

 Health Canada Santé Canada	Title of publication-Titre de la publication Laboratoire de la sécurité des produits Manuel de référence Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	Page C30-1	Effective En vigueur 2002-10-01
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-30 ANALYSE DE L'ACIDE BORIQUE ET DES SELS D'ACIDE BORIQUE DANS LES JOUETS			Amendment number-Numéro de la modification 30

1 PORTÉE

- 1.1 Cette méthode est une procédure générale pour analyser l'acide borique et les sels d'acide borique dans les jouets visés par l'article 8 de la partie I de l'annexe I de la *Loi sur les produits dangereux*.

2 DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

- 2.1 *Standard Practice for Use of the Terms Precision and Bias in ASTM Test Methods*, vol. 14.02, ASTM E177-90a, pp. 79-90, 1998.
- 2.2 *Standard Practice for Intralaboratory quality Control Procedures and a Discussion on Reporting Low-Level Data*, vol. 11.01, norme D4210-89 de l'ASTM, pp. 412-419, 1998.
- 2.3 John Keenan Taylor, *Quality Assurance of Chemical Measurements*, Lewis Publishers, INC. 328 p., 1987.
- 2.4 B. Marchand, « Analyse de l'acide borique et des sels d'acide borique dans les jouets ». Laboratoire de la sécurité des produits, rapport de projet N° 2000-0564, septembre 2000.
- 2.5 André G. Craan, Anthony W. Myres, et Douglas W. Green, *Hazard Assessment of Boric Acid in Toys*, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **26**, pp. 271-280 (1997).
- 2.6 Mode opératoire normalisé (MON-04) du spectromètre de masse à plasma induit par hautes fréquences Elan 5000.

3 RÉACTIFS ET APPAREILLAGE

- 3.1 Solution étalon de bore, 1000 ppm, SCP Science.
- 3.2 Étalons mélangés, N° de catalogue ICP-MSCS, haute pureté.
- 3.3 Cristaux d'acide borique certifiés par l'ACS, Fisher Scientific.
- 3.4 Éthanol, Commercial Alcohols Limited.
- 3.5 Acide nitrique 65 % Pro Analysis, Merck.
- 3.6 Tubes jetables pour centrifugeuse, de 50 et 15 mL, Fisher Scientific.
- 3.7 Fioles volumétriques de 100 mL.
- 3.8 Pipette volumétrique jetable de 10 mL en PYREX.
- 3.9 Bain d'eau à circulation Polystat, Modèle 12050-00, Cole-Parmer.
- 3.10 Balance analytique d'une précision de 0,1 µg, Mettler AG204.
- 3.11 Spectromètre de masse à plasma induit par hautes fréquences (ICP-MS) Elan 5000, Perkin-Elmer.

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication Laboratoire de la sécurité des produits Manuel de référence Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	Page C30-2	Effective En vigueur 2002-10-01
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-30 ANALYSE DE L'ACIDE BORIQUE ET DES SELS D'ACIDE BORIQUE DANS LES JOUETS			Amendment number- Numéro de la modification 30

4 MARCHE À SUIVRE

- 4.1 Peser environ 100 mg d'échantillon dans des tubes pour centrifugeuse de 50 mL et ajouter 10 mL d'éthanol 0,1 % (v/v). Placer les tubes dans le bain d'eau réglé à 37 °C pendant 4 heures à une vitesse de rotation de 120 tours/min. Diluer la solution en remplissant les tubes jusqu'à la marque de 50 mL avec de l'eau désionisée. Il est ordinairement recommandé de diluer les échantillons par un facteur de 20 avec de l'acide nitrique 1 % (v/v). Si la concentration de bore est supérieure à celle de la dernière solution étalon utilisée pour étalonner l'instrument, on doit diluer l'échantillon davantage jusqu'à ce que sa concentration soit comprise entre les concentrations de deux solutions étalons.
- 4.2 Pour préparer les solutions dopées, peser environ 15 à 20 mg de cristaux d'acide borique, mélanger la poudre avec environ 100 mg d'un échantillon ne contenant pas de bore, comme l'échantillon 92-0050 (argile à modeler de marque RoseArt) et ajouter 10 mL d'une solution de 0,1 % d'éthanol dans les tubes pour centrifugeuse de 50 mL. Placer les tubes dans le bain d'eau réglé à 37 °C pendant 4 heures à une vitesse de rotation de 120 tours/min. Diluer la solution en remplissant les tubes jusqu'à la marque de 50 mL avec de l'eau désionisée. Diluer les échantillons dopés par un facteur de 1000 avec de l'acide nitrique 1 % (v/v).

5 ANALYSE

- 5.1 Préparer une solution en blanc d'acide nitrique [1 % (v/v)] et au moins trois solutions étalons de travail de concentration dans la gamme linéaire du détecteur de l'instrument, afin d'obtenir la courbe d'étalonnage ayant un coefficient de corrélation d'au moins 0,996. On a utilisé les solutions étalons de travail suivantes pour déterminer la courbe d'étalonnage : 10, 20, 50 et 100 parties par milliard, préparées à partir d'une solution-mère de bore de 5 ppm.
- 5.2 L'analyse des solutions étalons et des solutions de contrôle doit être répétée cinq fois. On doit aussi analyser à cinq répétitions deux ou trois parties aliquotes différentes.
- 5.3 Conditions de l'analyse :

Instrument : Elan 5000 (Perkin-Elmer)
 Échantillonneur automatique : AS-90
 Débits d'écoulement (L/min) : Plasma :15,00, Auxiliaire : 0,800, nébuliseur : 0,951
 Gaz : argon liquide
 Puissance du plasma : 1000 W
 Temps de répétition (ms) : 1500
 Durée de séjour (ms) : 300
 Mode de balayage : peak hop
 Balayages/lecture : 5
 Nombre de répétitions : 5
 Masse utilisée : 11 m/z

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication Laboratoire de la sécurité des produits Manuel de référence Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	Page C30-3	Effective En vigueur 2002-10-01
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-30 ANALYSE DE L'ACIDE BORIQUE ET DES SELS D'ACIDE BORIQUE DANS LES JOUETS			Amendment number- Numéro de la modification 30

6 CALCULS ET PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

- 6.1 Calculer la concentration de bore en pourcentage par poids de l'échantillon à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Bore \% (p/p)} = \frac{C \div 1000 \times V \times Df}{10000 \text{ ppm} \times P(\text{g})}$$

où :

C = Concentration de bore dans l'échantillon (parties par milliard)
 V = Volume final de l'échantillon (50 mL)
 Df = Facteur de dilution (si nécessaire)
 P = Poids de l'échantillon utilisé (g).

- 6.2 Calculer la concentration d'acide borique (H₃BO₃) dans l'échantillon à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{H}_3\text{BO}_3(\%) = \text{Bore } (\%) \times (61,81 \text{ g/mol} \div 10,81 \text{ g/mol})$$

où :

61,81 = Poids moléculaire de l'acide borique
 10,81 = Poids atomique du bore

- 6.3 Calculer la concentration de bore dans la solution dopée à l'aide des équations suivantes :

$$\text{Poids de l'acide borique (H}_3\text{BO}_3\text{)}(\text{mg}) \times (10,81 \text{ g/mol} \div 61,81 \text{ g/mol}) = \text{Poids du bore.}$$

$$\frac{\text{Poids du bore (mg)} \times 1000 \text{ mL}}{50 \text{ mL} \times Df} = \text{Concentration du bore (ppm)}$$

où :

Df = Facteur de dilution de 1000

61,81 = Poids moléculaire de l'acide borique
 10,81 = Poids atomique du bore

- 6.4 Lorsqu'il y a suffisamment de matière dans l'échantillon à analyser et lorsque c'est pratique de le faire, le résultat de l'analyse doit être présenté sous forme de la moyenne d'au moins deux analyses répétées indépendantes dont la précision répond ou dépasse les critères précisés à la section 8.

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication Laboratoire de la sécurité des produits Manuel de référence Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire		Page C30-4	Effective En vigueur 2002-10-01
	Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-30 ANALYSE DE L'ACIDE BORIQUE ET DES SELS D'ACIDE BORIQUE DANS LES JOUETS			Amendment number- Numéro de la modification 30

- 6.5 Si applicable, on doit calculer l'écart moyen de l'analyse effectuée en double ou l'écart type des analyses répétées (s pour $n > 2$)¹, et le résultat de l'analyse doit être présenté selon le format suivant :

LPD	Méthode	N° d'échantillon	N° de spécimen	Description	Concentration comme l'acide borique % (p/p)
article 8 partie I annexe 1	C XX,X	1	1A	Acide borique et sels du bore	$x,xx \pm 2 s$

7 PROCÉDURES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

- 7.1 On doit effectuer les procédures de contrôle de la qualité suivantes en même temps que l'analyse de l'échantillon afin de s'assurer que l'instrumentation fonctionne correctement et que l'exactitude et la précision des mesures analytiques respectent les prescriptions de la méthode.
- 7.2 Le spectromètre de masse à plasma induit par hautes fréquences doit être vérifié selon les indications suivantes pour s'assurer qu'il fonctionne correctement et normalement :
- 7.2.1 Suivre le mode opératoire normalisé du spectromètre de masse à plasma induit par hautes fréquences (MON-04) et vérifier si les lectures se situent dans les limites de tolérance des valeurs attendues. Si ces mesures de contrôle sont acceptables, noter dans le dossier de l'échantillon que l'étalonnage de l'instrument se situait dans les « limites de contrôle ». Si l'instrument est brisé ou déréglé, on doit immédiatement le faire réparer ou l'étalonner pour le remettre en état de fonctionnement avant de faire l'analyse.
- 7.3 Suivre les directives suivantes pour vérifier l'état de fonctionnement de la méthode d'essai :
- 7.3.1 Analyser une solution dopée d'acide borique dans des conditions expérimentales identiques à celles pour l'échantillon. Noter le résultat pour

¹

On peut se servir de l'équation suivante pour calculer l'écart type (s) des résultats des essais; x_i est le résultat de chaque analyse individuelle, \bar{x} est la moyenne des analyses répétées et n est le nombre total d'analyses répétées.

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication Laboratoire de la sécurité des produits Manuel de référence Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	Page C30-5	Effective En vigueur 2002-10-01
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-30 ANALYSE DE L'ACIDE BORIQUE ET DES SELS D'ACIDE BORIQUE DANS LES JOUETS			Amendment number- Numéro de la modification 30

l'acide borique dans le livret de contrôle de la qualité de l'instrument, et vérifier si la lecture se situe dans des limites acceptables. Si cette mesure de contrôle se situe dans l'intervalle de valeurs acceptables, noter dans le dossier de l'échantillon que la méthode d'essai était dans les « limites de contrôle ». Si le résultat de l'analyse de l'échantillon témoin ne se situe pas dans l'intervalle des valeurs acceptables de la méthode, l'analyse doit être répétée au complet.

8 PRÉCISION ET ERREUR

8.1 *Fidélité de la méthode* : Lorsque la méthode fonctionne normalement et correctement, l'écart entre les résultats d'analyses répétées de matière identique, obtenus par le même analyste, avec le même appareil et dans des conditions constantes, doit être égal ou inférieur à une limite de fidélité de 6,7 % à un niveau de confiance de 95 % (n = 10) pour un résultat d'analyse de 0,25 % (p/p) d'acide borique.

$$\text{Limite de fidélité à un niveau de confiance de 95 \%} = 1,960 \sqrt{2} \text{ CV } \%_f^2 = 2,8 \text{ CV } \%_f^2 = 2,8 \times 2,4 = 6,7 \%$$

8.2 *Reproductibilité* : Lorsque la méthode fonctionne normalement et correctement, l'écart entre les résultats d'analyses répétées avec du matériel d'essai identique dans un même laboratoire par des analystes différents doit être inférieur à une limite de reproductibilité de 12,9 % à un niveau de confiance de 95 % (n = 20) pour un résultat d'essai de 0,25 % (p/p) d'acide borique.

$$\text{Limite de reproductibilité à un niveau de confiance de 95 \%} = 1,960 \sqrt{2} \text{ CV } \%_R^3 = 2,8 \text{ CV } \%_R^3 \text{ (entre les analystes)} = 2,8 \times 4,6 = 12,9 \%$$

8.3 *Erreur* : L'erreur de la méthode d'essai obtenue en calculant la moyenne d'une série de résultats moins la valeur de référence (échantillon dopé ne contenant pas de bore) deux jours différents pour 12 analyses répétées, est de -14,4 %. Les résultats des essais devraient se situer dans les limites d'avertissement ($\pm 2 \times s$)⁴ et les limites de contrôle ($\pm 3 \times s$)⁴ de la valeur attendue.⁵ Si le résultat se situe à l'extérieur des limites de contrôle, on doit identifier et corriger le problème et, si nécessaire, répéter l'analyse des échantillons.

² CV %, = Coefficient de variation de fidélité exprimé en pourcentage (dans un même laboratoire) - Méthode d'essai E177-90a de l'ASTM.

³ CV %_R = Coefficient de variation de reproductibilité exprimé en pourcentage (différentes conditions) - Méthode d'essai E177-90a de l'ASTM.

⁴ s = écart type

⁵ Se reporter aux documents de référence 2 et 3.

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication Laboratoire de la sécurité des produits Manuel de référence Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	Page C30-6	Effective En vigueur 2002-10-01
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-30 ANALYSE DE L'ACIDE BORIQUE ET DES SELS D'ACIDE BORIQUE DANS LES JOUETS			Amendment number- Numéro de la modification 30

9 SEUIL DE DÉTECTION

9.1 Le seuil de détection (SD) de la présente méthode, déterminé par spectrométrie de masse à plasma induit par hautes fréquences, est évalué à 0,00002 % (p/p) pour le bore, en employant une solution étalon de 10 parties par milliard.⁶

$$SD = 2 \times 1,645 \times s = 3,29 \times 0,1311 \text{ partie par milliard} = 0,43 \text{ partie par milliard} = 0,0002 \% (p/p)^7$$

s = écart type obtenu pour des analyses répétées (n = 7).

$$SD_{\text{l'acide borique}} = 0,00002\% \times (61,81 \text{ g/mol} \div 10,87 \text{ g/mol}) = 0,0001\% (p/p)$$

10 LIMITE DE DÉTERMINATION DE LA CONCENTRATION

10.1 La limite de détermination de la concentration (LDC) de la présente méthode, déterminée par spectrométrie de masse à plasma induit par hautes fréquences, est évaluée 0,00007 % (p/p) pour le bore, en employant une solution étalon de 10 parties par milliard.⁶ On doit inscrire le résultat < LDC lorsque le résultat de l'analyse est inférieur à la limite de détermination de la concentration.

$$LDC = 10 \times s = 10 \times 0,1311 \text{ partie par milliard} = 1,31 \text{ parties par milliard} = 0,00007 \% (p/p)^7$$

s = écart type obtenu pour des analyses répétées (n = 7).

$$LDC_{\text{l'acide borique}} = 0,00007\% \times (61,81 \text{ g/mol} \div 10,87 \text{ g/mol}) = 0,0004\% (p/p)$$

⁶ Méthode d'essai D4210-89 de l'ASTM.

⁷ En se basant sur un volume final de 50 mL et une masse d'échantillon de 0,1 g.