de solides, de lixiviation, et de boues, diluer par un facteur de 20 avec une solution de HNO₃ 1 % (V/V) (cf. 6.7) avant de les doser.
- Le résultat du ⁶⁰Ni est utilisé lorsque le résultat du ⁶²Ni est supérieur à celui du ⁶⁰Ni. Ce dernier n’est pas influencé par les concentrations élevées en sodium.

7.3.1. Pour le mercure

- Avant de procéder au dosage, aspirer une solution de mercure de 10 µg/l amalgamé à l’or pendant au moins deux minutes. Rincer avec une solution de HNO₃ 1 % et HCl 1 % (cf. 6.10) jusqu’à ce que le signal à la masse 201 se stabilise.
- Mercure à haut niveau : ajouter aux étalons et aux échantillons une solution d’or pour obtenir une concentration approximative de 100 µg/l d’or. Par exemple, ajouter 50 µl d’une solution de 10 mg/l d’or (cf. 6.67) à un volume de 5 ml de solution.
- Mercure à bas niveau : ajouter aux étalons et aux échantillons une solution d’or pour obtenir une concentration approximative de 10 µg/l d’or. Par exemple, ajouter 50 µl d’une solution de 1 mg/l d’or (cf. 6.69) à un volume de 5 ml de solution.
- Mercure dans les solides : l’effet de mémoire commence à apparaître lorsqu’un échantillon de plus de 60 mg/kg est analysé.
- **Mercure dans les barboteurs pour les rejets atmosphériques: diluer les échantillons par un facteur minimum de 20 avant le dosage.**

7.3.2. Pour l’argent

- Pour les solides, le dosage doit être effectué dans les 48 heures suivant la digestion.
- Pour les liquides, dans un premier temps, les échantillons ne doivent pas être dilués. Diluer seulement si la concentration obtenue est supérieure à la plus haute solution étalon. Si la concentration d’argent dans le digestat est supérieure à 5 mg/l, redigérer l’échantillon en utilisant un volume d’échantillon plus petit que 5 ml.

7.3.3. Pour les métaux traces

- Diluer tous les étalons (cf. 6.54) par un facteur 10 et passer les échantillons sans dilution.

7.3.4. Pour les métaux dans les huiles

- Préparer la courbe d’étalonnage (cf. 6.54, solutions étalons 1, 2, 3, 4, et 9) dans H₂SO₄ 2 % et HNO₃ 1 %. Doser le digestat sans dilution.

7.4. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des métaux.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les courbes d'étalonnage (courbes linéaires à l'exception de l'étain qui est quadratique) sont obtenues à partir de la mesure de la quantité d'ions captés pour chacune des masses lors de l'analyse des différentes solutions étalons. Les résultats sont obtenus et traités par un système informatisé de traitement de données.

8.1. ÉCHANTILLONS LIQUIDES

Les résultats de chacun des métaux exprimés en mg/l sont déterminés comme suit :

$$D = \frac{(A - T) \times B}{C} \times F$$

où

- D : concentration du métal dans l'échantillon (mg/l);
- A : concentration du métal dans la solution dosée (mg/l);
- T : concentration du métal dans le témoin (mg/l);
- B : volume final de l'échantillon (ml);
- C : volume initial de l'échantillon (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

8.2. ÉCHANTILLONS SOLIDES

Les résultats de chacun des métaux exprimés en mg/kg base sèche sont déterminés comme suit :

$$D = \frac{(A - T) \times B}{C} \times F$$

où

- D : concentration du métal dans l'échantillon (mg/kg);
- A : concentration du métal dans la solution dosée (mg/l);
- T : concentration du métal dans le témoin (mg/l);
- B : volume final de l'échantillon (ml);
- C : poids d'échantillon utilisé exprimé sur base sèche (g);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

8.3. HUILES

Les résultats de chacun des métaux sont exprimés en mg/l ou en mg/kg selon la demande du client comme suit :

Pour les résultats exprimés en mg/l :

$$C = \frac{(A - T) \times B \times F \times D}{E}$$

Pour les résultats exprimés en mg/kg :

$$C = \frac{(A - T) \times B \times F}{E}$$

où

- C : concentration du métal dans l'échantillon;
- A : concentration du métal dans la solution dosée (mg/l);
- T : concentration du métal dans le témoin (mg/l);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : densité de l'échantillon (g/ml);
- E : poids de l'échantillon utilisé (g);
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire.

8.4. FROTTIS, FILTRES, JAUGE ET BUSE-SONDE

Les résultats de chacun des métaux exprimés en mg sont déterminés comme suit :

$$C = \frac{(A - T) \times V \times F}{1000}$$

où

- C : concentration du métal dans l'échantillon (mg);
- A : concentration du métal dans la solution dosée (mg/l);
- T : concentration du métal dans le témoin (mg/l);
- V : volume final (ml);
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

8.5. FILTRE DE L'AIR AMBIANT

Les résultats sont exprimés en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ des métaux dosés dans les particules contenues sur le filtre selon l'équation suivante :

$$C = \frac{(A - T) \times 100 \times 1000 \times 20 \times F}{1000 \times V}$$

où

- C : concentration du métal dans l'échantillon ($\mu\text{g}/\text{m}^3$);
- A : concentration du métal dans la solution dosée (mg/l);
- T : concentration du métal dans le témoin (mg/l);
- V : volume d'air échantillonné (m^3);
- 100/1000 : facteur pour le volume;
- 20 : facteur représentant la portion du filtre qui a été extraite (surface exposée/surface prélevée);
- 1000 : facteur de conversion entre mg et μg ;
- F : facteur de dilution, si nécessaire.

Le volume d'air échantillonné en m^3 est obtenu selon l'équation suivante :

$$V = [(D \times P) + I] \times T \times 60 \times 0,028317$$

où

- V : Volume échantillonné (m^3);
- D : débit d'air lors de l'échantillonnage (pi^3/min);
- P : pente obtenue lors de la calibration de l'échantillonneur;
- I : ordonnée obtenue lors de la calibration de l'échantillonneur;
- T : durée d'échantillonnage (heures);
- 60 : facteur de conversion entre minute et heure;
- 0,028317 : facteur de conversion entre pi^3 et m^3 .

8.6. CALCUL DE LA DURETÉ

Les résultats de la dureté sont calculés par la relation suivante :

$$C = ((A - T) \times 5,56) + ((B - T) \times 2,5) + ((D - T) \times 1,79) + ((E - T) \times 4,12) + ((F - T) \times 1,82) + ((G - T) \times 1,14) + ((H - T) \times 1,53)$$

où

- C : concentration de la dureté dans l'échantillon ($\text{mg}/\text{l CaCO}_3$);
- A : concentration en aluminium dans l'échantillon (mg/l);
- B : concentration en calcium dans l'échantillon (mg/l);
- D : concentration en fer dans l'échantillon (mg/l);
- E : concentration en magnésium dans l'échantillon (mg/l);
- F : concentration en manganèse dans l'échantillon (mg/l);
- G : concentration en strontium dans l'échantillon (mg/l);
- H : concentration en zinc dans l'échantillon (mg/l);
- T : concentration du métal approprié dans le témoin (mg/l).

NOTE – Habituellement, les constituants majeurs de la dureté sont le calcium et le magnésium, donc ces deux termes sont essentiels. Pour les autres éléments, leurs composantes sont habituellement mineures.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.
- Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration supérieure **au critère défini par le responsable désigné**.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.
- Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.
- Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicata ou réplikat des échantillons aqueux ne doivent pas différer de plus de 20 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins 10 fois la limite de quantification. Pour les autres matrices, les duplicata et les répliquats ne doivent pas différer de plus de 30 % entre eux si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 70 % et 130 % **pour les liquides et de 50 % à 150 % pour les solides**.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Modes de prélèvement et de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses*, DR-09-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/dr09_01.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole de lixiviation pour les espèces inorganiques*, MA. 100 – Lix.com. 1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Terminologie recommandée pour l'analyse des métaux*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2012. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/Terminologie_métaux.pdf]

EPA. *Test Method for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*, Method 200.8.

EPA. *Test Method for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods*, Method 3050.

EPA. *Test Method for Evaluating Solid Waste, Physical/chemical Methods*, Method 6020 CLP-M, version 9.

HEWLETT PACKARD. *Determination of Mercury in Drinking Water Samples by ICP-MS Using EPA Method 200.8*, par Elzbieta (Ela) Barowska, December 1997.

HEWLETT PACKARD. *HP 4500 Chem Station, Operator's Manual*, Revision 3.2, 1996.

HEWLETT PACKARD. *HP 4500 Application Handbook*, Revision 1.1, 1996.

HEWLETT PACKARD. *Standard Operating Procedure - EPA Method 200.8*, Revision 1.5, 1997.

ONTARIO MINISTRY OF ENVIRONNEMENT. *Handbook of Analytical Methods for Environmental Samples*, Vol. 1 and 2, 1983.

ANNEXE

NOTE – Les limites de détection indiquées dans les tableaux suivants sont à titre indicatif seulement.

Tableau 1 – Métaux dissous et métaux solubles à l'acide

Éléments	Limite de détection rapportée (mg/l)	Domaine d'application (mg/l)
Ag	0,0005	0,0005 à 5,0
Al	0,005	0,005 à 50
As	0,0002	0,0002 à 5,0
Ba	0,007	0,007 à 50
Be	0,0002	0,0002 à 5,0
Bi	0,001	0,001 à 0,50
B	0,04	0,04 à 50
Ca	0,10	0,10 à 50
Cd	0,0002	0,0002 à 5,0
Co	0,0005	0,0005 à 5,0
Cr	0,0005	0,0005 à 50
Cu	0,001	0,001 à 50
Fe	0,02	0,02 à 50
K	0,1	0,1 à 50
Li	0,001	0,001 à 5,0
Hg	0,0002	0,0002 à 0,100
Mg	0,05	0,05 à 50
Mn	0,0010	0,0010 à 50
Mo	0,005	0,005 à 5,0
Na	0,20	0,20 à 50
Ni	0,0010	0,0010 à 50
Pb	0,0010	0,0010 à 50
Sb	0,0010	0,0010 à 5,0
Se	0,0010	0,0010 à 5,0
Si	0,10	0,10 à 5,0
Sn	0,005	0,005 à 5,0
Sr	0,010	0,010 à 5,0
Te	0,010	0,010 à 5,0
Ti	0,010	0,010 à 5,0
Tl	0,001	0,001 à 5,0
U	0,0001	0,0001 à 5,0
V	0,0005	0,0005 à 50
Zn	0,005	0,005 à 50

Tableau 2 – Métaux extractibles dans l'eau

Éléments	Limite de détection rapportée (mg/l)	Domaine d'application (mg/l)
Ag	0,0005	0,0005 à 5,0
Al	0,005	0,005 à 50
As	0,0002	0,0002 à 5,0
Ba	0,007	0,007 à 50
Be	0,0002	0,0002 à 5,0
Bi	0,001	0,001 à 50
B	0,04	0,04 à 50
Ca	0,10	0,10 à 50
Cd	0,0002	0,0002 à 5,0
Co	0,0005	0,0005 à 5,0
Cr	0,0005	0,0005 à 50
Cu	0,001	0,001 à 50
Fe	0,02	0,02 à 50
K	0,1	0,1 à 50
Hg	0,00006	0,00006 à 0,100
Li	0,001	0,001 à 5,0
Mg	0,05	0,05 à 50
Mn	0,0010	0,0010 à 50
Mo	0,005	0,005 à 5,0
Na	0,20	0,20 à 50
Ni	0,001	0,001 à 50
Pb	0,0010	0,0010 à 50
Sb	0,0010	0,0010 à 5,0
Se	0,0010	0,0010 à 5,0
Sn	0,005	0,005 à 5,0
Sr	0,010	0,010 à 5,0
Te	0,010	0,010 à 50
Ti	0,010	0,010 à 50
Tl	0,010	0,010 à 50
U	0,0001	0,0001 à 5,0
V	0,0005	0,0005 à 50
Zn	0,005	0,005 à 50

Tableau 3 – Métaux extractibles dans les solides autres que les boues

Éléments	Limite de détection rapportée (mg/kg)	Domaine d'application (mg/kg)
Ag	3	3 à 500
Al	15	15 à 5000
As	0,2	0,2 à 500
Ba	2	2 à 5000
Be	0,1	0,1 à 500
B	10	10 à 5000
Ca	15	15 à 5000
Cd	0,25	0,25 à 500
Co	1,0	1,0 à 500
Cr	1,0	1,0 à 5000
Cu	2,0	2,0 à 5000
Fe	10	10 à 5000
K	15	15 à 5000
Mg	3	3 à 5000
Mn	1,0	1,0 à 5000
Mo	0,5	0,5 à 500
Na	10	10 à 50
Ni	1,0	1,0 à 5000
Pb	1,0	1,0 à 5000
Sb	5,0	5,0 à 500
Se	0,7	0,7 à 500
Sn	0,5	0,5 à 500
Sr	3	3 à 500
V	1,0	1,0 à 5000
Zn	4	4 à 5000

Tableau 4 – Métaux dissous dans les lixiviats

Éléments	Limite de détection rapportée (mg/l)	Domaine d'application (mg/l)
As	0,02	0,02 à 5,0
B	0,2	0,2 à 50
Ba	0,025	0,025 à 50
Cd	0,01	0,01 à 5,0
Cr	0,04	0,04 à 50
Cu	0,03	0,03 à 50
Fe	0,20	0,20 à 50
Hg	0,0005	0,0005 à 0,100
Ni	0,02	0,02 à 50
Pb	0,025	0,025 à 50
Se	0,03	0,03 à 5,0
U	0,01	0,01 à 5,0
Zn	0,1	0,1 à 50

Tableau 5 – Métaux extractibles dans les huiles

Éléments	Limite de détection rapportée (mg/kg)	Domaine d'application (mg/kg)
As	0,7	0,7 à 250
Cd	0,4	0,4 à 250
Cr	2,6	2,6 à 2500
Pb	1,5	1,5 à 2500

Tableau 6 – Métaux extractibles dans l'air

Éléments	Limite de détection rapportée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Domaine d'application ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Al	0,1	0,1 à 5,0
As	0,001	0,001 à 0,5
Ba	0,001	0,001 à 5,0
Be	0,0002	0,0002 à 0,5
Bi	0,005	0,005 à 0,5
Cd	0,0002	0,0002 à 0,5
Ca	0,5	0,5 à 5,0
Co	0,0002	0,0002 à 0,5
Cr	0,009	0,009 à 5,0
Cu	0,002	0,002 à 5,0
Fe	0,10	0,10 à 5,0
Mn	0,002	0,002 à 5,0
Ni	0,003	0,003 à 5,0
Pb	0,002	0,002 à 5,0
Sb	0,001	0,001 à 0,5
Se	0,0005	0,0005 à 0,5
Te	0,005	0,005 à 5,0
Zn	0,06	0,06 à 5,0

Tableau 7 – Métaux extractibles dans les boues

Éléments	Limite de détection rapportée (mg/kg)	Domaine d'application (mg/kg)
Ag	3	3 à 1 000
Al	20	20 à 10 000
As	0,7	0,7 à 1 000
B	16	16 à 10 000
Ca	15	15 à 10 000
Cd	0,6	0,6 à 1 000
Co	2,1	2,1 à 1 000
Cr	2,6	2,6 à 10 000
Cu	4	4 à 10 000
K	200	200 à 10 000
Mg	24	24 à 10 000
Mn	9	9 à 10 000
Mo	1,5	1,5 à 1 000
Ni	2,0	2,0 à 10 000
Pb	4,0	4,0 à 10 000
Se	0,7	0,7 à 1 000
Zn	4	4 à 10 000

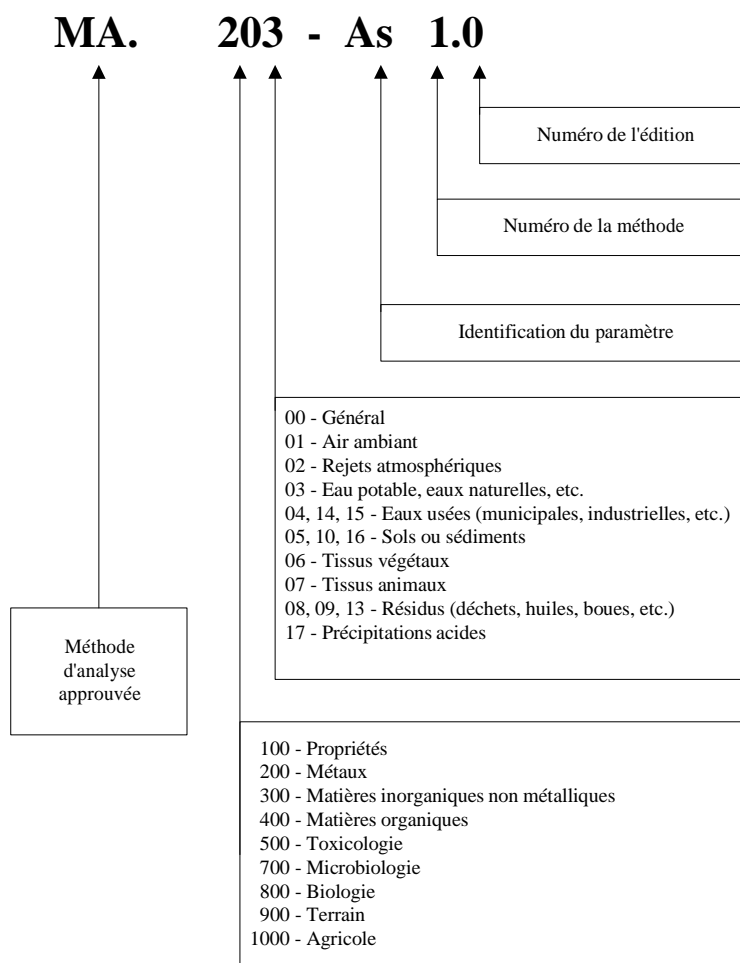
Méthode d'analyse



MA. 300 – NO3 2.0

Détermination des nitrates et des nitrites : méthode colorimétrique automatisée avec le sulfate d'hydrazine et le N.E.D.

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. ,
MA. 300 – NO₃ 2.0, Rév. 1 Ministère du Développement durable, de l'Environnement,
de la Faune et des Parcs, 2012, 12 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2012

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	5
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	8
7.1. Vérification de l'efficacité de la réduction	9
7.2. Préparation de l'échantillon	9
7.3. Dosage	9
7.4. Préparation spéciale de la verrerie	10
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	10
9. CRITÈRE D'ACCEPTABILITÉ	10
10. BIBLIOGRAPHIE	11
Figure 1 – Schéma représentant l'analyseur automatisé pour le dosage des nitrates et nitrites	12

INTRODUCTION

Les nitrates (NO_3) proviennent de l'oxydation complète des composés de l'azote. Les principales sources de rejet des nitrates sont les aérosols d'acide nitrique ou de nitrates d'ammonium provenant d'usines d'acide nitrique ou de fertilisants et les effluents de certaines industries alimentaires (salaison, etc.). Les nitrates sont aussi largement utilisés comme agent oxydant dans l'industrie chimique. La présence de nitrites dans les effluents industriels est surtout liée à leur utilisation comme inhibiteur de corrosion.

Si les composés à base d'azote ne sont pas assimilés par les plantes en grande quantité, il peut survenir des problèmes de pollution des eaux souterraines causée par les nitrates qui se déplacent librement dans le sol.

Cette méthode est basée sur la méthode *Nitrate and Nitrite in Water, Waste Water and Soil Extracts* de Seal Analytical.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les nitrates et les nitrites dans les échantillons liquides et solides.

Le domaine d'application se situe entre 0,01 mg/l et 2,00 mg/l N pour les échantillons liquides et entre 1,0 mg/kg et 100 mg/kg N pour les échantillons solides. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées avant le dosage.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les échantillons solides sont extraits à l'aide d'une solution de chlorure de potassium afin de dissoudre les nitrates et les nitrites. Par la suite, le filtrat est traité comme un échantillon liquide.

En ce qui concerne les échantillons liquides, les nitrates sont d'abord réduits en nitrites par l'intermédiaire du sulfate d'hydrazine en milieu alcalin en présence de sulfate de cuivre comme catalyseur.

Les nitrites ainsi produits réagissent avec le sulfanilamide pour former un composé diazoïque en milieu acide, qui réagit avec le dihydrochlorure de N-1-naphthyléthylènediamine pour former un composé rose-violet dont l'absorbance à 550 nm est proportionnelle à la concentration des nitrites.

3. INTERFÉRENCE

Les principales interférences sont les sulfures, les chlorures, les ions ferriques et les ions phosphate.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre.

Pour les échantillons liquides, acidifier l'échantillon à $\text{pH} < 2$ en ajoutant de l'acide sulfurique. Conserver à environ $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours.

Pour les échantillons solides, aucun agent de préservation n'est nécessaire. Conserver à environ $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder six mois.

5. APPAREILLAGE

- 5.1 Une balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.2 Un agitateur mécanique (environ 280 oscillations par minute)
- 5.3 Système automatisé pour le dosage des nitrates et nitrites.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indication contraire, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites s'il y a un changement de couleur à la solution ou s'il y a formation d'un précipité.

- 6.1. Acide phosphorique, H_3PO_4 (CAS n° 7664-38-2)
- 6.2. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.3. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.4. Sulfate de cuivre, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CAS n° 7758-99-8)
- 6.5. Nitrate de potassium, KNO_3 (CAS n° 57654-83-8)
- 6.6. Nitrite de sodium, NaNO_2 (CAS n° 7632-00-0)
- 6.7. Chlorure de potassium (CAS n° 7447-40-7)
- 6.8. Sulfanilamide (CAS n° 63-74-1)
- 6.9. Dihydrochlorure de N-1-naphthyléthylènediamine (N.E.D.) (CAS n° 1465-25-4)

6.10. Sulfate d'hydrazine (CAS n° 10034-93-2)

6.11. Chloroforme, CHCl₃ (CAS n° 67-66-3)

6.12. Brij-35® 30 % (marque déposée par Atlas Chemical Industries Inc.)

6.13. Solution de chlorure de potassium 2 N

Peser précisément environ 149 g de KCl (*cf.* 6.7) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.14. Solution d'acide sulfurique 9 N

Diluer 250 ml de H₂SO₄ (*cf.* 6.2) dans environ 600 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.15. Réactif de couleur

Ajouter lentement 25 ml de H₃PO₄ (*cf.* 6.1) à environ 150 ml d'eau. Peser précisément environ 2,5 g de sulfanilamide (*cf.* 6.8) et ajouter dans le mélange en agitant jusqu'à dissolution. Peser précisément environ 0,125 g de N.E.D. (*cf.* 6.9) et ajouter dans le mélange en agitant jusqu'à dissolution. Compléter à 250 ml avec de l'eau. Ajouter 0,25 ml de Brij-35® 30 % (*cf.* 6.12).

Conserver dans une bouteille opaque. Cette solution se conserve 1 mois à 4 °C.

6.16. Solution de sulfate de cuivre

Peser précisément environ 0,3 g de CuSO₄·5 H₂O (*cf.* 6.4) et dissoudre dans environ 80 ml d'eau. Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an à la température ambiante.

6.17. Solution de sulfate d'hydrazine mère

Peser précisément environ 6,0 g de sulfate d'hydrazine (*cf.* 6.10) et dissoudre dans environ 150 ml d'eau. Compléter à 200 ml avec de l'eau. Chauffer à faible intensité afin d'aider la dissolution du solide. Après la préparation d'une nouvelle solution, vérifier l'efficacité de la réduction selon la procédure indiquée à la section 7.1.

Conserver dans une bouteille opaque. Cette solution se conserve 1 an.

6.18. Solution de sulfate d'hydrazine de travail

Diluer 2,5 ml de la solution de sulfate d'hydrazine mère (*cf.* 6.17) dans environ 80 ml d'eau, ajouter 1 ml de la solution de sulfate de cuivre (*cf.* 6.16) et compléter à 100 ml avec de l'eau.

Conserver dans une bouteille opaque. Cette solution se conserve 1 mois.

6.19. Solution de travail d'hydroxyde de sodium

Peser précisément environ 10,0 g de NaOH (cf. 6.3) et dissoudre dans environ 600 ml d'eau. Ajouter 3,0 ml de H₃PO₄ (cf. 6.1) et mélanger. Compléter à 1 litre avec de l'eau. Ajouter 1 ml de Brij-35 % 30 % (cf. 6.12).

6.20. Solution mère de nitrites de 1 000 mg/l NO₂-N

Peser précisément environ 1,232 g de NaNO₂ (cf. 6.6) (préalablement séché pendant 24 heures au dessiccateur) et dissoudre dans environ 200 ml d'eau. Ajouter 0,5 ml de chloroforme (cf. 6.11) pour préserver. Compléter à 250 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 1 an à 4 °C.

6.21. Solution mère de nitrates de 1 000 mg/l NO₃-N

Peser précisément environ 7,218 g de KNO₃ (cf. 6.5) (préalablement séché à 105 °C) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 1 ml de chloroforme (cf. 6.11) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 ans.

6.22. Solution intermédiaire de nitrates de 100 mg/l NO₃-N

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire à l'aide d'une pipette 5 ml de la solution mère de nitrates de 1 000 mg/l NO₃-N (cf. 6.21) dans environ 40 ml d'eau, ajouter 0,25 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.14) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 6 mois à 4 °C.

6.23. Solution étalon de nitrates de 0, 0,05, 0,20, 0,50, 1,0 et 2,0 mg/l NO₃-N

Dans une série de fioles jaugées de 100 ml, introduire à l'aide de pipettes et de micropipettes 0, 0,05, 0,20, 0,50, 1,0 et 2,0 ml de la solution intermédiaire de nitrates de 100 mg/l NO₃-N (cf. 6.22) dans environ 80 ml d'eau, ajouter 0,50 ml de H₂SO₄ 9 N (cf. 6.14) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Ces solutions se conservent 6 mois à 4 °C.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité 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. VÉRIFICATION DE L'EFFICACITÉ DE LA RÉDUCTION

- Chaque fois que la solution de sulfate d'hydrazine mère (cf. 6.17) est préparée, vérifier son efficacité en dosant une solution de nitrates de concentration connue et une solution non acidifiée de nitrites de même concentration.
- Si l'écart entre le pourcentage de récupération des nitrates et le pourcentage de récupération des nitrites est supérieur à 5 %, refaire la solution de sulfate d'hydrazine.

7.2. PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

7.2.1. Liquides

- Si l'échantillon est turbide, filtrer sur une membrane de 0,8 µm avant de le doser. Si l'échantillon est coloré et que l'allure des pics est anormale, diluer l'échantillon.

7.2.2. Solides

- Homogénéiser l'échantillon non séché avec une spatule afin d'avoir un échantillon représentatif.

NOTE – Déterminer le pourcentage d'humidité sur une autre portion de l'échantillon.

- Peser précisément environ 5 g (équivalent poids sec) de l'échantillon humide.

NOTE – Pour les échantillons de boues provenant d'usine d'épuration, utiliser 1 g.

- Transférer dans un contenant de plastique et ajouter 50 ml de la solution de KCl 2,0 N (cf. 6.13).
- Agiter à environ 280 oscillations par minute pendant 1 heure à l'aide d'un agitateur mécanique.
- Filtrer et acidifier le filtrat à pH < 2 par ajout de H₂SO₄ 9 N.

NOTE – Si les échantillons ne peuvent être filtrés la journée même, conserver à environ 4 °C.

- Diluer les solutions obtenues par un facteur d'au moins 5 avant le dosage.

7.3. DOSAGE

Le dosage des nitrates et des nitrites est fait en utilisant un analyseur colorimétrique automatisé. La couleur produite entre les nitrites provenant de la réduction des nitrates et la sulfanilamide et le dihydrochlorure de N-1-naphtyléthylènediamine est mesurée à 550 nm. **L'étalonnage de l'instrument est fait quotidiennement.**

La figure 1 représente le schéma de l'analyseur.

7.4. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des nitrates et des nitrites.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

La courbe d'étalonnage (courbe linéaire) est tracée à partir des mesures de hauteur des pics et des concentrations des solutions étalons.

Pour les échantillons liquides, les résultats sont exprimés en mg/l N pour les nitrates et les nitrites selon l'équation suivante :

$$C = A \times F$$

où

- C : concentration des nitrates + nitrites dans l'échantillon (mg/l N);
- A : concentration des nitrates + nitrites dosée (mg/l N);
- F : facteur de dilution si nécessaire.

Pour les échantillons solides les résultats sont exprimés en mg/kg N pour les nitrates et les nitrites selon l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V \times F}{B} \times \frac{100}{100 - H}$$

où

- C : concentration des nitrates + nitrites dans l'échantillon (mg/kg N);
- A : concentration des nitrates + nitrites dosés (mg/l N);
- V : volume final de la solution utilisée pour l'extraction (ml);
- F : facteur de dilution;
- B : poids de l'échantillon humide (g);
- $\frac{100}{100 - H}$: facteur de conversion permettant d'exprimer le résultat sur base sèche en tenant compte du pourcentage d'humidité H (%) de l'échantillon.

9. CRITÈRE D'ACCEPTABILITÉ

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

Le blanc ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Pour les liquides, les résultats des duplicatas et des répliqués ne doivent pas varier de plus de 10 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification. Pour les solides, les résultats des duplicatas et des répliqués ne doivent pas varier de plus de 15 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 70 % et 130 % pour les liquides, et entre 50 % et 150 % pour les solides.

Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

McNEELY, R.N., V.P. NEIMANIS et L. DWYER. *Références sur la qualité des eaux : guide des paramètres de la qualité des eaux*, Québec, Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Environnement Canada, Ottawa, 100 p., 1980.

SEAL ALAYTICAL. *Nitrate and Nitrite in Water, Waste Water and Soil Extracts*, Method No. G-109-94, Rev. 7, 1994.

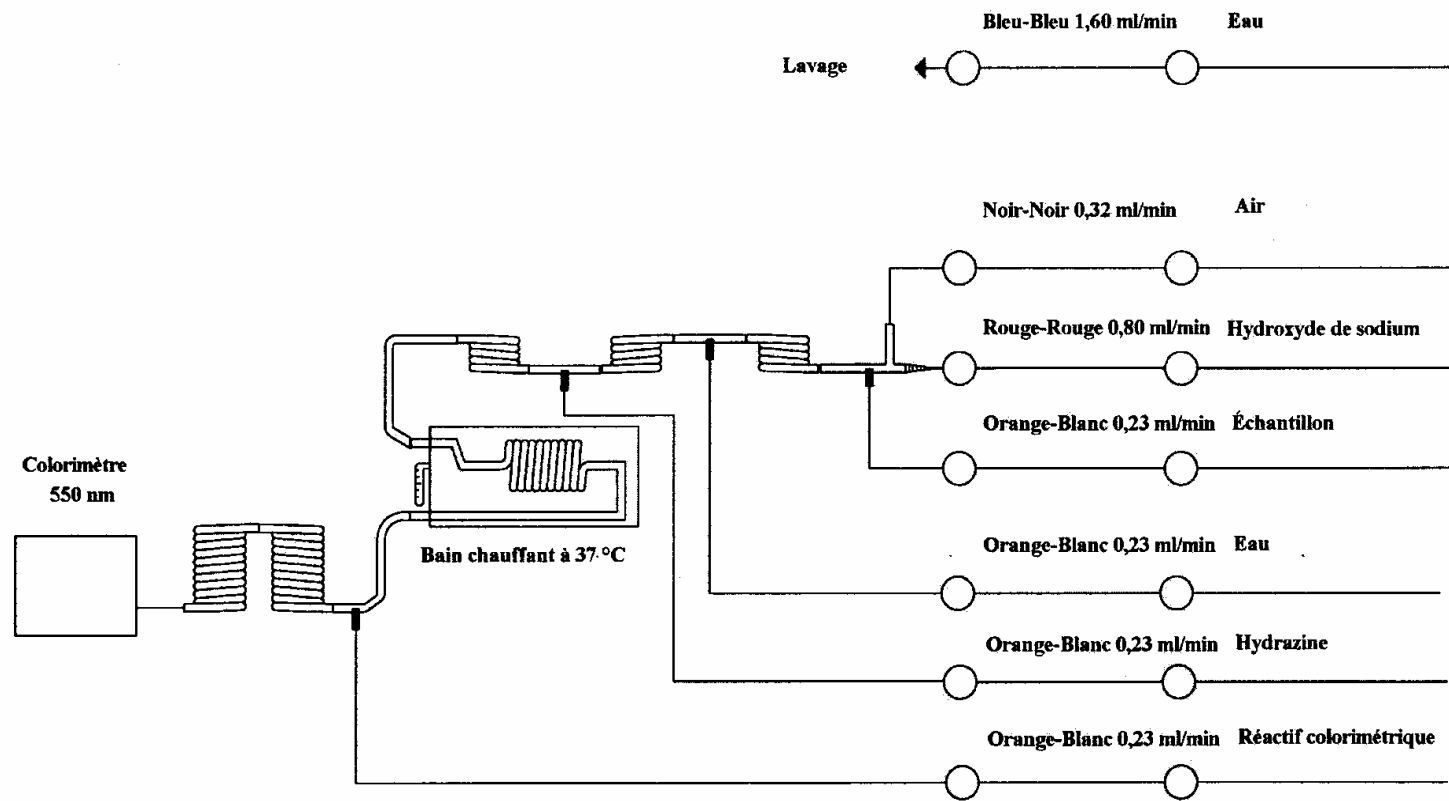


Figure 1 – Schéma représentant l'analyseur automatisé pour le dosage des nitrates et nitrites

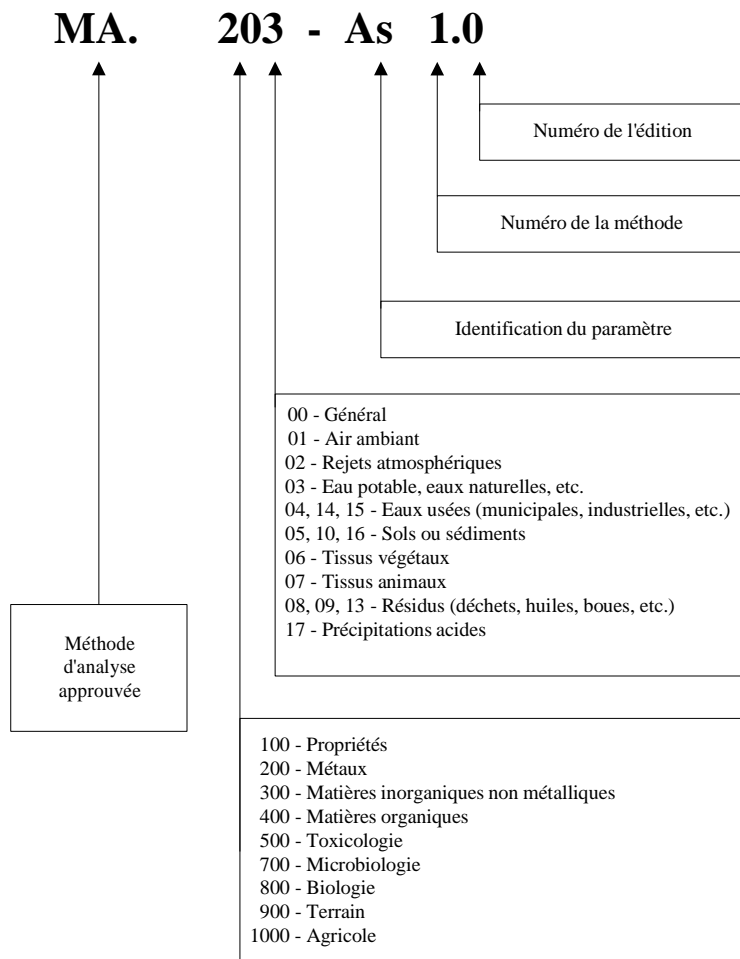
Méthode d'analyse



MA. 115 – S.D. 1.0

Détermination des solides dissous totaux et volatils :
méthode gravimétrique

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des solides dissous totaux et volatils: méthode gravimétrique, MA. 115 – S.D. 1.0, Rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2010, 9 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. INTERFÉRENCE	5
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	5
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	6
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	6
7.1. Conditionnement des capsules	6
7.2. Dosage	7
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	7
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	8
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	8
10. BIBLIOGRAPHIE	9

INTRODUCTION

Les solides dissous sont constitués principalement de substances inorganiques dissoutes dans l'eau. Les principaux constituants des solides dissous sont les chlorures, les sulfates, les bicarbonates, le calcium, le magnésium et le sodium.

Ils proviennent de sources naturelles, d'effluents municipaux et industriels, du ruissellement des terres agricoles et des retombées de matières particulaires atmosphériques.

L'influence la plus importante qu'exercent les solides dissous sur la qualité de l'eau est l'altération du goût. Ils provoquent parfois un entartrage des canalisations.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des solides dissous totaux et volatils dans les échantillons aqueux.

Pour un volume de 100 ml, la limite de détection rapportée est de 9 mg/l et le domaine d'application se situe entre 9 et 5 000 mg/l. Un volume d'échantillon plus petit ou plus grand que 100 ml permet un domaine d'application plus grand.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Le filtrat d'un échantillon est évaporé dans une capsule préalablement pesée. Lorsque l'évaporation est terminée, le résidu est séché à 105 °C et pesé de nouveau. Le poids de solides dissous est obtenu par différence des poids.

La quantité de solides dissous volatils est obtenue par la différence entre le poids du résidu calciné à 550 °C et celui séché à 105 °C.

3. INTERFÉRENCE

Une eau fortement minéralisée dont le contenu est hygroscopique requiert un temps de séchage prolongé. Une autre interférence est la perte de certaines matières volatiles à 105 °C.

Pour les solides dissous volatils, l'interférence la plus importante est causée par la matière inorganique instable à 550 °C.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

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

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre et conserver à environ 4 °C.

Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 7 jours.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Pompe à vide avec un erlenmeyer à vide et un entonnoir à filtration de type Büchner
- 5.2. Étuve à une température de 105 °C ± 2 °C
- 5.3. Fournaise à moufle à une température de 550 °C ± 50 °C
- 5.4. Dessiccateur
- 5.5. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.6. Filtre Whatman 934 AH 12,5 cm ou l'équivalent
- 5.7. Capsule en porcelaine pour évaporation avec un diamètre minimal de 9 cm

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

L'eau utilisée est de l'eau distillée ou déminéralisée.

- 5.1. Agent dessicatif (ex. : Drierite)

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité 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. CONDITIONNEMENT DES CAPSULES

- Éviter de manipuler les capsules avec les doigts et les entreposer à l'abri des poussières et des saletés.
- Conditionner les capsules en porcelaine à la fournaise à moufle à 550 °C pendant au moins 1 heure. Si les solides dissous totaux sont déterminés uniquement, les capsules en porcelaine peuvent être conditionnées à 105 °C.
- Laisser refroidir dans un dessiccateur pendant au moins 4 heures.

7.2. DOSAGE

NOTE – Une capsule vide suit le cheminement et est utilisée comme témoin.

- Peser la capsule conditionnée à l'aide d'une balance analytique.
- Conditionner le filtre (Whatman 934 AH ou l'équivalent) en le lavant avec 3 portions successives de 20 ml d'eau. Jeter l'eau de lavage.
- Homogénéiser l'échantillon.
- Filtrer un volume mesuré d'échantillon homogène au travers d'un filtre conditionné (maximum 100 ml, de façon à mesurer un maximum de 500 mg de solides dissous) dans un erlenmeyer à vide. Un volume d'eau supérieur à 100 ml peut être utilisé si une limite de détection inférieure est souhaitée. Noter le volume d'échantillon utilisé.
- Laver le filtre avec 3 portions successives de 10 ml d'eau et conserver les eaux de rinçage.
- Verser le filtrat et les eaux de rinçage dans la capsule préalablement pesée. Rincer l'erlenmeyer avec un peu d'eau et transférer dans la capsule.
- Transférer la capsule à l'étuve, à 105 °C, pendant une nuit.
- Laisser refroidir au dessiccateur pendant un minimum de 4 heures. Peser la capsule. Si le temps de séchage (une nuit) et le temps minimum mis au dessiccateur (4 heures) n'est pas respecté, peser la capsule jusqu'à l'obtention d'un poids constant, c'est-à-dire que la différence entre 2 pesées successives soit inférieure à 1 mg, en répétant le cycle (séchage-refroidissement-pesage).
- Pour la détermination des solides dissous volatils, chauffer pendant un minimum de 2 heures la capsule (ayant servi à la détermination des solides dissous à 105 °C) dans la fournaise à moufle à 550 °C.
- Laisser refroidir la capsule au dessiccateur pendant au moins 4 heures. Peser la capsule. Si le temps de calcination (2 heures) et le temps minimum mis au dessiccateur (4 heures) n'est pas respecté, peser la capsule jusqu'à l'obtention d'un poids constant, c'est-à-dire que la différence entre 2 pesées successives soit inférieure à 1 mg, en répétant le cycle (chauffage - refroidissement - pesage).

7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des solides dissous.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont exprimés d'après l'équation suivante :

Solides dissous

$$E = \frac{(A - B) \times 1000}{D} \times 1000$$

où

- E : concentration des solides dissous contenus dans l'échantillon (mg/l);
- A : poids de la capsule + solides (g) (après 105 °C);
- B : poids de la capsule vide (g);
- D : volume d'échantillon utilisé (ml).

Solides dissous volatils

$$E = \frac{(A - D) \times 1000}{B} \times 1000$$

où

- E : concentration des solides dissous volatils contenus dans l'échantillon (mg/l);
- A : poids de la capsule + solides avant la calcination (g) (après 105 °C);
- D : poids de la capsule + solides après la calcination (g) (après 550 °C);
- B : volume d'échantillon utilisé (ml).

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- La valeur du témoin ne doit pas excéder 0,0015 g.
- Les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de répliqués ne doivent pas différer de plus de 10 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement 70 % et 130 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 21st Edition, 2005.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

ENVIRONNEMENT CANADA. *Références sur la qualité des eaux, Guide des paramètres de la qualité des eaux*, 1980.

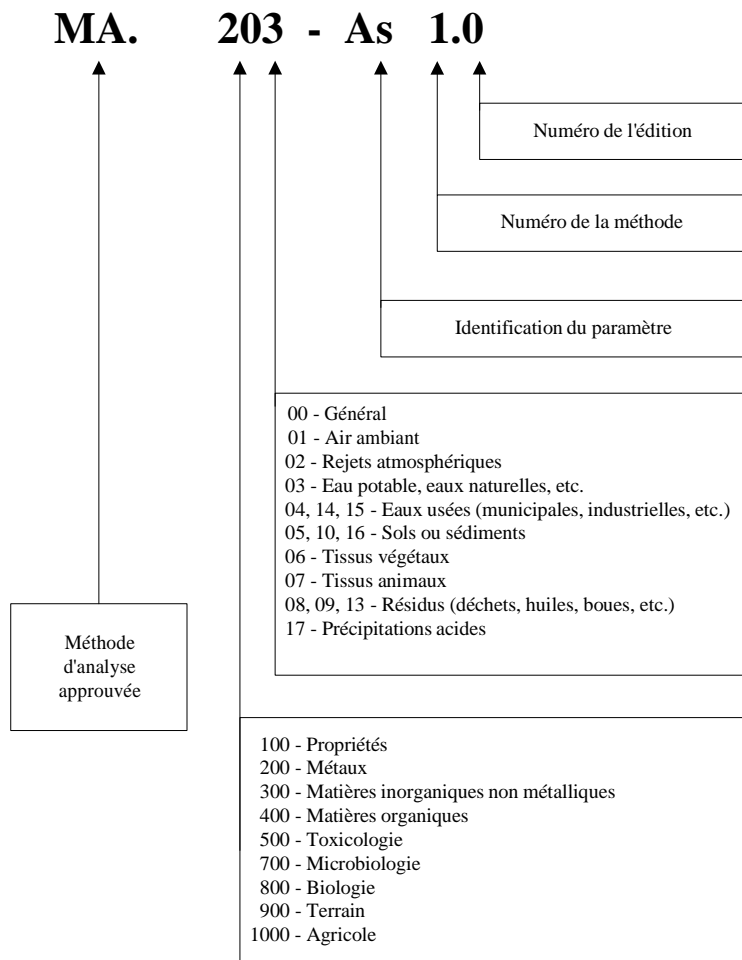
Méthode d'analyse



MA. 115 – S.S. 1.2

Détermination des solides en suspension totaux
et volatils: méthode gravimétrique

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des solides en suspension totaux et volatils : méthode gravimétrique,
MA. 115 – S.S. 1.2, Rév. 1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement,
de la Faune et des Parcs du Québec, 2012, 13 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2012

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. INTERFÉRENCE	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	7
7.1. Conditionnement des filtres	7
7.2. Dosage	8
7.3. Préparation spéciale de la verrerie	11
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	11
8.1. Matières en suspension	11
8.2. Matières en suspension volatiles	11
8.3. Matières décantables	12
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	12
10. BIBLIOGRAPHIE	12

INTRODUCTION

Les solides en suspension sont constitués par la matière en suspension dans l'eau. Ils proviennent de sources naturelles, d'effluents municipaux et industriels, du ruissellement des terres agricoles et des retombées de matières particulaires atmosphériques. Les eaux avec des niveaux élevés de solides en suspension peuvent provoquer des inconvénients dans certains procédés industriels.

Il existe plusieurs règlements et guides qui définissent une norme pour les solides en suspension. Pour les échantillons régis par le Règlement sur les carrières et sablières (c. Q-2, r. 7), la section 7.2.2.1 de cette méthode doit **obligatoirement** être suivie. Les instructions indiquées dans cette section sont conformes à la méthode 2540D, « Total suspended solids dry at 103-105 °C », tirée de la 22^e édition du document intitulé *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. Ces instructions doivent être suivies par les analystes pour respecter l'article 24 du Règlement mentionné ci-dessus et l'article 124.0.1 de la Loi sur la qualité de l'environnement, qui demande que les analyses soient effectuées en utilisant la plus récente version disponible de la méthode provenant de document *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

De plus, certains guides suggèrent de mesurer les solides en suspension après décantation des particules durant un certain temps. Par exemple, la norme fixée dans le *Guide d'aménagement des lieux d'élimination de neige* est de 30 mg/l de solides en suspension après 15 minutes.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des solides en suspension et les solides en suspension volatils dans les échantillons aqueux.

La limite de détection rapportée et le domaine d'application sont indiqués dans le tableau suivant :

Mesurande	Limite de détection rapportée (mg/l)	Domaine d'application (mg/l)
Solides en suspension	1	1 à 20 000
Solides en suspension volatils	1	1 à 20 000
Solides en suspension non décantables	5	5 à 20 000

Une limite de détection plus basse peut être obtenue en filtrant un volume d'échantillon plus grand. Des concentrations plus importantes peuvent être rapportées en utilisant un volume d'échantillon plus petit.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La détermination des solides en suspension est faite en filtrant une portion d'échantillon au travers d'un filtre Whatman 934 AH préalablement pesé. Lorsque la filtration est terminée, le résidu est séché à 103-105 °C et pesé de nouveau. Le poids de solides en suspension est obtenu en effectuant la différence des poids.

Pour les solides en suspension décantables, une portion de l'échantillon est décantée pendant un certain temps, puis la quantité de solides en suspension est déterminée. La différence entre les solides en suspension totaux et les solides en suspension non décantables donne la concentration de solides en suspension décantables.

La quantité de solides en suspension volatils est obtenue en calculant la différence entre le poids du résidu calciné à 550 °C et celui séché à 103-105 °C.

3. INTERFÉRENCE

Pour les solides en suspension, la principale interférence est la perte de certains composés solubles dans l'eau mais volatils à 103-105 °C. Pour les solides en suspension volatils, l'interférence la plus importante est causée par la matière inorganique instable à 550 °C.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Les échantillons doivent être conservés (en fonction de la matrice et du règlement) selon les recommandations décrites à la section *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale* du site Web du CEAEQ. Lorsqu'une matrice n'est couverte par aucun de des cahiers du CEAEQ, ce dernier peut donner l'information aux clients qui en font la demande.

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre et conserver à 4 °C.

Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 7 jours.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Rampe de filtration et entonnoir à filtration
- 5.2. Filtre Whatman 934 AH 47 mm ou l'équivalent
- 5.3. Étuve à une température de 104 °C ± 1 °C
- 5.4. Fournaise à moufle à une température de 550 °C ± 50 °C
- 5.5. Dessiccateur
- 5.6. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg

5.7. Pompe à vide

5.8. Plaque agitatrice

5.9. Chronomètre

5.10. Cône Imhoff ou becher pour la décantation des solides.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

L'eau utilisée est de l'eau distillée ou déminéralisée.

6.1. Agent dessiccatif (ex. : Drierite)

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité 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. CONDITIONNEMENT DES FILTRES

- Numéroté une cupule d'aluminium.
- Placer le filtre sur l'entonnoir.
- Appliquer le vide et laver le filtre avec 3 portions successives de 20 ml d'eau déminéralisée. Laisser le vide pour enlever l'eau sur le filtre.
- Déposer le filtre dans une cupule.
- Faire sécher dans l'étuve à 103-105 °C pendant une heure.
- Si le filtre est utilisé également pour les solides en suspension volatils, conditionner le filtre et la cupule d'aluminium en les chauffant dans une fournaise à moufle à 550 °C pendant 15 minutes.
- Laisser refroidir le filtre dans un dessiccateur jusqu'à ce que la température du filtre atteigne la température ambiante.
- Peser le filtre.

- Répéter le cycle séchage, calcination, mise au dessiccateur et pesage des filtres jusqu'à l'obtention d'un poids constant ou jusqu'à ce que le changement soit inférieur à 4 % du poids précédent ou à 0,5 mg.

NOTE – Le conditionnement du filtre peut également être fait en omettant le séchage à 103-105 °C mais en le plaçant à 550 °C pendant plus d'une heure.

NOTE – Pour les analyses effectuées selon la section 7.2.2.2, l'étape de répéter le cycle séchage, calcination, mise au dessiccateur et pesage du filtre peut être omise si le filtre est placé à 550 °C pendant un minimum d'une heure et au dessiccateur pendant un minimum de 4 heures.

7.2. DOSAGE

7.2.1. Détermination des solides en suspension non décantables

7.2.1.1 Solides en suspension non décantables comme le recommande le *Guide d'aménagement des lieux d'élimination de neige* (décantation de 15 minutes)

- Homogénéiser l'échantillon et le verser dans un becher de 1 litre jusqu'à ce qu'il y ait 12,5 cm d'eau dans le becher.
- Homogénéiser l'échantillon à l'aide d'un agitateur magnétique. Arrêter l'agitation et chronométrer pendant 15 minutes.
- Prélever une portion d'échantillon à 1 cm du fond par siphon et mesurer les matières en suspension comme il est indiqué à la section 7.2.2.2.

7.2.1.2 Détermination des solides en suspension non décantables autres que ceux de la section 7.2.1.1

- Homogénéiser l'échantillon et le verser dans un cône Imhoff jusqu'à la jauge de 1 000 ml.
- Laisser reposer l'échantillon pendant le temps nécessaire (selon la demande).
- Sans remuer l'échantillon, prélever avec une pipette à large ouverture 100 ml de la solution à partir du point se situant entre 400 et 600 ml.
- Déterminer les solides en suspension comme il est indiqué à la section 7.2.2.2.

7.2.2. Détermination des solides en suspension

7.2.2.1 Détermination des solides en suspension pour les échantillons régis par le Règlement sur les carrières et sablières (c. Q-2, r. 7)

- Peser le filtre et la cupule d'aluminium à l'aide d'une balance analytique. Répéter le cycle séchage, mise au dessiccateur et pesage des filtres jusqu'à l'obtention d'un poids constant ou jusqu'à ce que le changement soit inférieur à 0,5 mg.
- Un filtre de même type suit le cheminement et est utilisé comme témoin.
- Placer le filtre sur l'appareil à filtration et appliquer le vide. Mouiller le filtre avec un petit volume d'eau.

Choisir un volume d'échantillon à filtrer qui donnera entre 2,5 et 200 mg de résidu sec après filtration. Si le volume choisi ne produit pas le poids minimal (2,5 mg), refaire l'analyse avec un plus grand volume d'échantillon à filtrer (maximum 1 litre). Homogénéiser l'échantillon en agitant avec un barreau aimanté dans la bouteille de façon à obtenir une distribution homogène des particules. Tout en continuant à agiter, prendre une portion de l'échantillon avec une pipette à large bout. La pipette devrait être placée au centre de la bouteille mais en évitant de la placer dans le vortex produit par le barreau magnétique. La pipette doit donc être placée entre la paroi de la bouteille et le centre du vortex.

NOTE – Si la filtration de l'échantillon prend plus de 10 minutes, reprendre l'analyse en diminuant le volume d'échantillon filtré.

- Noter le volume d'échantillon filtré.
- Laver le filtre avec 3 portions de 10 ml d'eau que l'on videra sur le filtre en s'assurant que tout le filtre est bien rincé. Attendre que l'eau soit filtrée avant d'ajouter une autre portion de 10 ml.
- Maintenir la filtration sous vide 3 minutes après le dernier rinçage.

NOTE – Les échantillons contenant une grande quantité de solides dissous peuvent nécessiter des rinçages supplémentaires.

- Remettre le filtre dans sa cupule.
- Faire sécher à l'étuve à 103-105 °C pendant un minimum d'une heure.
- Laisser refroidir le filtre dans un dessiccateur jusqu'à ce que la température du filtre atteigne la température ambiante. Peser le filtre et la cupule. Répéter le cycle séchage, mise au dessiccateur et pesage des filtres jusqu'à l'obtention d'un poids constant ou jusqu'à ce que le changement soit inférieur à 0,5 mg.
- Analyser 10 % des échantillons en duplicata.

7.2.2.2 Détermination des solides en suspension pour les autres échantillons

- Peser le filtre et la cupule d'aluminium à l'aide d'une balance analytique.
- Un filtre de même type suit le cheminement et est utilisé comme témoin.
- Placer le filtre sur l'appareil à filtration et appliquer le vide. Mouiller le filtre avec un petit volume d'eau.
- Homogénéiser l'échantillon en agitant avec un barreau aimanté dans la bouteille de façon à obtenir une distribution homogène des particules. Tout en continuant à agiter, prendre une portion de l'échantillon avec une pipette à large bout. La pipette devrait être placée au centre de la bouteille mais en évitant de la placer dans le vortex produit par le barreau magnétique. La pipette doit donc être placée entre la paroi de la bouteille et le centre du vortex.

NOTE – L'échantillon peut être prélevé avec un cylindre gradué après avoir homogénéisé l'échantillon manuellement.

- Filtrer un volume d'échantillon homogène à travers le filtre de façon à mesurer un maximum de 200 mg de matières en suspension.

NOTE – Si la filtration de l'échantillon prend plus de 10 minutes, reprendre l'analyse en diminuant le volume d'échantillon filtré.

- Noter le volume d'échantillon filtré.
- Laver le cylindre avec 3 portions de 10 ml d'eau que l'on videra sur le filtre en s'assurant que tout le filtre est bien rincé. Attendre que l'eau soit filtrée avant d'ajouter une autre portion de 10 ml.

NOTE – S'il est connu que l'échantillon contient une grande quantité de solides dissous, utiliser 5 portions de 10 ml d'eau pour le rinçage du filtre.

- Maintenir la filtration sous vide 3 minutes après le dernier rinçage.
- Remettre le filtre dans sa cupule.
- Faire sécher à l'étuve à 103-105 °C pendant une nuit.
- Laisser refroidir au dessiccateur pendant un minimum de 4 heures. Peser le filtre et la cupule. Si le temps de séchage (une nuit) et le temps minimum mis au dessiccateur (4 heures) n'est pas respecté, répéter le cycle séchage, mise au dessiccateur et pesage des filtres jusqu'à l'obtention d'un poids constant ou jusqu'à ce que le changement soit inférieur à 0,5 mg.
- Pour la détermination des matières en suspension volatiles, chauffer pendant un minimum de deux heures le filtre et la cupule dans la fournaise à moufle à 550 °C.

- Laisser refroidir le filtre au dessiccateur (un minimum de 4 heures). Peser le filtre et la cupule. Si le temps de calcination (2 heures) et le temps minimum mis au dessiccateur (4 heures) n'est pas respecté, répéter le cycle calcination, mise au dessiccateur et pesage des filtres jusqu'à l'obtention d'un poids constant ou jusqu'à ce que le changement soit inférieur à 0,5 mg.

7.3. PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des solides en suspension.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats sont exprimés d'après l'équation suivante :

8.1. MATIÈRES EN SUSPENSION

$$E = \frac{(A - B) \times 1\,000\,000}{D}$$

où

E : quantité de matières en suspension (mg/l);
A : poids du filtre + solides (g) (après 103-105 °C);
B : poids du filtre vierge (g) (avant 103-105 °C);
D : volume d'échantillon utilisé (ml).

8.2. MATIÈRES EN SUSPENSION VOLATILES

$$E = \frac{(A - F) \times 1\,000\,000}{D}$$

où

E : quantité de matières en suspension volatiles (mg/l);
A : poids du filtre + solides avant calcination (g) (après 103-105 °C);
F : poids du filtre + solides après calcination (g) (après 550°C);
D : volume d'échantillon utilisé (ml).

8.3. MATIÈRES DÉCANTABLES

$$E = S - \frac{(A - B) \times 1\,000\,000}{D}$$

où

- E : quantité de matières en suspension décantables (mg/l);
- S : quantité de matières en suspension totales avant décantation (mg/l);
- A : poids du filtre + solides (g) pour les solides en suspension non décantables (après 103-105 °C);
- B : poids du filtre vierge (g) pour les solides en suspension non décantables (avant 103-105 °C);
- D : volume d'échantillon utilisé (ml).

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats des duplicatas et des répliqués ne doivent pas varier de plus de 5 mg/l si la concentration de solides en suspension est inférieure à 10 fois la limite de quantification de la méthode, et de 10 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement entre 70 % et 130 %.

La différence de poids du blanc de méthode analytique avant et après le séchage à 103-105 °C ne doit pas avoir une différence supérieure à 0,0015 g.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyse environnementale*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC*, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

MINISTÈRE DU DÉVELOPPEMENT DURABLE, DE L'ENVIRONNEMENT ET DES PARCS. *Guide d'aménagement des lieux d'élimination de neige et mise en œuvre du Règlement sur les lieux d'élimination de neige*. [http://www.mddep.gouv.qc.ca/matieres/neiges_usees/index.htm]

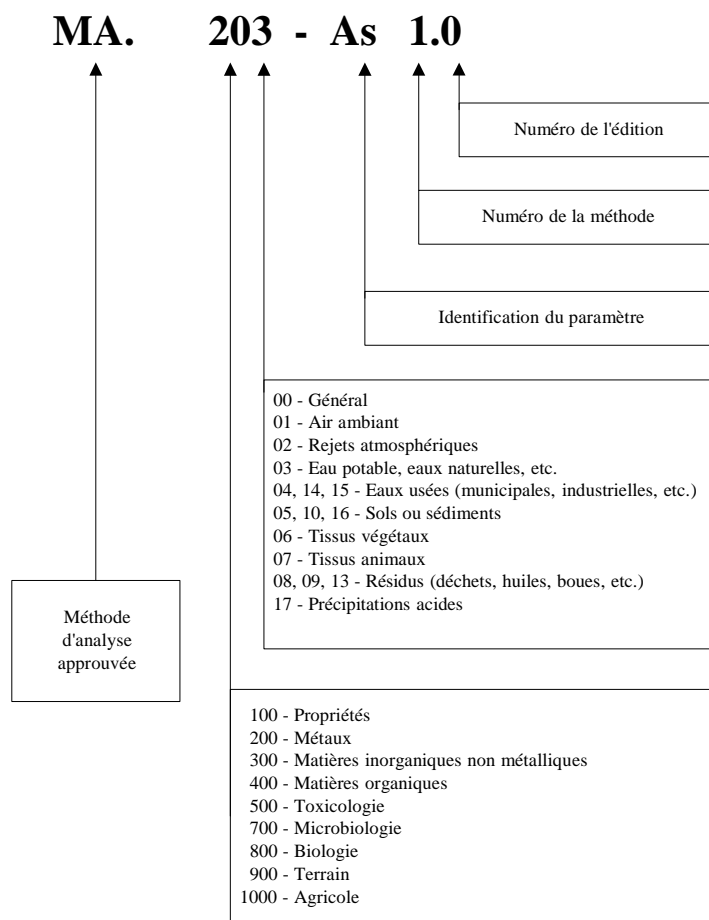
Méthode d'analyse



MA. 300 – S 1.2

Détermination des sulfures : méthode colorimétrique
avec le chlorure ferrique et l'oxalate de N,N-diméthyle-
p-phénylènediamine

Exemple de numérotation :



La première édition d'une méthode est marquée de l'indice « 0 ». De façon usuelle, après quatre révisions successives, l'indice est augmenté de 1. Il peut également être élevé si une révision entraîne des modifications en profondeur de la méthode. La date de révision est suivie d'un chiffre qui indique le numéro de la révision en cours.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des sulfures : méthode colorimétrique avec le chlorure ferrique et l'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine, MA. 300 – S 1.2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement, de la Faune et des Parcs du Québec, 2012, 18 p.

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

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

© Gouvernement du Québec, 2012

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	6
3. INTERFÉRENCE	6
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	6
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	11
7.1 Étalonnage de la solution de thiosulfate de sodium	11
7.2 Étalonnage de la solution de sulfures	11
7.3 Préparation de l'échantillon	12
7.4 Dosage	15
7.5 Préparation spéciale de la verrerie	15
8. CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	16
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	17
10. BIBLIOGRAPHIE	17
Figure 1 - Schéma du montage pour la distillation des sulfures	18

INTRODUCTION

Les sulfures d'origine industrielle proviennent principalement de l'exploitation des mines, de la pétrochimie, des pâtes et papiers, du raffinage et d'autres industries connexes. Ils proviennent aussi du lessivage des minéraux, des fongicides et des pesticides.

L'inhalation de sulfure d'hydrogène par l'homme peut être à l'origine de cas d'empoisonnement aigus ou chroniques. L'appareil respiratoire et le système nerveux sont les principaux systèmes affectés par l'exposition chronique au sulfure d'hydrogène.

Selon le Règlement sur les effluents liquides des raffineries de pétrole, la quantité maximale quotidienne en sulfures totaux dans les effluents ne doit pas excéder 0,23 kg/1 000 barils. Selon le Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, la concentration maximale en sulfures totaux dans les effluents ne doit pas excéder 1 mg/l. Selon le Règlement sur les matières dangereuses, une matière est considérée comme toxique si la concentration de sulfure d'hydrogène excède 500 mg/kg.

Cette méthode est tirée du document intitulé *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode sert à déterminer les sulfures totaux dans les liquides et le potentiel de génération du sulfure d'hydrogène dans les solides et les liquides, tels qu'ils sont définis dans le Règlement sur les matières dangereuses (Q-2, r. 32).

Les limites de détection rapportées et les domaines d'application pour les sulfures totaux sont indiqués dans le tableau suivant. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
liquides	0,02 mg/l	0,02 à 1,00 mg/l

Les limites de détection rapportées et les domaines d'application pour les sulfures d'hydrogène sont indiqués dans le tableau suivant. Des concentrations plus élevées peuvent être rapportées en appliquant des dilutions appropriées aux échantillons avant le dosage.

Nature de l'échantillon	Limite de détection rapportée	Domaine d'application
liquides	0,8 mg/kg H ₂ S	0,8 à 26 mg/kg H ₂ S
solides	0,8 mg/kg H ₂ S	0,8 à 26 mg/kg H ₂ S

2. PRINCIPE ET THÉORIE

La méthode consiste à faire réagir les sulfures avec le chlorure ferrique et l'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine pour former du bleu de méthylène. Un tampon basique est ajouté pour éliminer la couleur due à l'ion ferrique. Pour les échantillons qui contiennent beaucoup de matières en suspension ou qui sont fortement colorés avant l'ajout de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine, une distillation préalable est faite en milieu acide. L'absorbance à 664 nm du complexe bleu ainsi formé est proportionnelle à la concentration des sulfures présents dans le barboteur.

3. INTERFÉRENCE

La couleur ou la turbidité de l'échantillon peut interférer lors du dosage colorimétrique. Une distillation de l'échantillon peut alors s'avérer nécessaire.

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

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

Prélever un échantillon représentatif dans un contenant de plastique ou de verre exempt de contaminants.

Pour la détermination des sulfures totaux dans les eaux, ajouter 2 ml d'acétate de zinc 2 N par litre d'échantillon et du NaOH jusqu'à pH > 9. Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 28 jours. Le délai de conservation entre la distillation et l'analyse ne doit pas excéder 7 jours.

Pour la détermination du potentiel de génération du sulfure d'hydrogène, aucun agent de conservation n'est requis. Conserver l'échantillon à environ 4 °C. Le délai de conservation entre le prélèvement et l'analyse ne doit pas excéder 6 mois.

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Spectrophotomètre
- 5.2. Tubes 16 mm × 125 mm
- 5.3. Système de distillation (voir figure 1) ou système de microdistillation
- 5.4. Balance dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.5. Étuve à une température de 104 °C ± 1 °C

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS. L'eau utilisée pour la préparation des réactifs et des solutions étalons est de l'eau distillée ou déminéralisée.

À moins d'indications contraires, les solutions préparées peuvent se conserver indéfiniment à la température ambiante. Cependant, elles doivent être refaites si un changement de couleur est noté ou s'il y a formation de précipité.

- 6.1. Azote de qualité haute pureté, N_2 (CAS n° 7727-37-9)
- 6.2. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)
- 6.3. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)
- 6.4. Acide salicylique (CAS n° 69-72-7)
- 6.5. Hydroxyde de sodium, NaOH (CAS n° 1310-73-2)
- 6.6. Acétate de zinc, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2 H_2O$ (CAS n° 5970-45-6)
- 6.7. Chlorure de potassium, KCl (pour potentiel de génération du sulfure d'hydrogène seulement) (CAS n° 7447-40-7)
- 6.8. Chlorure de cadmium, $CdCl_2$ (CAS n° 10108-64-2)
- 6.9. Chlorure ferrique, $FeCl_3 \cdot 6 H_2O$ (CAS n° 10025-77-1)
- 6.10. Phosphate d'ammonium dibasique, $(NH_4)_2 HPO_4$ (CAS n° 7783-28-0)
- 6.11. Oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine (CAS n° 24631-29-6)
- 6.12. Iodure de potassium, KI (CAS n° 7681-11-0)
- 6.13. Iode, I_2 (CAS n° 7553-56-2)
- 6.14. Bichromate de potassium, $K_2Cr_2O_7$ (CAS n° 7778-50-9)
- 6.15. Sulfure de sodium, **conserver au réfrigérateur au maximum 4 ans**, $Na_2S \cdot 9 H_2O$ (CAS n° 1313-84-4)
- 6.16. Thiosulfate de sodium, $Na_2S_2O_3 \cdot 5 H_2O$ (CAS n° 10102-17-7)
- 6.17. Amidon soluble (CAS n° 9005-84-9)
- 6.18. Solution d'acide chlorhydrique 2 M (pour potentiel de génération du sulfure d'hydrogène seulement)

Diluer 165 ml de HCl concentré (cf. 6.2) dans environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.19. Solution d'acide sulfurique 50 % (V/V)

Diluer 125 ml de H_2SO_4 (cf. 6.3) dans environ 100 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 250 ml avec de l'eau.

6.20. Solution d'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine 27 % (P/V)

Diluer 12,5 ml de H_2SO_4 (cf. 6.3) dans 5 ml d'eau et laisser refroidir. Ajouter 6,75 g d'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine (cf. 6.11), le dissoudre et compléter à 25 ml avec de l'eau. Une solution turbide doit être rejetée.

Cette solution se conserve dans une bouteille de verre opaque à environ 4 °C.

6.21. Solution d'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine diluée

Diluer 5 ml de la solution d'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine 27 % (p/v) (cf. 6.20) dans environ 160 ml de la solution de H_2SO_4 50 % (V/V) (cf. 6.19), laisser refroidir et compléter à 200 ml avec la solution de H_2SO_4 50 % (V/V) (cf. 6.19).

Cette solution se conserve dans une bouteille de verre opaque à environ 4 °C.

6.22. Solution de chlorure ferrique

Peser précisément environ 100 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.9) et dissoudre dans 40 ml d'eau. Filtrer si nécessaire.

6.23. Solution de phosphate d'ammonium dibasique

Peser précisément environ 400 g de $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (cf. 6.10) dans 800 ml d'eau.

Cette solution se conserve à environ 4 °C.

6.24. Solution d'hydroxyde de sodium 0,05 N

Peser précisément environ 2 g de NaOH (cf. 6.5) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Laisser refroidir et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 mois.

6.25. Solution d'acétate de zinc 2 N

Peser précisément environ 220 g de $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (cf. 6.6) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.26. Solution de chlorure de potassium 2 M (pour potentiel de génération du sulfure d'hydrogène seulement)

Peser précisément environ 150 g de KCl (cf. 6.7) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.27. Solution tampon à pH 2,0 (pour potentiel de génération du sulfure d'hydrogène seulement)

Ajouter 25 ml de la solution de KCl 2 M (cf. 6.26) et 6,5 ml de la solution de HCl 2 M (cf. 6.18) à environ 800 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Ajuster le pH à 2,0 si nécessaire avec la solution de NaOH 0,05 N (cf. 6.24) ou la solution de HCl 2 M (cf. 6.18).

Cette solution se conserve 6 mois.

- 6.28. Solution de captage pour la microdistillation

Peser précisément environ 2 g de NaOH (cf. 6.5) et dissoudre dans 180 ml d'eau. Verser dans une fiole jaugée de 200 ml, ajouter 0,5 ml d'une solution d'acétate de zinc 2 N (cf. 6.25) et compléter au trait de jauge avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 mois.

- 6.29. Solution de chlorure de cadmium 10 % (P/V)

Peser précisément environ 100 g de CdCl₂ (cf. 6.8) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

- 6.30. Solution de thiosulfate de sodium d'environ 0,025 N

Peser précisément environ 6,205 g de Na₂S₂O₃•5 H₂O (cf. 6.16) et dissoudre dans environ 800 ml d'eau. Ajouter 0,4 g de NaOH (cf. 6.5) et compléter à 1 000 ml avec de l'eau. Étalonner cette solution selon la procédure décrite à la section 7.1.

Cette solution se conserve 5 jours.

- 6.31. Solution d'iode d'environ 0,025 N

Peser précisément environ entre 10 et 12,5 g de KI (cf. 6.12) et dissoudre dans environ 400 ml d'eau. Ajouter 1,6 g d'iode (cf. 6.13) et dissoudre. Lorsque l'iode est complètement dissous, compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 5 jours.

- 6.32. Solution de bichromate de potassium 0,025 N

Peser précisément environ 0,613 g de K₂Cr₂O₇, (cf. 6.14) préalablement séché à 105 °C pendant 2 heures, et dissoudre dans environ 400 ml d'eau. Compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution se conserve 5 jours.

6.33. Solution d'amidon

Peser précisément environ 2,0 g d'amidon soluble (cf. 6.17) et 0,2 g d'acide salicylique (cf. 6.4) et dissoudre dans 100 ml d'eau chaude.

Cette solution se conserve 5 jours.

6.34. Solution mère de sulfures d'environ 1 000 mg/l S²⁻

Le sulfure de sodium étant très hygroscopique, le pot doit être conservé en tout temps au réfrigérateur. Le pot doit être remplacé au plus tard 4 ans après son ouverture. Lors de la préparation de la solution de 1 000 mg/l, les cristaux de sulfure de sodium sont placés sur un papier absorbant et le surplus d'eau épongé. Par la suite, dissoudre environ 3,75 g de cristaux de Na₂S·9 H₂O (cf. 6.15) dans environ 400 ml d'eau et compléter à 500 ml avec de l'eau.

Cette solution ne se conserve qu'une journée.

6.35. Solution intermédiaire de sulfures d'environ 20 mg/l S²⁻

Dans une fiole jaugée de 500 ml, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution de sulfures d'environ 1 000 mg/l S²⁻ (cf. 6.34) et compléter à 500 ml avec de l'eau. Étalonner cette solution selon la procédure décrite à la section 7.2 lors de la première utilisation d'un pot.

Cette solution ne se conserve qu'une journée.

6.36. Solutions étalons de sulfures

Préparer une série de solutions étalons entre 0 et 1 mg/l S²⁻ pour faire la courbe d'étalonnage. Un exemple pour la préparation est le suivant :

Dans une série de fioles jaugées de 200 ml, ajouter 0,5 ml de la solution d'acétate de zinc 2 N (cf. 6.25) et introduire à l'aide de pipettes 0, 1, 3, 5, 7 et 10 ml de la solution étalon de sulfures de 20 mg/l S²⁻ (cf. 6.35). Compléter au trait de jauge avec la solution d'hydroxyde de sodium 0,05 N (cf. 6.24). Faire un témoin avec l'acétate de zinc et l'hydroxyde de sodium.

Ces solutions se conservent 1 mois à 4 °C.

Concentration solution étalon (mg/l)	Volume de la solution de 20 mg/l de S ²⁻ (ml)	Volume de la solution d'acétate de zinc 2 N (ml)	Volume final (ml)
Témoin	0	0,5	200
0,1	1	0,5	200
0,3	3	0,5	200
0,5	5	0,5	200
0,7	7	0,5	200
1,0	10	0,5	200

NOTE – Le témoin est utilisé pour faire le 100 % de transmittance au spectrophotomètre.

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 ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE THIOSULFATE DE SODIUM

Dans un erlenmeyer de 250 ml, pipetter 25,0 ml de la solution de $K_2Cr_2O_7$ 0,025 N (cf. 6.32). Ajouter 25 ml d'eau, 1 g de KI (cf. 6.12) et 1 ml de HCl (cf. 6.2) et titrer avec la solution de thiosulfate de sodium d'environ 0,025 N (cf. 6.30). Lorsque la solution commence à pâlir (devient jaunâtre), ajouter 1 ml de la solution d'amidon (cf. 6.33) et continuer le titrage jusqu'à décoloration complète (de marine à incolore). Faire en duplicata.

Calcul de la normalité de la solution de thiosulfate de sodium :

$$C = \frac{A \times B}{D}$$

où

- C : normalité de la solution de $Na_2S_2O_3$ utilisée (N);
- A : normalité de la solution de $K_2Cr_2O_7$ utilisée (N);
- B : volume de la solution de $K_2Cr_2O_7$ utilisée (ml);
- D : volume de la solution de $Na_2S_2O_3$ utilisée (ml).

7.2 ÉTALONNAGE DE LA SOLUTION DE SULFURES

Note – L'étalonnage de la solution de sulfures se fait uniquement lors de la première utilisation d'un pot de sulfure de sodium.

NOTE – Préparer un échantillon à la fois pour l'étalonnage pour éviter la perte de sulfures.

Dans un erlenmeyer de 250 ml, verser 100 ml de la solution étalon de sulfures d'environ 20 mg/l S^{2-} (cf. 6.35). En plaçant le bout de la pipette sous la surface du liquide, ajouter 20 ml de la solution d'iode 0,025 N (cf. 6.31) et 4 gouttes de HCl (cf. 6.2). Titrer avec la solution de $Na_2S_2O_3$ (cf. 6.30), étalonnée à la section 7.1. Lorsque la solution commence à pâlir (devient jaunâtre), ajouter 1 ml de la solution d'amidon (cf. 6.33) et continuer le titrage rapidement et sans arrêt jusqu'à la première décoloration complète (de marine à incolore). Faire en duplicata.

NOTE – Une solution témoin constituée de 100 ml d'eau, 20 ml de la solution d'iode 0,025 N et 4 gouttes de HCl est titrée avec la solution de thiosulfate de sodium. Faire en duplicata.

Calcul de la concentration exacte de la solution de sulfures :

$$C = \frac{[(A - B) \times D]}{E} \times 16\,000$$

où

- C : concentration exacte de la solution étalon de sulfures (mg/l S²⁻);
- A : volume de la solution de Na₂S₂O₃ utilisée lors du titrage de la solution témoin (ml);
- B : volume de la solution de Na₂S₂O₃ utilisée lors du titrage de l'échantillon (ml);
- D : normalité de la solution de Na₂S₂O₃ utilisée (N);
- E : volume de la solution de sulfures utilisé (ml).

Pour la détermination de la concentration des sulfures dans les échantillons, déterminer le facteur de correction entre la concentration réelle et le 20 mg/l attendu en appliquant l'équation suivante :

Détermination du facteur de correction :

$$FC = \frac{C}{20}$$

où

- FC : facteur de correction pour la concentration des solutions étalons;
- C : concentration exacte de la solution étalon de 20 mg/l S²⁻;
- 20 : concentration visée de la solution étalon.

Si le facteur de correction est inférieur à 0,95, celui-ci doit être utilisé dans les calculs subséquents, sinon FC est considéré comme ayant une valeur de 1.

7.3 PRÉPARATION DE L'ÉCHANTILLON

Les échantillons liquides sont homogénéisés par agitation manuelle. Pour la détermination des sulfures totaux, les échantillons sont dosés comme indiqué à la section 7.4. Si l'échantillon est trop coloré ou turbide, distiller l'échantillon comme indiqué à la section 7.3.2 ou faire un blanc d'échantillon. Pour la détermination du sulfure d'hydrogène, distiller l'échantillon comme indiqué à la section 7.3.1.

Les échantillons solides sont homogénéisés par agitation avec une spatule. L'analyse est faite sur l'échantillon tel qu'il est reçu. Pour le sulfure d'hydrogène, le résultat est rapporté sur l'échantillon tel qu'il est reçu.

7.3.1 Détermination du sulfure d'hydrogène

Assembler le système à distillation comme à la figure 1.

NOTE – Lors de la distillation d'un échantillon, si le distillat donne une concentration de sulfures supérieure à 20 mg/l, vérifier la concentration obtenue pour l'échantillon suivant distillé dans le même montage. Si la concentration de sulfures du distillat est supérieure à la limite de détection, refaire la distillation pour s'assurer que ce n'est pas une contamination de l'échantillon précédent.

- Verser 70 ml de la solution de NaOH 0,05 N (cf. 6.24) dans le barboteur.
- Verser 4,0 g d'échantillon dans le ballon à distillation.

NOTE – Le poids de 4,0 g d'échantillon est obligatoire pour cette méthode.

- Ouvrir la bonbonne d'azote.
- Ajouter lentement 200 ml de la solution tampon pH 2,0 (cf. 6.27) dans le ballon par le tube d'admission. Placer le tube d'azote dans le tube d'admission en s'assurant que l'extrémité du tube plonge dans le liquide.
- Ajuster le débit d'azote de façon à obtenir au minimum 1 bulle par seconde dans le ballon, ou une montée du niveau de liquide de 1 cm dans le barboteur.
- Démarrer le chauffage des ballons.
- Chauffer à reflux pendant une heure.
- Le nombre de gouttes tombant dans le ballon devrait être de 15 à 60 par minute.
- Arrêter le chauffage.
- Lorsque le reflux cesse, soulever le tube d'azote pour éviter le retour du contenu du barboteur dans le ballon.
- Transférer le contenu du barboteur dans une fiole jaugée ou un cylindre de 100 ml et compléter au trait de jauge avec la solution de NaOH 0,05 N (cf. 6.24). Diviser le contenu de la fiole jaugée ou du cylindre en deux portions de 50 ml. Dans une des portions, ajouter 0,5 ml de la solution d'acétate de zinc 2 N (cf. 6.25) pour le dosage du potentiel de génération du sulfure d'hydrogène. Le volume final est donc de 50,5 ml.

NOTE – Il est possible d'ajouter à la seconde portion 0,5 ml de la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) (cf. 6.29) pour la détermination du potentiel de génération du cyanure d'hydrogène. Si la solution devient jaune, ajouter la solution de CdCl₂ 10 % (P/V) (cf. 6.29) millilitre par millilitre pour précipiter les sulfures. Ne pas ajouter plus de 5 ml de la solution de chlorure de cadmium. Noter le volume final obtenu après l'ajout du CdCl₂. Filtrer ou laisser décanter et mesurer le potentiel de génération du cyanure d'hydrogène selon les instructions de la méthode.

- Rincer le réfrigérant et laver le reste du système de distillation à l'eau du robinet et à l'eau distillée ou déminéralisée. Fermer la bonbonne d'azote.
- Conserver à 4 °C. Doser le sulfure d'hydrogène dans les 7 jours qui suivent.

7.3.2 Détermination des sulfures totaux

NOTE – Un témoin est fait en utilisant de l'eau et en suivant toutes les étapes de la distillation.

- Préchauffer le bloc à 135 °C (environ 40 minutes).
- Placer les tubes capteurs, membrane vers le bas, sur le support.
- Ajouter 2,0 ml de la solution de captage pour la microdistillation (cf. 6.28) dans chaque tube.
- Fermer l'embout supérieur du tube à l'aide d'une rondelle cirée et d'un bouchon.
- Placer les tubes pour les échantillons sur le support.
- Pipetter 5,5 ml d'échantillon, préalablement homogénéisé par agitation, dans chaque tube.

NOTE – Ajouter l'acide dans un tube à la fois et fermer rapidement.

- Ajouter 1 ml de la solution d'acide sulfurique 50 % (cf. 6.19) dans chaque tube d'échantillon, placer le tube capteur sur le tube pour échantillon et pousser avec la presse sur le tube capteur jusqu'à ce que le tube d'échantillon soit parfaitement enfoncé dans le tube capteur.
- Une fois tous les ensembles de tubes préparés, les placer rapidement sur le bloc chauffant.
- Chauffer 30 minutes à reflux.
- Lorsque terminé, séparer les 2 tubes très rapidement. Jeter la partie qui contenait l'échantillon et inverser la partie contenant la solution de NaOH.

NOTE – Utiliser des gants car les tubes sont chauds.

- Laisser refroidir les tubes capteurs pendant 10 minutes.
- Doser les échantillons dans les 24 heures suivant la distillation. Si l'échantillon est dosé immédiatement, procéder aux étapes suivantes; sinon, arrêter ici et conserver les tubes à 4 °C jusqu'au moment du dosage.
- Inverser et rincer avec de l'eau les parois du tube de façon à homogénéiser le distillat en utilisant un mouvement de rotation.

- Une fois le tube inversé, briser le tube capteur par le milieu. Rincer la portion supérieure (portion qui comprend la membrane) avec de l'eau et ajouter au distillat. Jeter la portion supérieure.
- Dans la portion inférieure du tube (celle fermée par la rondelle cirée et le bouchon), ajouter de l'eau jusqu'à la marque de 10 ml. La concentration du NaOH devient 0,05 N.
- Mélanger l'échantillon.

7.4 DOSAGE

- Effectuer la mise sous tension du spectrophotomètre.
- Ajuster la longueur d'onde du spectrophotomètre à 664 nm.

NOTE – La courbe d'étalonnage doit être refaite tous les 12 mois.

- Faire une solution témoin avec la solution de NaOH 0,05 N (*cf.* 6.24).
- Agiter le tube pour remettre en suspension les sulfures, et introduire 7,5 ml d'échantillon dans un tube de 20 ml. Ajouter 0,5 ml de la solution d'oxalate de N,N-diméthyle-p-phénylènediamine diluée (*cf.* 6.21) et 3 gouttes de la solution de FeCl₃ (*cf.* 6.22), puis mélanger immédiatement par inversion deux fois avec douceur. L'inversion se fait en utilisant un gant et en obstruant l'orifice du tube avec un doigt.
- Attendre de 3 à 5 minutes, ajouter 1,6 ml de la solution de phosphate d'ammonium (*cf.* 6.23), agiter doucement de 2 à 3 fois et attendre 5 minutes (maximum 15 minutes).
- S'il y a formation d'un précipité, ajouter quelques gouttes de la solution de H₂SO₄ 50 % (V/V) (*cf.* 6.19).
- Ajuster le 100 % de transmittance avec la solution témoin (solution de NaOH 0,05 N plus les réactifs). Prendre les lectures de transmittance des échantillons.

NOTE – Si l'échantillon n'a pas été distillé et est coloré ou turbide, faire un blanc d'échantillon en remplaçant le N,N-diméthyle-p-phénylènediamine par la solution d'acide sulfurique 50 % (*cf.* 6.19) et suivre la même procédure. Le 100 % de transmittance est ajusté avec la solution contenant le NaOH, le chlorure ferrique et l'acide sulfurique.

7.5 PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Aucun soin autre que le lavage et le séchage de la verrerie n'est nécessaire pour la détermination des sulfures.

8. CALCULS ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Tracer une courbe d'étalonnage (courbe quadratique) à partir des mesures de transmittance et des concentrations des solutions étalons. Déterminer la teneur en sulfures des échantillons à l'aide de cette courbe.

Potentiel de génération du sulfure d'hydrogène

Le potentiel de génération du sulfure d'hydrogène pour les échantillons est déterminé comme suit :

$$C = \frac{A \times F \times FC \times B}{D} \times 1,06$$

où

- C : potentiel de génération du sulfure d'hydrogène (mg/kg H₂S);
- A : concentration de sulfures dans la solution dosée (mg/l S²⁻);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : poids d'échantillon utilisé (g);
- FC : facteur de correction pour la concentration des sulfures tel qu'il est déterminé à la section 7.2;
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire;
- 1,06 : rapport stœchiométrique du H₂S/S.

Note – Pour le potentiel de génération du sulfure d'hydrogène, les résultats sont rapportés sur base humide (échantillon tel qu'il est reçu).

Sulfures totaux pour les liquides

Pour les liquides, les résultats des sulfures totaux sont exprimés en mg/l dans l'échantillon selon l'équation suivante :

$$C = \frac{(A - T) \times F \times FC \times B}{D}$$

où

- C : concentration de sulfures dans l'échantillon (mg/l S²⁻);
- A : concentration de sulfures dans la solution dosée (mg/l S²⁻);
- T : concentration de sulfures dans le blanc d'échantillon si l'échantillon n'a pas été distillé (mg/l S²⁻);
- B : volume final de la solution dosée (ml);
- D : volume d'échantillon utilisé (ml);
- F : facteur de dilution de la solution dosée, si nécessaire;
- FC : facteur de correction pour la concentration des sulfures tel qu'il est déterminé à la section 7.2.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis dans le document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit :

- La courbe d'étalonnage est considérée comme acceptable si le facteur de corrélation est supérieur à 0,995.
- L'échantillon témoin distillé ne doit pas avoir une concentration supérieure à la solution étalon ayant la concentration la plus faible.
- Pour les liquides, les résultats obtenus pour l'analyse de duplicatas ou de répliqués ne doivent pas différer de plus de 20 % entre eux lorsqu'ils sont supérieurs à au moins dix fois la limite de quantification. Pour les autres matrices, les duplicatas et les répliqués ne doivent pas différer de plus de 30 % si la concentration est supérieure à 10 fois la limite de quantification.
- En ce qui concerne les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les résultats doivent se situer dans l'intervalle défini par le responsable désigné.
- Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement 80 % et 120 % pour les liquides et 70 % et 130 % pour les solides.
- Les résultats des étalons de vérification ne doivent pas varier de plus de 15 %.

10. BIBLIOGRAPHIE

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION, AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION AND WATER POLLUTION CONTROL FEDERATION. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 22nd Edition, 2012.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

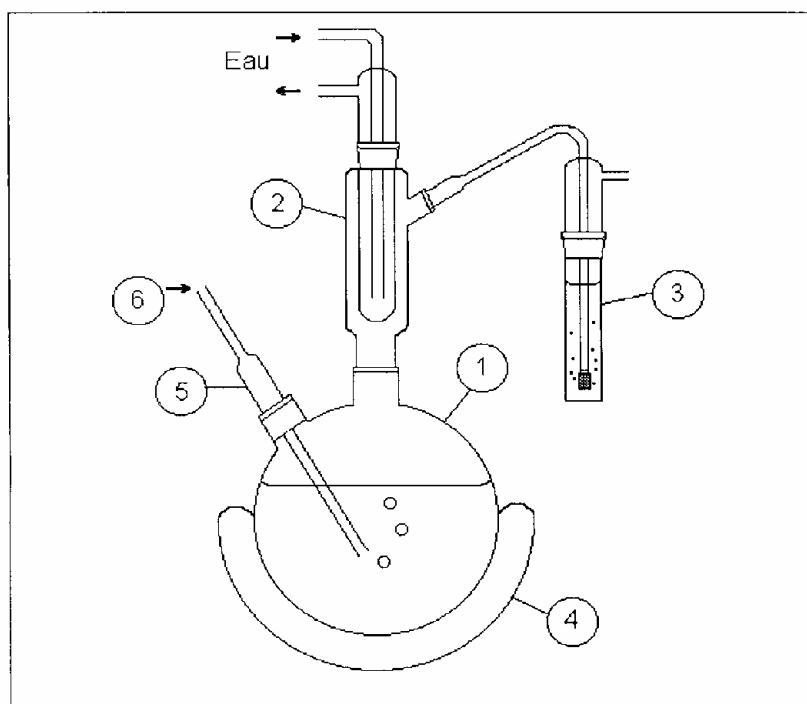


Figure 1 - Schéma du montage pour la distillation des sulfures

(1) Ballon de distillation (1 000 ml); (2) Réfrigérant Friedrichs; (3) Barboteur;
(4) Mante chauffante; (5) Tube d'admission; (6) Azote.

Protocole d'analyse des isotopes stables de l'eau (Université d'Ottawa)

Methodology

0.2mL of water (0.6mL for saline) is pipetted into an Exetainer. The same 0.2mL of water can be used to determine both O and D. If the samples are suspected of contamination by dissolved H₂S then copper metal chips are added, for organics contamination activated carbon is added a few days before the analysis.

Oxygen of water: samples and internal standards are flushed with a gas mixture of 2% CO₂ in helium off-line. Exetainers are left to equilibrate at either 25.0°C or simply room temperature for 18 hours minimum; 5 days or longer for saline samples.

Deuterium of water: samples and internal standards have Hokko beads added to the Exetainer vials before being flushed with a gas mixture of 2% H₂ in helium off-line. Exetainers are left to equilibrate at 25.0°C for 1.5 hours minimum; 24 hours for saline samples.

Accuracy and precision

Our internal standards are (¹⁸/¹⁶O, Deuterium respectively): W-7 (-25,55, -198,5); W-9 (-5,06, 11,27); W-10 (-11,84, -85,88). They cover the natural range (and some...). The data is reported in Delta notation d, the units are per mil (‰) and defined as $d = ((R_x - R_{std}) / R_{std}) * 1000$ where R is the ratio of the abundance of the heavy to the light isotope, x denotes sample and std is an abbreviation for standard. All δ¹⁸O and δD is reported as ‰ vs. VSMOW and normalized to internal standards calibrated to International standards VSMOW (0,0), GISP(-24,8, -189,5) and SLAP (-55.5, -428.0).

Precision is evaluated by including in every sequence a water excluded from the calibration described above. The values of this water, W-20, are used for long term monitoring and statistical purposes. W-20 is reported to the user as averaged measured values, n and the standard deviation of the sequence. Typically a sequence holds 62 samples, 4 sets of internal standards (W-7,9,10) and 4 blind standards (W-20) and the standard deviation of W-20 is less than 0.15 for oxygen and 2.0 for Deuterium.

Protocole d'analyse des isotopes du methane (Université d'Ottawa)

Calibration & normalisation created by on-line combustion at 1020°C of 2 international standards (NGS1 8559 & NGS2 8560) , the methane was isolated by GC method using a porabond Q column (50m long, film thickness 10um, flow 2 ml/min at 35C) on a HP 7890A gas chromatograph interfaced to a Delta V Thermo IRMS. A similar approach was used for Deuterium, decomposition at 1420°C.

Reference: Finnigan-Mat Application flash report 14, 1995.

Protocole d'analyse des COV (Commission géologique du Canada)

The concentrations of volatile organic compounds (VOCs) were determined following US Environmental Protection Agency (EPA) Method 8260. VOC standards (Chromatographic Specialties) conforming to EPA Method 502.2 were used for quantification. Diluted VOC standard solutions were prepared in 500 mL glass jars containing ultrapure water and 50 mL headspace. A 5 g aliquot of pre-combusted (400°C for 4 hr) NaCl₂ was added to each jar, which was then crimp-sealed with PTFE-lined aluminum caps and heated in a water bath at 50°C for 1 hr. A 1 mL aliquot of the headspace was collected and manually injected into the GC. Water samples for VOC analysis were prepared in the same manner as diluted standards. VOCs in the Haldimand oil sample were characterized by injecting 100 mg of the oil into a 500 mL jar containing ultrapure water and analyzing the headspace in the same manner as water samples and standards.

VOCs were analyzed using an Agilent gas chromatograph mass spectrometer (GC-MS) system (MSD 5975C and GC 7890A) equipped with a 60 m × 0.32 mm DB 624 column (0.32 µm film thickness). Samples were injected in splitless mode with the injector at 30°C. The following GC oven temperature program was used: 35°C (4 min), 4°C/min to 200°C (10 min), with a column flow (He) of 1.5 mL/min. The MS was operated in full scan mode.

Determination of dissolved gas in water samples using a purge & trap concentrator and GC/FID

The method used to analyse concentrations of dissolved C1-C3 hydrocarbon gases was adapted from Pennsylvania Department of Environmental Protection method (PDEP PA-DEP 3686 (PA-DEP, 2012) and US Environmental Protection Agency (EPA) method RSK 175 (Kampbell and Vandegrift, 1998) and similar to that reported by Teledyne Tekmar (Tekmarr, 2012). The method uses a fully automatic AQUATek 100 Autosampler (Teledyne Tekmar) and Stratum PTC (Teledyne Tekmar) Purge and Trap Concentrator (PTC) system interfaced with an Agilent 7890 gas chromatograph equipped with a flame ionisation detector (GC-FID).

Dissolved gases were purged from the samples by bubbling helium (He) through a 5 mL aliquot of water extracted from a 40 mL glass vial capped with a PTFE-lined silicon rubber septum and sealed without any headspace. The samples had been acidified to pH < 2 to inhibit microbial activity prior to analysis. The purge sample components were trapped on a sorbent bed (#12 LHG trap, Teledyne Tekmar) that was subsequently heated and back-flushed to transfer the trapped components into the GC-FID. Instrument conditions and parameters are listed in Tables 1 and 2.

To prepare standards, a 500 mL glass bottle filled with de-ionized water was placed in an ice water bath and bubbled with a reference gas for a period of 2 h to yield a saturated solution. Four different saturated solutions were made (i.e., one for each of methane, ethane, ethene and propane). Calibration standards were made from serial dilutions of these stock standards in 40 mL flasks filled to volume (i.e., no headspace) with chilled de-ionized water and sealed with a PTFE-lined silicon rubber septum.

Linear calibration curves ($r^2 \geq 0.9995$) for each component in water were prepared by dilution of saturated aqueous solutions of each gas. Three or four series of calibration standards in the range of several parts per billion (ppb, or $\mu\text{g/L}$) to tens of parts per million (ppm, or mg/L) were made to ensure an accurate quantification over a wide range of concentrations. Method detection limits (MDL) were established for all four gases by analyzing three replicates having concentrations near the lower limits of the calibration ranges. Calibration data and MDL are listed in Table 3.

Ethene was not detected in any of the samples. Propane was only detected in trace amounts in a small number of samples. A minor amount of carryover was found for standards and samples containing high levels of methane; thus, a blank was inserted between all samples analysed and between highly concentrated calibration standard solutions.

Table 1

<i>Stratum PTC and Aquatek 100</i>			
<i>Variable</i>	<i>Value</i>	<i>Variable</i>	<i>Value</i>
Pressure time	0.35 min	Purge time	1.5 min
Sample Transfer time	0.35 min	Purge Temp	20° C
Rinse Loop Time	0.30 min	Purge Flow	20 ml / min
Sweep Needle Time	0.30 min	Dry Purge Time	1 min
Bake Rinse	On	Dry Purge Tem	20° C
Bake Rinse Cycle	1	Dry Purge Flow	100 ml / min
Pre-sweep Time	0.35 min	GC Start	Start of Desorb
Water Temp	0.25 min	Desorb Preheat Temp	95° C
Transfer Line Temp	90° C	Desorb Drain	On
Sample Mount Temp	80° C	Desorb Time	2 min
Purge Ready Temp	60° C	Desorb Temp	100° C
Condenser ready temp	35° C	Desorb Flow	300 ml / min
Condenser Purge temp	40° C	Bake Time	15 min
Standby Flow	20° C	Bake Temp	100
Pre-Purge Time	0.5 min	Bake Flow	400 ml / min
Pre-Purge Flow	20 ml/min	Condenser Bake Temp	200° C

Table 2

<i>GC Parameters</i>		<i>FID Parameters</i>	
Column	30 m x 0.53 i.d Alumina column (Agilent)	Temperature	250° C
GC oven Program	70° C for 3 min, 30° C /min to 200° C for 3 min.	Hydrogen	35 ml / min
Inlet	250° C	Air	400 ml / min
Gas	He with 6.5 ml / min flow	Make up Flow	25 ml / min
Split ration	10 : 1	Makeup Gas	He

Table 3

<i>Compound</i>	<i>Calibration range</i>	<i>Linearity (r²)</i>	<i>Method detection limit (MDL)</i>
Methane	13 ppb – 23 ppm	0.9995	6.3 ppb
Ethene	80 ppb – 70 ppm	0.9988	3.3 ppb
Ethane	30 ppb – 14 ppm	0.9999	1.9 ppb
Propane*	0.04 ppb – 17 ppm	Set at zero	0.01 ppb

*We found our method extremely sensitive for the analysis of propane

References

- Kampbell, D.H., Vandegrift, S.A., 1998. Analysis of Dissolved Methane, Ethane, and Ethylene in Ground Water by a Standard Gas Chromatographic Technique. *Journal of Chromatographic Science* 36, 253-256.
- PA-DEP, 2012. PA-DEP 3686, Rev. 1, Light Hydrocarbons in Aqueous Samples via Headspace and Gas Chromatography with Flame Ionization Detection (GC/FID). P.D.o.E. Protection. http://files.dep.state.pa.us/AboutDEP/Labs/LabsPortalFiles/PA-DEP_3686_Rev_1.pdf.
- Tekmarr, T., 2012. An Alternative Method to RSK 175 using a Purge and Trap Concentrator and GC/FID: Application Note2012. An Alternative Method to RSK 175 using a Purge and Trap Concentrator and GC/FID: Application Note. http://www.teledynetekmar.com/resources/documents/VOC/Stratum/Purge_and_Trapp_RSK175_Fracki ng.asp.

Protocole d'analyse des HAP (Commission géologique du Canada)

The 16 EPA priority PAHs in addition to retene, perylene and coronene were determined from standard solutions (Ultra Scientific). To prepare aqueous PAH standards, small amounts of PAH standards were injected into a 500 mL glass bottle filled with ultrapure water no headspace. The bottles were then mixed rigorously in an ultrasonic bath for 5 min, divided into 2 x 250 mL aliquots, and extracted by liquid-liquid extraction in a separatory funnel using dichloromethane (6 x 50 mL). The 6 dichloromethane extracts were mixed and evaporated to near dryness and then analyzed in 200 µL of toluene. Aqueous standards containing 9,10-dihydrophenanthrene and m-terphenyl prepared in 500 mL ultrapure water were used to determine PAH recovery. For the analysis of PAHs in the Haldimand oil sample, fractionation and purification procedure was followed as outlined in Section 4.1. Due to analytical difficulties, concentrations of PAHs were not analyzed in the seep samples.

Concentrations of PAHs were determined from the total organics extracts described in Section 4 by GC-MS using a 30 m x 0.25 mm i.d. DB-5 capillary column (0.25 µm film thickness). Samples were injected in splitless mode with the injector at 280°C. The following GC oven temperature program was used: 70°C (2 min), 8°C/min to 200°C (10 min), 10°C/min to 310°C (5 min), with a column flow (He) of 1.1 mL/min. The MS was operated in selected ion monitoring mode (SIM) to target the principal ions formed by unsubstituted PAHs.

Protocole d'analyse des particules organiques et composés organiques dissous (Delta-Lab, CGC, Québec)

The total dissolved and particulate phase organics in water samples (divided into 2 x 250 mL aliquots) were extracted by liquid-liquid extraction in a separatory funnel using dichloromethane (6 x 50 mL). After vigorous mixing the organic phase was recovered, evaporated to dryness, and then weighed to determine concentration. The total organic fraction in a 500 mg aliquot of the Haldimand oil sample was characterized following removal of volatiles lighter than hexane. The extract was separated into fractions by column chromatography using 10 g of pre-combusted (400°C for 4 hr) SiO₂ and Al₂O₃ (2 to 1 weight ratio). The following fractions were obtained: F1 (hexane), F2 (dichloromethane), and F3 (10% methanol in dichloromethane). Fraction F2 was further purified using 10 g SiO₂ into the following subfractions: F2-1 (hexane), F2-2 (dichloromethane), and F2-3 (10% methanol in dichloromethane). Fraction F1 was used for *n*-alkane analysis and fraction F2-2 for PAH analysis (see Section 5). The concentrations of straight-chain alkanes (i.e., normal or *n*-alkanes) in total organics from oil or water samples were determined by GC-MS using a 30 m × 0.25 mm i.d. DB-5 capillary column (0.25 μm film thickness). Samples were injected in splitless mode with the injector at 280°C. The following GC oven temperature program was used: 70°C (2 min), 8°C/min to 200°C (10 min), 10°C/min to 300°C (5 min), with a column flow (He) of 1.1 mL/min. The MS was operated in full scan mode. Standard solutions were prepared from C24 and C28 *n*-alkanes (Sigma-Aldrich) in toluene.

Protocole d'analyse des acides organiques extractibles à l'acide (Delta-Lab, CGC, Québec)

The acid extractable organics (AEOs) in water, seep and oil samples were extracted following the method described by Ahad et al. (2012). Briefly, between ~0.5-15 L of water was filtered under vacuum using pre-combusted (450°C for 4 hours) glass fibre filters (~1 µm pore size diameter), acidified to pH 4.5, and extracted using loose Strata-X-A solid phase extraction sorbent (Phenomenex). The AEOs in the seep and Haldimand oil samples were extracted in a soxhlet apparatus using dichloromethane. The extract was then dissolved in 300 mL of cold hexane while stirring. Asphaltene, the hexane insoluble fraction, was filtered off to recover the maltene fraction. The extraction was repeated twice to remove most of the asphaltenes. The maltene fraction was then dissolved in 100 mL hexane and extracted with 4 × 100 mL 1N NaOH in water. The aqueous phase was further extracted with 2 × 100 mL hexane. The hexane fraction was discarded. The aqueous fraction containing AEOs was acidified to pH 2 and extracted with 10% methanol in dichloromethane (5 × 100 mL). The concentrations of AEOs in water, seep and oil samples were determined by weighing the fractions obtained after extraction.

To qualitatively characterize AEO fractions, samples (~ 10 mg) were derivatized to their *t*-butyldimethylsilyl esters at 60°C in a sealed vial for 2 hr using *N*-*tert*-Butyldimethylsilyl-*N*-methyltrifluoroacetamide (MTBSTFA). Five mL of ultrapure water was added to the derivatized solution which was subsequently extracted using dichloromethane (3 × 50 mL). All three extracts were combined and then evaporated to dryness under N₂. The *t*-butyldimethylsilyl esters of AEOs were analyzed by GC-MS using a 30 m × 0.25 mm i.d. DB-5 capillary column (0.25 µm film thickness). Samples were injected in splitless mode with the injector at 290°C. The following GC oven temperature program was used: 40°C (2 min), 30°C/min to 110°C, 10°C/min to 290°C (10 min), with a column flow (He) of 1.0 mL/min. The MS was operated in full scan mode.

References

Ahad, J.M.E., Pakdel, H., Savard, M.M., Simard, M.-C., Smirnoff, A., 2012. Extraction, separation and intramolecular carbon isotope characterization of Athabasca oil sands acids in environmental samples. *Anal. Chem.* 84, 10419–10425.

CFC AND SF₆ ANALYSIS AND GROUNDWATER AGE DETERMINATION

The principle of groundwater dating with CFC and SF₆ is to measure the dissolved concentration in water and calculate a CFC equivalent atmospheric concentration ratio in order to deduce the year of atmospheric equilibrium (e.g. Busenberg and Plummer, 1992; Plummer and Busenberg, 2000). Recharge temperature (for gas solubility calculations) and excess air (for SF₆ and CFC-12 corrections) were estimated along with the Ne, Ar and N₂ measurements (Busenberg and Plummer, 1992; Heaton and Vogel, 1981; Plummer and Busenberg, 2000). Water samples were collected using a specific pump and tubing (Grundfoss MP1® with nylon tubing). Waters for CFC and SF₆ determinations were sampled in stainless-steel ampoules closed with 2-way valves after being rinsed at least 3 times before closure and no contact with air during sampling. Groundwater dating measurements were carried out in the laboratory of Geosciences Rennes using analytical procedures described in previous works (Aquilina et al., 2013; Ayraud et al., 2008; Labasque, 2006). CFC and SF₆ concentrations in water were obtained after water degassing with ultra-pure nitrogen, gas trapping on a HaysepD trap (10cm, 1/8e inch diameter) and by injection of the gas phase into a gas chromatograph equipped with an electron capture detector (GC-ECD with purge). The analytical chromatographic columns and pre-columns were Molecular sieve 5A, 0.53µm diameter and 30 and 2 m long, respectively. Three CFC were measured in this study (CFC-11, CFC-12, and CFC-113) and SF₆. Their analytical uncertainty was about 2%. SF₆ and CFC-12 were corrected from excess air, assuming that the excess air was completely dissolved (Aeschbach-Hertig et al., 1999). The CFC and SF₆ concentrations were then converted into an atmospheric concentration ratio (pptv) using their solubility at the average annual field temperature and an altitude of 90m in our case. A mean actual recharge temperature of 12°C had been measured during previous work in Brittany (Montety (de) et al., 2013) which was confirmed in this study by noble gas measurements. These atmospheric ratios were interpreted in terms of mean apparent age (MAA). The uncertainty for the apparent age estimated in previous investigations (Ayraud et al., 2006) was about 2 years.

NOBLE GASES ANALYSIS

Noble gases such as Ne and Ar provide information on the recharge temperature required to determine the equivalent CFC atmospheric concentration, and on the excess air which is used to correct SF₆ concentrations (Aeschbach-Hertig et al., 1999; Heaton and Vogel, 1981). Noble gases are also very useful to determine recharge behaviour and estimate the order of residence-time of the water. Noble gases were also measured in the Rennes Geosciences laboratory. Samples were collected in 500 ml glass bottles totally immersed in water in a 10 L plastic bucket, refilled continuously with groundwater. The glass bottles were rinsed at least 3 times and then capped with a rubber stopper and metallic ring, always submerged to avoid dissolution of atmospheric gases and degassing. Ne, Ar, N₂, O₂, CO₂, CH₄, and N₂O concentrations were determined by headspace extraction with a He host gas and analysed by gas chromatography with a thermal conductivity detector (GC/TCD). The analytical precision for N₂ and Ar was about 5% and 10% for Ne.

**Programme d'acquisition de connaissances sur les eaux
souterraines du Québec**

**Protocole pour la préparation du
Livrable 22 - Vulnérabilité de l'aquifère de roc
régional**

Par l'Institut national de la recherche scientifique, Centre - Eau Terre Environnement
(INRS-ETE) en collaboration avec la Commission géologique du Canada (CGC)

11 avril 2012

Auteurs

CGC

Christine Rivard

INRS

Marc-André Carrier

René Lefebvre

TABLE DES MATIÈRES

1	INTRODUCTION.....	1
2	PROFONDEUR DE LA NAPPE (D = GROUNDWATER DEPTH; POIDS = 5)	2
2.1	Sources de données	2
2.2	Sélection et validation des données	2
2.3	Traitement des données	2
2.4	Éléments à présenter.....	2
2.5	Format électronique et représentation	3
2.6	Éléments à définir dans la légende.....	3
3	RECHARGE (R=NET RECHARGE; POIDS = 4)	3
3.1	Sources de données	3
3.2	Sélection et validation des données	3
3.3	Traitement des données	4
3.4	Éléments à présenter.....	4
3.5	Format électronique et représentation	4
3.6	Éléments à définir dans la légende.....	4
4	MILIEU AQUIFERE (A=AQUIFER MEDIA; POIDS = 3)	5
4.1	Sources de données	5
4.2	Sélection et validation des données	5
4.3	Traitement des données	5
4.4	Éléments à présenter.....	5
4.5	Format électronique et représentation	5
4.6	Éléments à définir dans la légende.....	6
5	TYPE DE SOL (S= SOIL MEDIA; POIDS = 2)	6
5.1	Sources de données	6
5.2	Sélection et validation des données	6
5.3	Traitement des données	7
5.4	Éléments à présenter.....	7
5.5	Format électronique et représentation	7
5.6	Éléments à définir dans la légende.....	7
6	PENTE (T= TOPOGRAPHY; POIDS = 1)	7
6.1	Sources de données	7
6.2	Sélection et validation des données	7
6.3	Traitement des données	7
6.4	Éléments à présenter.....	8
6.5	Format électronique et représentation	8
6.6	Éléments à définir dans la légende.....	8
7	IMPACT DE LA ZONE VADOSE (I= IMPACT OF VADOSE ZONE MEDIA; POIDS = 5)	8
7.1	Sources de données	9
7.2	Sélection et validation des données	9

7.3	Traitement des données	9
7.4	Éléments à présenter	9
7.5	Format électronique et représentation	9
7.6	Éléments à définir dans la légende	9
8	CONDUCTIVITE HYDRAULIQUE (C=HYDR. CONDUCT. OF AQUIFER; POIDS = 3).....	9
8.1	Sources de données	9
8.2	Sélection et validation des données	10
8.3	Traitement des données	10
8.4	Éléments à présenter	10
8.5	Format électronique et représentation	10
8.6	Éléments à définir dans la légende	10
9	VALIDATION GLOBALE.....	10
10	BIBLIOGRAPHIE	11

LISTE DES FIGURES

Figure 1	: Schématisation de la méthode DRASTIC	1
Figure 2	: Impact de la zone vadose (d'après Blackmore, 2006)	8

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1 : Informations complémentaires

1 INTRODUCTION

DRASTIC est un indice qui a été développé par la U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA) dans les années 1980 pour évaluer la vulnérabilité des aquifères américains. Cette approche utilise 7 paramètres, chaque lettre de DRASTIC correspondant à un paramètre sélectionné par Aller et al. (1987). Ceux-ci sont décrits ci-dessous et illustrés à la figure 1. Chaque paramètre est classé en intervalle (pour les variables quantitatives) ou en types de milieu (pour les variables qualitatives), selon leur potentiel de pollution de la nappe. En d'autres mots, des points (ou cotes) sont attribués, selon un gabarit, en fonction de la valeur d'un paramètre ou des caractéristiques géologiques pour un site donné. Ces intervalles vont généralement de 1 (faible vulnérabilité) à 10 (forte vulnérabilité). Ils sont fournis au tableau 1 en annexe de ce protocole. Aller et al. (1987) ont également attribué des poids à chacun des 7 paramètres (voir figure 1) en fonction de leur importance hydrogéologique présumée pour ce type de processus physique. Le poids accordé varie de 1 à 5.

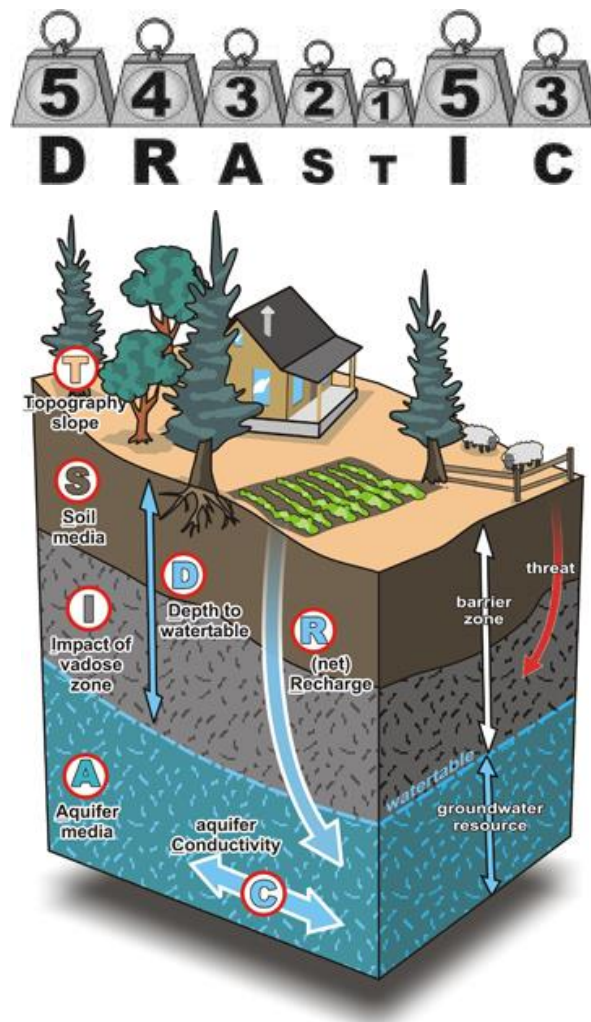


Figure 1 : Schématisation de la méthode DRASTIC

La somme des points (cotes) attribués aux différents paramètres multipliés par leur poids, donne la vulnérabilité :

$$D_R D_w + R_R R_w + A_R A_w + S_R S_w + T_R T_w + I_R I_w + C_R C_w = \text{Vulnérabilité} \quad (\text{équ. 1})$$

où l'indice R représente la cote (rating) et l'indice w le poids (weight) de chaque paramètre.

Préalablement au calcul de l'indice DRASTIC, une carte de la distribution spatiale de chacun des 7 paramètres doit être générée en format matriciel (c'est-à-dire « raster ») de façon à pouvoir additionner les couches selon l'équation 1. Dans le cadre des projets PACES, des mailles de 250x250 m doivent être utilisées pour les couches matricielles couvrant la région à l'étude, de façon à avoir un nombre de mailles raisonnable sur l'ensemble de la zone, tout en ayant une résolution acceptable en fonction des données disponibles. Ces opérations peuvent être réalisées dans un système d'information géographique (SIG) tel ArcGIS ou MapInfo. Tel que recommandé dans la méthode, la définition de contextes hydrogéologiques et la délimitation de leur étendue peut guider l'estimation des paramètres servant à l'estimation de l'indice DRASTIC (voir par exemple Fagnan, 1998, et Murat et al., 2004).

2 PROFONDEUR DE LA NAPPE (D = GROUNDWATER DEPTH; POIDS = 5)

Ce paramètre correspond à la profondeur de l'eau souterraine à partir de la surface du sol. Il est donc quantitatif. Avec son poids de 5, ce paramètre est jugé comme étant le plus important, ex aequo avec le sixième paramètre (impact de la zone vadose). Ceci provient du fait que plus la nappe est haute (c'est-à-dire près de la surface), plus rapidement la contamination peut atteindre la nappe.

2.1 Sources de données

Les données brutes proviennent principalement de la base de données provinciale (c'est-à-dire du système d'informations hydrogéologiques SIH), de rapports de consultants et de campagnes de terrain réalisées dans le cadre des projets. Au besoin, des points de contrôle théoriques (aussi parfois appelés « points de forçage » ou « points de contrôle ») peuvent être ajoutés de façon à mieux représenter la réalité (ex. : à proximité des cours d'eau). La carte de la profondeur de la nappe peut être générée à l'aide des livrables 19 et 20 (Piézométrie dans les dépôts meubles et dans le socle rocheux).

2.2 Sélection et validation des données

Les données de profondeur à la nappe auront déjà été sélectionnées et validées pour les livrables 19 et 20.

2.3 Traitement des données

Les données de profondeur à la nappe ont déjà été traitées (interpolées) pour les livrables 19 et 20. Ces données devront être converties en format matriciel (si elles ne le sont pas déjà) et reclassées en fonction des intervalles spécifiés au tableau 1 en annexe.

2.4 Éléments à présenter

Les isocontours des profondeurs et les classes doivent être définis en utilisant les intervalles spécifiés au tableau 1 en annexe. Il serait préférable, pour fins de visualisation, d'y ajouter les éléments suivants : réseaux routier et hydrographique adaptés à l'échelle 1/100 000, limites des MRC et nom des principales municipalités.

2.5 Format électronique et représentation

Comme mentionné plus haut, la couche résultante devrait être en format matriciel avec résolution de 250x250 m.

2.6 Éléments à définir dans la légende

La légende doit respecter les intervalles de 1 à 10 définis par Aller et al. (1987) et présentés dans le tableau 1 en annexe. Les teintes de bleu sont proposées pour représenter ce paramètre: bleu pâle pour une nappe peu profonde et bleu foncé pour une nappe profonde.

3 RECHARGE (R=NET RECHARGE; POIDS = 4)

Ce paramètre fournit les taux de recharge annuelle qui percole à travers la zone non saturée pour atteindre la nappe. Avec son poids de 4, ce paramètre est jugé comme important. La recharge représente en effet le principal vecteur pour le transport des contaminants à partir de la surface. La recharge est toutefois un paramètre difficile à évaluer et chaque méthode présente des avantages et des lacunes. Les différentes approches peuvent fournir des valeurs qui peuvent grandement varier car celles-ci évaluent la recharge à une échelle donnée (ex. : ponctuelle, locale ou régionale) et tiennent compte de différents paramètres. Par conséquent, certaines méthodes estiment l'infiltration (ou recharge potentielle) alors que d'autres estiment la recharge réelle. Il est généralement recommandé d'utiliser plus d'une approche pour réduire l'intervalle de confiance ou l'incertitude associée à ce paramètre (Scanlon et al., 2002).

3.1 Sources de données

Les données sur les taux de recharge sont assez rares bien que quelques rapports de consultants peuvent fournir des valeurs. Dans le cadre des projets PACES, la recharge distribuée (livrable 28) peut avoir été évaluée de différente manière selon le contexte et les données disponibles. Les données qui permettent d'estimer la recharge, selon différentes méthodes, incluent : les débits de rivières, les fluctuations de la nappe, la conductivité hydraulique (K) des différentes formations, la porosité, les données de climat et l'utilisation du territoire.

3.2 Sélection et validation des données

La sélection de la méthode pour évaluer les taux de recharge spatialisés dépend des données et des ressources disponibles pour cette tâche. Il est recommandé d'en utiliser au moins deux, dont une très simple qui utilise des données facilement disponibles comme la séparation d'hydrogrammes de rivière, qui sépare le débit de base du ruissellement à partir de données de jaugeage. La méthode de Chapman (1991), qui peut être appliquée à l'aide d'un fichier Excel, est suggérée. Les résultats du filtre numérique à deux paramètres d'Eckhardt (2005) fournis par le Centre d'expertise hydrique du Québec (CEHQ) peuvent également être utilisés ou comparés à ceux d'une autre méthode. La méthode de séparation d'hydrogrammes de rivière a donc l'avantage d'être simple et régionale, mais a le défaut de ne fournir qu'une valeur globale alors que le bassin peut avoir des caractéristiques bien différentes d'un endroit à l'autre (ex. : différentes formations géologiques, pentes, utilisation des terres).

Si des données d'hydrogrammes de puits sont disponibles pour des aquifères à nappe libre, il serait bon de les utiliser pour obtenir des valeurs de recharge locales (Healy et Cook, 2002) pour des unités quaternaires ou des formations rocheuses données. Celles-ci pourront être comparées aux valeurs régionales et/ou associées à une unité géologique donnée.

Pour régionaliser des valeurs locales, des techniques existent si suffisamment de valeurs sont disponibles (ex. : Lorenz et Delin, 2007). Toutefois, le jugement de l'hydrogéologue peut également servir à attribuer des intervalles de valeur en fonction de la géologie et des caractéristiques du terrain.

Enfin, si de la modélisation numérique est possible, celle-ci permettra de valider les informations disponibles, de tester différentes hypothèses (entre autres la conductivité hydraulique des différentes formations géologiques), et d'obtenir une distribution spatiale des valeurs de recharge représentative. Des modèles hydrologiques d'infiltration 1D comme HELP (Schroeder et al. 1994) peuvent permettre l'évaluation de la quantité d'eau atteignant la nappe en tenant compte des différentes composantes du cycle hydrologique avec les précipitations totales et les températures atmosphériques moyennes comme données d'entrée. Par ailleurs, des logiciels de modélisation hydrogéologique comme Modflow (Harbaugh et Mc Donald, 1998) ou FEFLOW (Diersch 1998) permettent de tester des hypothèses sur les combinaisons possibles de K et de recharge, mais aussi sur la présence de zones de résurgence ou de failles qui pourraient agir comme drain, de même que sur l'effet de la pente.

3.3 Traitement des données

En fonction de la ou des méthode(s) choisie(s), les publications citées plus haut peuvent servir de référence pour le traitement des données. Peu importe la méthode sélectionnée, le traitement utilisé devrait être documenté dans le rapport de projet afin de permettre à de futurs utilisateurs de pouvoir l'appliquer aussi.

3.4 Éléments à présenter

Couche de distribution spatiale des taux de recharge, dont les intervalles sont définis soit pour chaque maille du modèle utilisé (ex. : HELP), soit selon les unités hydrogéologiques en utilisant des moyennes.

3.5 Format électronique et représentation

La couche résultante devrait être en format matriciel avec résolution de 250x250 m avec des plages de valeurs définies selon la méthode DRASTIC (voir tableau 1 de l'annexe).

3.6 Éléments à définir dans la légende

Les plages de valeurs de DRASTIC du tableau 1 de l'annexe peuvent être utilisées. Cependant, l'utilisation de ces plages de valeurs pourrait résulter en un manque de contraste entre les différentes régions de la zone d'étude, puisque les intervalles proposés dans DRASTIC sont assez larges et se terminent à 254 mm/an, ce qui pourrait être trop faible pour certaines régions (0-50 mm; 50-102 mm; 102-178 mm; 178-254 mm; > 254 mm). Un dégradé dans les tons de vert est proposé : vert pâle pour une faible recharge et vert foncé pour une recharge annuelle plus importante.

Il serait préférable, pour fins de visualisation, d'y ajouter les éléments suivants : réseaux routier et hydrographique adaptés à l'échelle 1/100 000, limites des MRC et nom des principales municipalités.

Remarque

Par conséquent, une couche DRASTIC « modifiée » peut être nécessaire dans le cas où les valeurs de DRASTIC (présentées dans le tableau 1 en annexe) ne permettraient pas d'obtenir des contrastes entre les différentes régions de la zone d'étude. En effet, comme DRASTIC

permet de calculer une vulnérabilité relative, il est important de pouvoir distinguer la vulnérabilité de différents secteurs à l'intérieur du territoire étudié. Comme par exemple, une recharge de 350 ou même 400 mm/an pourrait avoir été calculée pour une unité de sable et gravier et se retrouverait dans la même catégorie qu'une recharge de 254 mm/an obtenue pour un till sableux. À l'opposé, pour un terrain peu perméable, il serait probablement plus approprié de réduire les intervalles des classes inférieures. Dans le cas du projet Montérégie Est, les classes qui ont été utilisées sont : 0-13.5, 13.5-25, 25-37.5, 37.5-145, 145-205 et 205-265 et > 265 mm/an. Si une couche « modifiée » est utilisée, il serait important de bien l'identifier sur la couche elle-même et dans le rapport, de même que sur la carte finale de vulnérabilité.

4 MILIEU AQUIFERE (A=AQUIFER MEDIA; POIDS = 3)

La circulation de l'eau souterraine est fortement influencée par la perméabilité (ou conductivité hydraulique), la composition et le type d'aquifère (poreux ou fracturé). La longueur de son parcours affecte également le temps disponible pour les processus d'atténuation. De façon générale, plus la grosseur des particules du milieu poreux est importante (ou plus l'aquifère est fracturé et poreux), plus la perméabilité est élevée et plus la recharge est importante et les temps de parcours sont courts. La vulnérabilité est donc élevée.

Comme pour les paramètres relatifs au Type d'aquifère et à l'Impact de la zone vadose, le paramètre du Milieu aquifère est un paramètre qualitatif. L'utilisateur doit donc se servir de son jugement professionnel pour assigner les cotes à ce paramètre en tenant compte des caractéristiques de la zone d'étude. Pour ce paramètre, la méthodologie DRASTIC propose des intervalles correspondant à différentes unités géologiques, telles que « roches ignées et métamorphiques (cotes 2 à 5) », « basaltes (cotes 2 à 10) » ou « sable et gravier (cotes 4 à 9) » (voir tableau 1 en annexe).

4.1 Sources de données

Les données nécessaires à l'assignation d'une cote proviennent surtout des cartes géologiques, ainsi que de la connaissance et de la compréhension du système hydrogéologique (ex. : fracturation, conductivité hydraulique (K), zones de recharge et de résurgence, contextes hydrogéologiques, etc.).

4.2 Sélection et validation des données

Aucune validation requise.

4.3 Traitement des données

Aucun traitement requis.

4.4 Éléments à présenter

Les unités géologiques ou contextes hydrogéologiques avec les cotes attribuées. Il serait préférable, pour fins de visualisation, d'y ajouter les éléments suivants : réseaux routier et hydrographique adaptés à l'échelle 1/100 000, limites des MRC et nom des principales municipalités.

4.5 Format électronique et représentation

La couche résultante devrait être en format matriciel avec résolution de 250x250 m.

4.6 Éléments à définir dans la légende

La légende doit présenter le code de couleurs pour les cotes attribuées (qui peuvent être similaires pour deux types d'unités géologiques distinctes, en fonction de leurs propriétés hydrogéologiques). Pour les codes de couleurs, il est recommandé d'utiliser des teintes allant du jaune au orange, en fonction des cotes attribuées (1 à 10), afin de favoriser la visualisation des zones plus et moins vulnérables.

Remarques

Les cotes doivent également tenir compte de la fracturation pour une unité rocheuse donnée. Comme par exemple, le fait que les fractures d'un basalte ne soient « connectées » que localement pourrait faire diminuer la cote de ce paramètre. Inversement, la présence de grandes zones faillées pourrait faire augmenter la cote d'une unité. Pour ces raisons, ce paramètre, pour être adéquatement défini, repose grandement sur la compréhension du système.

La prise en compte des conditions de l'aquifère (i.e. nappe captive, semi-captive ou libre) n'est pas considérée pertinente pour ce paramètre, puisque celui-ci s'intéresse à l'aquifère uniquement (une fois le contaminant arrivé), et que celles-ci sont prises en compte dans les paramètres relatifs à la Recharge et à l'Impact de la zone vadose.

5 TYPE DE SOL (S= SOIL MEDIA; POIDS = 2)

La texture et la structure (et donc la perméabilité) du premier mètre de sol ont une influence significative sur l'infiltration et, en conséquence, sur la recharge des aquifères. Si l'eau réussit à entrer dans le système (au lieu de ruisseler ou de s'évaporer), elle pourra percoler jusqu'à la nappe, verticalement ou en se frayant un chemin indirect si une unité moins perméable est présente à cet endroit. Les sols à texture fine tels que les silts et les argiles ont une perméabilité plus faible et tendent à réduire la progression verticale de l'eau et des contaminants. Il est noté que le type d'argile peut aussi avoir une influence sur l'infiltration. La quantité de matière organique peut aussi influencer l'infiltration, puisque celle-ci favorise l'adsorption et retarde la migration de contaminants potentiels.

La méthode DRASTIC fournit des cotes de 1 à 10 pour différents types de sol, de l'argile jusqu'au gravier. La carte pédologique, si disponible, peut fournir les informations requises sur les différents types de sol. Si une carte pédologique n'existe pas pour une région donnée, les cartes écoforestières peuvent servir de base à l'interprétation mais il faut toutefois redéfinir les classes. Il faut utiliser le type de sol dominant pour une maille de 250x250 m donnée. Le poids de ce paramètre est assez faible (2).

5.1 Sources de données

Les données ayant servi à générer le livrable 11 (Pédologie) devraient permettre la préparation de cette couche, à partir des unités de sols dominantes. Un graphique triangulaire de la classification des sols en fonction des pourcentages de sable, argile et silt (tel que celui présenté à la figure 20 de la page 53 du manuel et Aller et al., 1987 présenté à la figure A1 de l'annexe) peut être utilisé pour faire le lien entre les catégories de DRASTIC et les données pédologiques.

5.2 Sélection et validation des données

Aucune validation des données n'est requise.

5.3 Traitement des données

Les données sur les sols dominants devront être reclassées selon les cotes spécifiées au tableau 1 en annexe. Cette reclassification devrait être faite selon la texture des sols considérés.

5.4 Éléments à présenter

Unités pédologiques avec les cotes attribuées. Il serait préférable, pour fins de visualisation, d'y ajouter les éléments suivants : réseaux routier et hydrographique adaptés à l'échelle 1/100 000, limites des MRC et nom des principales municipalités.

5.5 Format électronique et représentation

La couche résultante devrait être en format matriciel avec résolution de 250x250 m.

5.6 Éléments à définir dans la légende

La légende doit présenter le code de couleurs pour les cotes attribuées (qui peuvent être similaires pour deux types de sol distincts, en fonction de leur capacité à laisser infiltrer l'eau). L'utilisation de teintes de mauve à violet, en fonction des cotes accordées sont recommandées, pour la même raison que celle fournie pour le paramètre précédent (préférence pour une visualisation de l'impact des types de sols sur la vulnérabilité plutôt que des unités distinctes de sols).

6 PENTE (T= TOPOGRAPHY; POIDS = 1)

La topographie dans DRASTIC réfère à la pente ou plutôt à la variabilité de la pente du sol, qui a un impact direct sur la portion de l'eau des précipitations qui ruisselle et s'infiltré. Le pourcentage d'infiltration diminue généralement avec l'augmentation de la pente, ce qui diminue du même coup sa vulnérabilité. La topographie influence également le développement du sol, de même que la direction de l'écoulement de l'eau souterraine. Dans la méthode DRASTIC, les cotes de 1 à 10 (regroupées en 5 classes utilisées, soient : 1, 3, 5, 9 et 10) sont attribuées en fonction du pourcentage de pente comme suit : > 18 %; 12-18 %; 6-12 %; 2-6 %; < 2 % (voir tableau 1 en annexe). Malgré le fait que la pente ait un impact direct sur l'infiltration, le poids de ce paramètre n'est que de 1. Une des raisons possibles pour le faible poids de ce paramètre est qu'il est également pris en compte indirectement dans le paramètre relatif au Type de sol étant donné que la pente influence la végétation présente et également dans le paramètre relatif à la Recharge puisque l'infiltration et donc la recharge diminuent généralement avec l'augmentation de la pente.

6.1 Sources de données

Le livrable 4 (pente du sol) devrait permettre la préparation de cette couche.

6.2 Sélection et validation des données

Voir protocole du livrable 4 (pente du sol).

6.3 Traitement des données

Voir protocole du livrable 4 (pente du sol).

6.4 Éléments à présenter

Pentes avec les cotes attribuées selon le tableau 1 en annexe. Il serait préférable, pour fins de visualisation, d'y ajouter les éléments suivants : réseaux routier et hydrographique adaptés à l'échelle 1/100 000, limites des MRC et nom des principales municipalités.

6.5 Format électronique et représentation

La couche résultante devrait être en format matriciel avec résolution de 250x250 m.

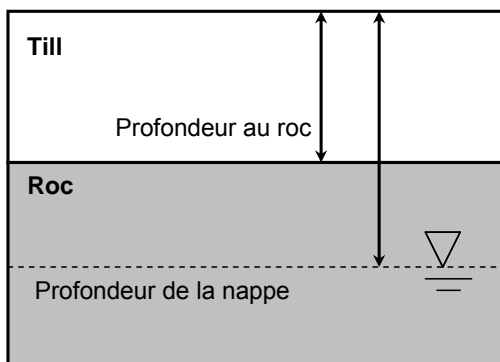
6.6 Éléments à définir dans la légende

La légende doit présenter le code de couleurs pour les cotes attribuées pour les pentes (voir protocole du livrabale 4). Les pourcentages de pentes peuvent être représentés avec des teintes de brun : beige pour les faibles pentes et brun foncé pour les fortes pentes.

7 IMPACT DE LA ZONE VADOSE (I= IMPACT OF VADOSE ZONE MEDIA; POIDS = 5)

La zone vadose, soit la zone non saturée située entre la zone racinaire et la nappe, contrôle l'atténuation et le trajet de l'eau et des contaminants potentiels. Une épaisseur importante implique une plus grande distance à parcourir jusqu'à la nappe et donc une probabilité accrue d'atténuation d'un contaminant potentiel. Toutefois, la présence de strates imperméables peut limiter la migration verticale, favorisant une migration horizontale d'un contaminant. Il est à noter aussi que la conductivité hydraulique (K) dépend fortement du degré de saturation. Ces deux facteurs ne sont pas directement pris en compte dans la méthode DRASTIC.

Ce paramètre est intrinsèquement lié au paramètre relatif à la profondeur de la nappe, qui ne fournit qu'une épaisseur générale (interpolée) de la zone vadose. Cependant, ce paramètre est également considéré être de haute importance dans la méthode puisqu'on lui accorde le même poids (le plus élevé, soit 5). Dans la méthode DRASTIC, l'attribution de cette cote qualitative est principalement basée sur le type d'unité géologique présente (voir tableau 1 en annexe). Toutefois, pour déterminer l'impact global de la zone vadose dans un système stratifié (i.e. si la nappe n'est pas située dans la première strate), il est important de tenir compte des différentes couches lorsque celles-ci sont connues. Par exemple, si la nappe est située dans le roc, sous une unité de till, le calcul de l'impact de la zone vadose pourrait être calculé selon l'équation 2 ci-bas.



Exemple :

Si la profondeur au roc est de 10 m et que la nappe dans le roc est à 15 m à partir de la surface, l'impact de la zone vadose se calculerait ainsi :

$$(10/15) \times I_{\text{till}} + (5/15) \times I_{\text{roc}} \quad (\text{Équ. 2})$$

où I_{till} = impact de la zone vadose sur les dépôts de surface et I_{roc} = impact de la zone vadose sur le roc.

Figure 2 : Impact de la zone vadose (d'après Blackmore, 2006)

7.1 Sources de données

La profondeur de la nappe peut être dérivée du livrable 20 et la stratigraphie provient de la base de données du projet et de la connaissance générale du système (ou d'un modèle géologique des épaisseurs des unités de dépôts meubles). Dans le cas d'une couche de sédiments de surface considérés homogènes sur le roc, la profondeur au roc proviendrait du livrable 15 (épaisseur des dépôts meubles) et la distinction des unités des cartes quaternaires proviendrait du livrable 12.

7.2 Sélection et validation des données

Aucune.

7.3 Traitement des données

Aucun, sauf si on considère l'influence de la stratigraphie dans la zone vadose via l'équation 2.

7.4 Éléments à présenter

Unités de la zone vadose définies avec les cotes attribuées. Il serait préférable, pour fins de visualisation, d'y ajouter les éléments suivants : réseaux routier et hydrographique adaptés à l'échelle 1/100 000, limites des MRC et nom des principales municipalités.

7.5 Format électronique et représentation

La couche résultante devrait être en format matriciel avec résolution de 250x250 m.

7.6 Éléments à définir dans la légende

La légende doit présenter le code de couleurs pour les cotes attribuées pour les types d'unité de la zone vadose. Des teintes de gris (gris pâle représentant un impact faible et gris foncé pour un impact important) sont recommandées.

8 CONDUCTIVITÉ HYDRAULIQUE (C=HYDR. CONDUCT. OF AQUIFER; POIDS = 3)

La conductivité hydraulique (K) contrôle l'écoulement souterrain de l'eau, de concert avec le gradient hydraulique. La K dépend de la porosité (primaire ou secondaire) efficace du matériau de l'aquifère et de la connexion des pores (ou fractures). Plus la K est élevée, plus le contaminant peut migrer rapidement et plus le volume d'eau contaminée peut devenir important. Les 6 intervalles de K définis dans la méthode DRASTIC sont fournis au tableau 1 en annexe. Les valeurs de K spécifiées varient de 4.7×10^{-7} à 9.4×10^{-4} m/s, ce qui est relativement restreint.

8.1 Sources de données

Les données brutes de K sont obtenues principalement à partir des données compilées dans le cadre des projets PACES, incluant notamment le Système d'information hydrogéologique (SIH) du MDDEFP, les études antérieures et les données issues des campagnes de terrain réalisées dans le cadre des projets. Les données de capacité spécifique (C_s = débit de pompage / rabattement maximal), sont plus nombreuses que les données de K et peuvent également être utilisées afin d'estimer la transmissivité (T) et la conductivité hydraulique (K), même si elles sont moins fiables que des données issues d'essais de pompage.

8.2 Sélection et validation des données

Les données d'essais de pompage disponibles peuvent être numérisées et réinterprétées ou une étude visuelle des résultats graphiques fournis par les consultants peut être effectuée pour juger si l'interprétation fournie dans le rapport semble adéquate. Des critères de sélection, tels la durée et le rabattement maximal de l'épaisseur saturée (limité à moins du tiers), peuvent être utilisés. La validation des valeurs de T et K estimées avec les capacités spécifiques peut être effectuée avec les données de puits dans lesquels un essai de pompage a été réalisé et une donnée de Cs est disponible.

8.3 Traitement des données

En ce qui concerne la réinterprétation des données d'essais de pompage, les équations de Theis ou de Cooper-Jacob peuvent être appliquées si le puits montre un comportement de milieu poreux équivalent. Sinon, l'utilisation d'autres équations plus appropriées peut être nécessaire, en se référant, par exemple, au livre de Kruseman et de Ridder (2000). Si les valeurs de T et K sont évaluées à partir des données de capacité spécifique (Cs), l'équation de Cooper-Jacob peut être utilisée de façon itérative. En ce qui concerne la régionalisation des données, ces dernières peuvent être interpolées si suffisamment de données sont disponibles pour une même formation, groupe ou contexte hydrogéologique, ou simplement représentées par une valeur moyenne (médiane) pour une formation, groupe ou contexte hydrogéologique donné (voir protocole du livrable 21).

8.4 Éléments à présenter

Conductivités hydrauliques évaluées pour une formation, groupe ou contexte hydrogéologique avec les cotes attribuées. Il serait préférable, pour fins de visualisation, d'y ajouter les éléments suivants : réseaux routier et hydrographique adaptés à l'échelle 1/100 000, limites des MRC et nom des principales municipalités.

8.5 Format électronique et représentation

La couche résultante devrait être en format matriciel avec résolution de 250x250 m.

8.6 Éléments à définir dans la légende

La légende doit présenter le code de couleurs pour les cotes attribuées en fonction des K. Des teintes de rouge sont suggérées pour les 6 classes.

9 VALIDATION GLOBALE

Il est à noter qu'une validation « globale » de la carte de vulnérabilité réalisée à partir de la superposition des 7 couches (voir équation 1) devrait être faite. Cette vérification peut être faite à partir de différentes données, notamment des données géochimiques, des types d'eau définis pour différents secteurs, des concentrations en nitrates et/ou de la datation (tritium, C14). Il est également suggéré de vérifier les résultats de vulnérabilité de DRASTIC avec les zones de recharge définies dans le livrable 28 pour voir si les zones les plus vulnérables concordent avec ces dernières.

10 BIBLIOGRAPHIE

- Aller, L., Bennett, T., Lehr, J. H., Petty, R. and Hackett, G. 1987. DRASTIC: A Standardized System for Evaluating Ground Water Pollution Potential Using Hydrogeologic Settings. National Water Well Association, Dublin, OH.
- Blackmore, A. 2006. Groundwater Vulnerability to Potential Contamination in the Annapolis Valley, Nova Scotia. M.Sc. Thesis, Acadia University, Wolfville, NS, 206 p.
- Chapman, T. G. 1991. Comment on "Evaluation of automated techniques for base flow and recession analysis" by R. J. Nathan and T. A. McMahon. *Water Resources Research*, 27(7): 1783-1784.
- Diersch, H.J.G. 1998. FEFLOW – Reference Manual. WASY – Institute of Water Resources Planning and System Research Ltd., Berlin. WASY FEFLOW®: <http://www.wasy.de/english/produkte/feflow/index.html>
- Fagnan, N. 1998. Cartographie hydrogéologique régionale et vulnérabilité des aquifères de la MRC de Portneuf. Mémoire de maîtrise, INRS-Géoressources, Québec, Canada, Novembre 1998, 219 p., annexes et planches cartographiques.
- Harbaugh, A.W., E.R. Banta, M.C. Hill, McDonald, M.G. 2000. MODFLOW-2000, the U.S. Geological Survey modular ground-water model: User guide to modularization concepts and the ground-water flow process. USGS Open- File Report 00-92. USGS.
- Healy, R.W. and Cook, P.G. 2002. Using groundwater levels to estimate recharge. *Hydrogeology Journal*, 10: 91-109.
- Kruseman, G.P. and de Ridder, N.A. 2000. Analysis and Evaluation of Pumping Test Data, second edition, International Institute for Land Reclamation and Improvement, The Netherlands, 377 p.
- Murat, V. Martel, R., Savard, M.M., Nastev, M., Paradis, D., Michaud, Y., Lefebvre, R., Therrien, R. 2004. Comparing Vulnerability mapping methods in two Canadian hydrogeological settings. In D. Demers, D. Leahy, R. Lefebvre, S. Leroueil et R. Martel, ed., Proceedings, 57th Canadian Geotechnical Conference and 5th Joint CGS/IAH Conference, October 24-27, 2004, Quebec City, Canada, ISBN 0-920505-29-5, Session 3B2, p. 1-5.
- Nastev, M., Savard, M.M., Lapcevic, P., Lefebvre, R. and Martel, R. 2004. Hydraulic properties and scale effects investigation in regional bedrock aquifers, south-western Quebec, Canada, *Hydrogeology Journal*, vol. 12(3): 257-269.
- Scanlon, B.R., Healy, R.W. and Cook, P.G. 2002. Choosing appropriate techniques for quantifying groundwater recharge, *Hydrogeology Journal*, 10:18-39.
- Schroeder, P.R., Lloyd, C.M., Zappi, P.A. 1994. The hydrologic evaluation of landfill performance (HELP) model. User's guide for version 3, Interagency Agreement No. DW21931425.

Annexe 1 :
Informations complémentaires

Tableau 1: Cotes et poids des sept paramètres de la méthode DRASTIC (Aller et al., 1987)

Cote	Prof. de la nappe (m)	Recharge (mm/a)	Type d'aquifère	Type de sol	Topographie (% pente)	Impact de la zone vadose	Cond. hydr. de l'aquifère (m/s)
	D	R	A	S	T	I	C
1	30.5 +	0-50		Nonshrinking & Nonaggregated Clay	18 +	Confining Aquifer	4.72E-07 – 4.72E-05
2	22.8-30.5		Massive Shale (1 to 3)	Muck			4.72E-05 – 1.41E-04
3	15.2-22.8	50-102	Metamorphic Igneous (2 to 5) /	Clay Loam	12-18	Silt/Clay (2 to 6) Shale (2 to 5)	
4			Weathered Metamorphic Igneous (3 to 5) /	Silty Loam		Metamorphic /Igneous (2 to 8)	1.41E-04 - 3.30E-04
5	9.1-15.2		Glacial Till (4 to 6)	Loam	6-12		
6		102-178	Bedded Sandstone, Limestone & Shale Sequences (5 to 9) Massive Sandstone (4 to 9) Massive Limestone (4 to 9)	Sandy Loam		Limestone (2 to 7) Sandstone (4 to 8) Bedded Limestone, Sandstone, Shale (4 to 8) Sand & Gravel with significant Silt & Clay (4 to 8)	3.30E-04 to 4.72E-04
7	4.6-9.1			Shrinking and/or Aggregated Clay			
8		178-254	Sand & Gravel (4 to 9)	Peat		Sand & Gravel (6 to 9)	4.72E-04 - 9.43E-04
9	1.5-4.6		Basalt (2 to 10)	Sand	2-6	Basalt (2 to 10)	
10	0-1.5	254 +	Karst Limestone (9 to 10)	Thin or absent	0-2	Karst Limestone (8 to 10)	9.43E-04 +
Poids	5	4	3	2	1	5	3

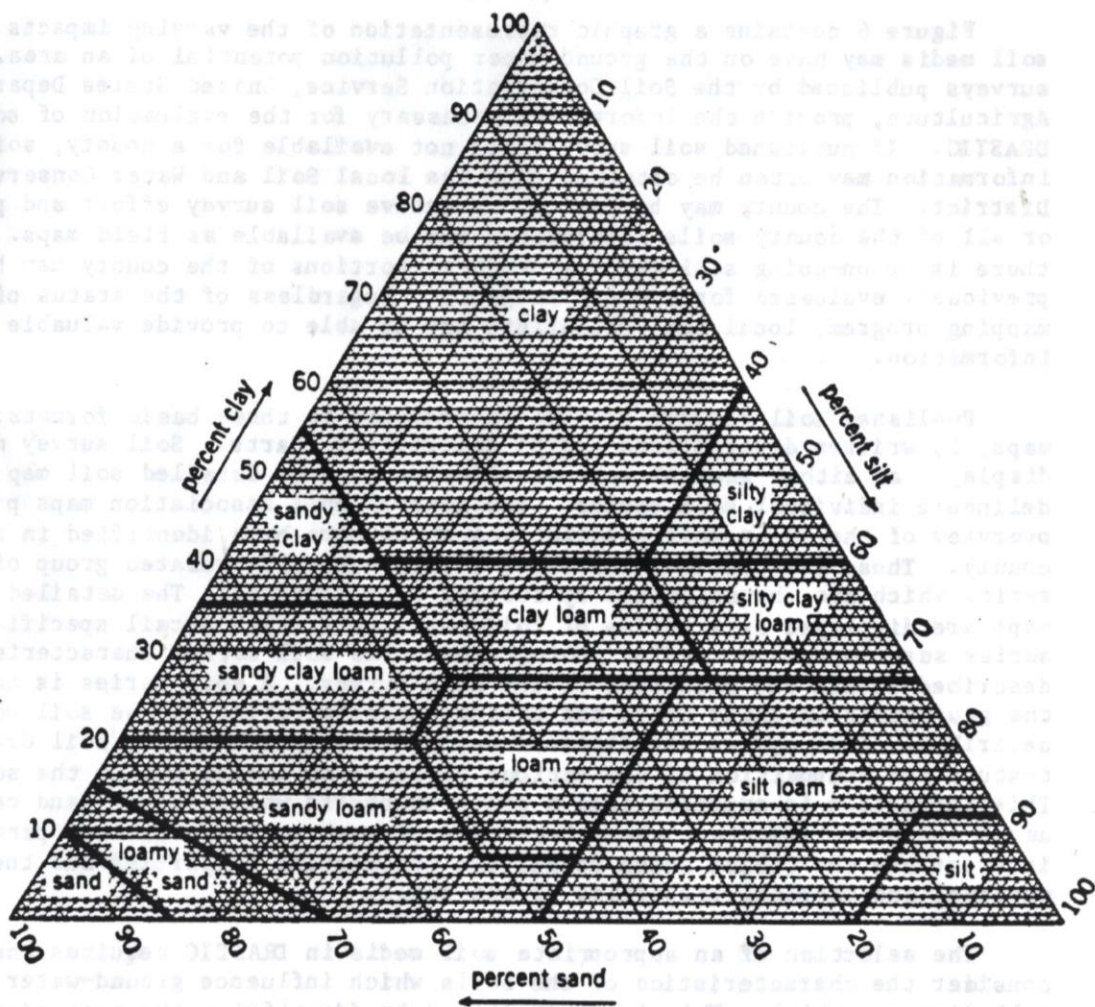


Figure A1: Graphique triangulaire pour la classification des sols basée sur la texture (Soil Conservation Service, 1951, tiré de Aller et al., 1987)