 Health Canada / Santé Canada	Title of publication-Titre de la publication	Page	Effective En vigueur
	Manuel de référence de la sécurité des produits		
	Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	C34-1	2004-01-20
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre			Amendment number-Numéro de la modification
Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-34 DÉTERMINATION DE PHTALATES DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION AU CHLORURE DE POLYVINYLE UTILISÉS PAR LES ENFANTS			32

1 PORTÉE

- 1.1 Cette méthode décrit une procédure générale pour déterminer la teneur en esters de phtalate dans les produits de consommation fabriqués de chlorure de polyvinyle par extraction de solvants et précipitation du polymère.

2 AVERTISSEMENT


- 2.1 Les phtalates sont des cancérogènes présumés, des tératogènes possibles et présentent un risque pour la reproduction. On doit prendre des précautions adéquates pour éviter l'exposition excessive à ces produits. Lorsque possible, toutes les étapes du procédé analytique doivent être exécutées dans une hotte de laboratoire bien aérée. L'analyste doit aussi porter des gants de protection et utiliser des pipettes mécaniques pendant les opérations avec les solutions ou les concentrés.

3 DOCUMENTS DE RÉFÉRENCE

- 3.1 GILL, U. S., LALONDE, P.J. CHANTAL. P. D. et K. S. SUBRAMANIAN, *Analysis of diisonyl phthalate in PVC consumer products used by children*, LSP, Bureau de la sécurité des produits, Santé Canada, 1999.
- 3.2 CAMERON, G., *A new Approach to the Analysis of Phtalate Esters by GC/MS*, Agilent Technologies Inc., Palo Alto, Californie, État-Unis, 2001.
- 3.3 Laboratoire de la DGCCRF, *Dosage de certains phtalates dans les jouets en PVC souple*, 2000.
- 3.4 MARCHAND, Bruno, *Analysis of phtalates in PVC consumer products used by children - Market survey 1999-2000*, projet 99-0523.
- 3.5 ASTM D4210, volume 11.01, 1998.
- 3.6 RITCHOT, Nathalie, *Method development for phtalates in polyvinyl chloride consumer products used by children*, projet 2003-0752.

4 RÉACTIFS

- 4.1 Dichlorométhane (CH₂Cl₂, DCM) qualité d'analyse par chromatographie en phase gazeuse.
- 4.2 Méthanol (CH₃OH) qualité *Ultra resi-analysed*.
- 4.3 Acétone (C₃H₆O) qualité *Ultra resi-analysed*.
- 4.4 Phtalate de diisononyl (DINP), solutions mères de ~1000ng/μL, qualité technique.
- 4.5 Phtalate de bis(2-éthylhexyle) (DEHP), solutions mères de ~1000ng/μL, qualité analytique.
- 4.6 Phtalate de bis(2-butoxyéthyle), solutions mères de ~1000ng/μL, qualité analytique, à utiliser comme étalon interne.


 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication	Page	Effective En vigueur
	Manuel de référence de la sécurité des produits Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	C34-2	2004-01-20
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-34 DÉTERMINATION DE PHTALATES DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION AU CHLORURE DE POLYVINYLE UTILISÉS PAR LES ENFANTS			Amendment number- Numéro de la modification 32

5 APPAREILS

- 5.1 Fiole Erlenmeyer à bouchon de verre ou de liège, 250 mL.
- 5.2 Cylindre gradué, 100 mL.
- 5.3 Porte-filtres sous vide de verre, Millipore ou l'équivalent.
- 5.4 Fiole Erlenmeyer, 1 L.
- 5.5 Filtre de 0,45µm à membrane de nylon, Supelco ou l'équivalent.
- 5.6 Fiole d'ébullition à fond plat, 250 mL.
- 5.7 Évaporateur rotatif, Brinkmann ou l'équivalent.
- 5.8 Fiole volumétrique, 50 mL.
- 5.9 Seringue de verre, Hamilton ou l'équivalent (10 µL, 50 µL, 250 µL, 500 µL et 1000 µL).
- 5.10 Chromatographe en phase gazeuse (Agilent 6890Plus)
- 5.11 Détecteur de spectromètre de masse (Agilent 5973N à mode d'ionisation chimique positive).

6 MARCHE À SUIVRE

- 6.1 *Précautions :*
 - 6.1.1 Éviter d'utiliser du plastique quelconque (p. ex., les bouteilles de lavage) pouvant contaminer l'analyse.
 - 6.1.2 La verrerie doit être rincée avec de l'acétone ne contenant pas de phtalates avant chaque analyse.
 - 6.1.3 Tous les solvants doivent être vérifiés pour s'assurer qu'ils ne contiennent pas de phtalates.
- 6.2 Couper l'échantillon en petits morceaux ($\leq 0,2$ g). Peser une portion de 1 g à 0,1 g près et la transférer à une fiole Erlenmeyer de 250 mL à bouchon de verre. Ajouter 20 mL de DCM. Laisser reposer l'échantillon pendant 2 heures à la température de la pièce.
- 6.3 Ajouter 100 mL de méthanol à la portion à analyser et la mettre au réfrigérateur pendant au moins 12 heures.
- 6.4 Filtrer l'extrait avec le porte-filtre sous vide de verre, dans une fiole d'ébullition à fond plat de 250 mL.
- 6.5 Rincer avec du méthanol.
- 6.6 Évaporer jusqu'à ~ 5 mL, puis ajouter 10 mL d'acétone.
- 6.7 Évaporer jusqu'à ~ 5 mL.
- 6.8 Transférer l'extrait à une fiole volumétrique de 50 mL.
- 6.9 Ajouter le volume approprié de l'étalon interne de DBEP pour obtenir une concentration de 1,0 ng/µL, sauf pour l'échantillon en blanc qui servira à préparer l'étalon dans la matrice.

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication Manuel de référence de la sécurité des produits		Page	Effective En vigueur
	Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire		C34-3	2004-01-20
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-34 DÉTERMINATION DE PHTALATES DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION AU CHLORURE DE POLYVINYLE UTILISÉS PAR LES ENFANTS				Amendment number- Numéro de la modification 32

- 6.10 Ajuster le volume final à 50 mL avec une solution de DCM/acétone 1:1.
- 6.11 Préparer un étalon dans la matrice équivalent à l'échantillon dopé à l'aide de l'extrait en blanc.
- 6.12 Transférer une portion à une bouteille de 1,5 mL pour injection dans le GC-MSD.

7 CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

Paramètres d'injection

Injection Mode	Pulsed splitless	
Injection Port temperature	300°C	
Pulse Pressure & Time	25.0 psi	1.00 min
Purge Flow & Time	20.0 mL /min	3.00 min
Gas Saver Flow & Time	20.0 mL /min	3.00 min

Paramètres du four


Temperature Program	80°C	1.00 min
50.00°C/min	200°C	0.00 min
15.00°C/min	320°C	4.00 min
MSD Transfer Line Temp	280°C	

Paramètres de la colonne

Colonne de CG (122-5532)	DB-5MS, 30 m	0,25 mm D. I., film de 0,25 µm
Initial Flow & Mode	1.2 mL /min	Constant Flow
Detector & Outlet Pressure	MSD	Vacuum

Paramètres du spectromètre de masse

Tune Parameters	PCI Autotune
Electron Multiplier Voltage	Autotune + 400V
Solvent Delay	4.00min
Quadrupole Temperature	150°C
Source Temperature	250°C
Methane Gas Flow	20%

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication	Page	Effective En vigueur
	Manuel de référence de la sécurité des produits Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	C34-4	2004-01-20
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-34 DÉTERMINATION DE PHTALATES DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION AU CHLORURE DE POLYVINYLE UTILISÉS PAR LES ENFANTS			Amendment number- Numéro de la modification 32

8 DÉTERMINATION

- 8.1 Préparer une série d'au moins 4 solutions étalon de travail (0,05, 0,1, 0,5 et 1,0 ng/µL pour le DEHP et 2,0, 5,0, 10 et 50 ng/µL pour le DINP) pour faire la courbe d'étalonnage.
- 8.2 Injecter une aliquote de 1 µL de l'échantillon à analyser, obtenu selon la méthode indiquée au paragraphe 6.12, dans le GC-MSD, en employant les conditions analytiques précisées à la section 7, et faire fonctionner l'instrument selon les instructions du fabricant. Diluer le concentré d'échantillon au besoin avec une solution de DCM:acétone 1:1 par un facteur approprié afin d'assurer que les pics du chromatographe sont dans la gamme dynamique linéaire de l'instrument.
- 8.3 Pour chaque phtalate détecté, préparer une solution étalon du même niveau de concentration. Injecter la solution étalon et l'échantillon contenant du phtalate. Déterminer la concentration du phtalate dans l'échantillon en µg/g.
- 8.4 Les figures 1, 2 et 3 illustrent des chromatogrammes typiques des solutions étalons de phtalates, avec leurs ions sélectionnés.

Figure 1 : Phtalate de bis(2-butoxyéthyle)

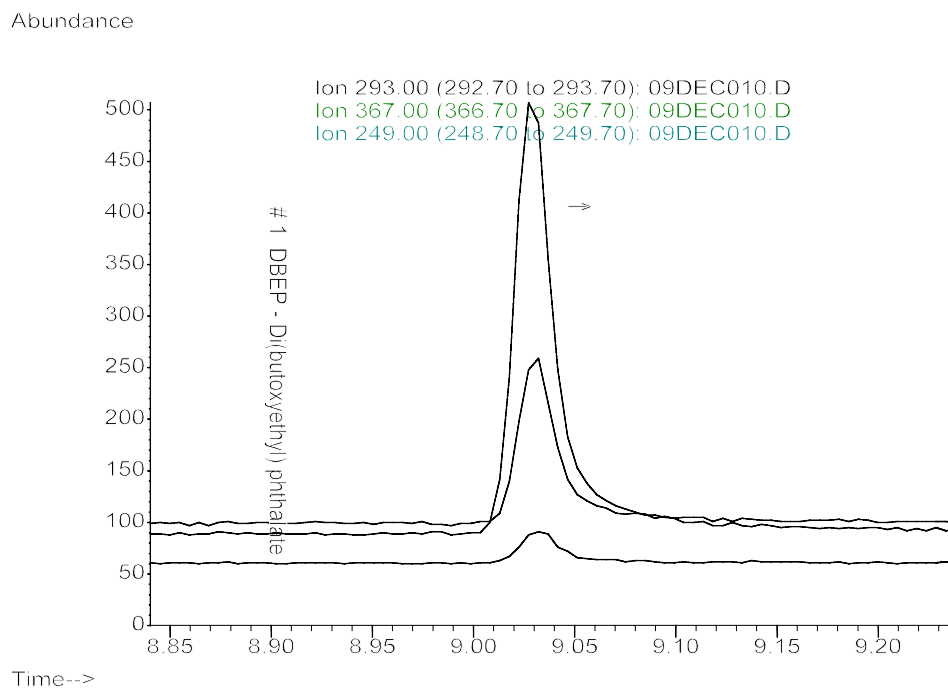




Figure 2 : DEHP - Phtalate de bis(2-éthylhexyle)

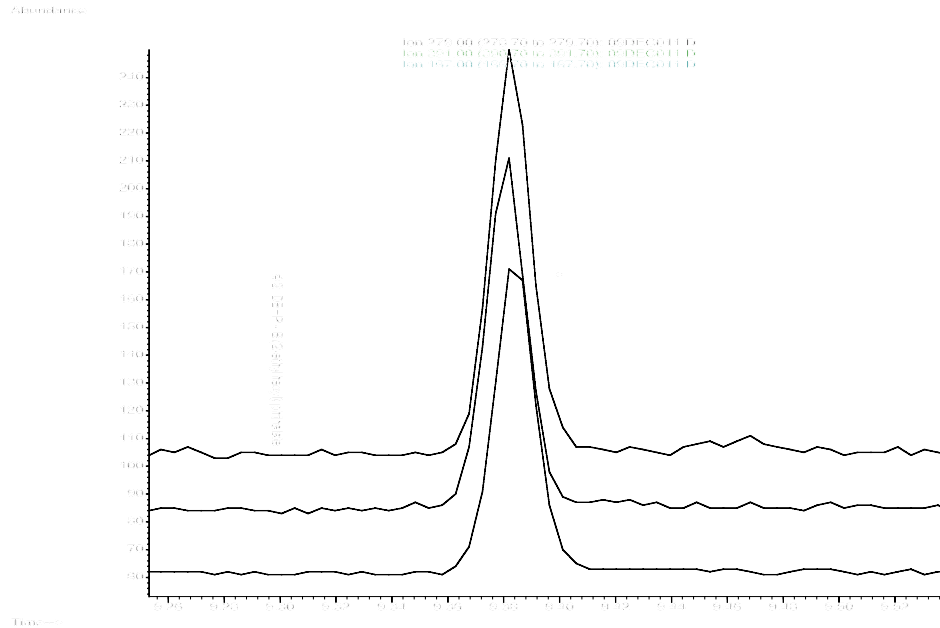
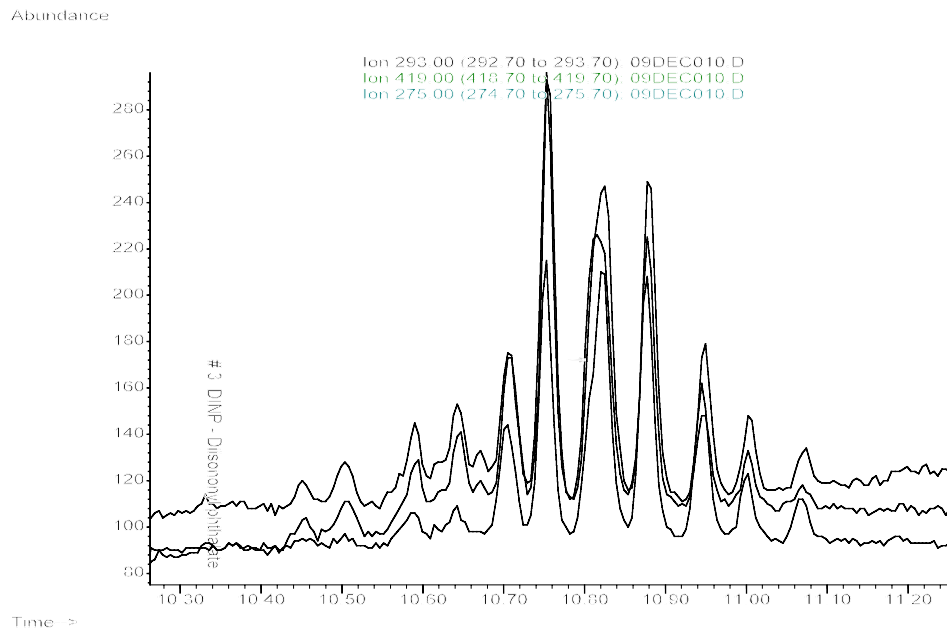



Figure 3 : DINP - Phtalate de diisononyle



La somme de l'aire entre 10,42min et 11,10min est utilisée pour évaluer la concentration de DINP.

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication	Page	Effective En vigueur
	Manuel de référence de la sécurité des produits	C34-6	2004-01-20
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre			Amendment number- Numéro de la modification
Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-34 DÉTERMINATION DE PHTALATES DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION AU CHLORURE DE POLYVINYLE UTILISÉS PAR LES ENFANTS			32

9 CALCULS ET PRÉSENTATION DES RÉSULTATS

- 9.1 Calculer la concentration de phtalate(s) en pourcentage par poids dans l'échantillon selon l'équation suivante :

$$\text{phtalate } (\mu\text{g/g}) = \frac{\text{Aire spl}}{\text{Aire Istd spl}} \times \frac{\text{Aire Istd std}}{\text{Aire Std}} \times \frac{V \text{ (mL)}}{P \text{ (g)}} \times \text{Std (ng/}\mu\text{L)}$$

$$\text{phtalate \% (w/w)} = \frac{C \mu\text{g}}{\text{g}} \times \frac{1\text{mg}}{1000 \mu\text{g}} \times \frac{1\text{g}}{1000 \text{mg}} \times \text{Df} \times 100 = \frac{C \times \text{Df}}{10000}$$

où :

- C = Concentration de DINP ou de DEHP dans l'échantillon ($\mu\text{g/g}$)
 Df = Facteur de dilution (s'il y a lieu)
 P = Poids de l'échantillon utilisé (g).
 V = Volume final de l'échantillon. (50mL)

- 9.2 Lorsqu'il n'y a pas de signal détectable, on doit indiquer que le résultat de l'analyse est inférieur ou égal à la limite de détection de l'instrumentation utilisée (section 12.1). Lorsqu'on détecte la présence de phtalates, et leur concentration est égale ou supérieure à la limite de quantification de la méthode, on doit indiquer ce résultat (section 12.1). Lorsque le résultat se situe entre ces deux valeurs, l'échantillon doit être analysé de nouveau.
- 9.3 S'il y a lieu, l'écart moyen de l'analyse en double, ou l'écart type des analyses répétées (s pour $n > 2$) doit être calculé (*Note 1*), et les résultats des analyses doivent être présentés selon le format suivant :


N° d'échantillon	N° de spécimen	Esters de phtalate	% (p/p)
1	A	DINP DEHP	xx,x ± 2s xx,x ± 2s

10 PROCÉDURES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

Les procédures de contrôle de la qualité qui suivent doivent être effectuées en même temps que les analyses de l'échantillon.

Note 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	Page	Effective En vigueur
	Manuel de référence de la sécurité des produits Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire	C34-7	2004-01-20
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-34 DÉTERMINATION DE PHTALATES DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION AU CHLORURE DE POLYVINYLE UTILISÉS PAR LES ENFANTS			Amendment number- Numéro de la modification 32

- 10.1 Les lignes directrices suivantes doivent être suivies pour déterminer si le chromatographe fonctionne normalement et correctement :
- 10.1.1 Suivre le mode opératoire normalisé pour la chromatographie en phase gazeuse et s'assurer que les valeurs mesurées ne dépassent pas les limites de tolérance des valeurs attendues. Si les résultats des mesures de contrôle ne dépassent pas les limites acceptables, noter dans le dossier de l'échantillon analysé que l'étalonnage de l'instrument était « dans les limites de contrôle ». Si l'instrument est brisé ou dérégulé, le chromatographe doit immédiatement être réparé et/ou étalonné de nouveau pour que celui-ci remplit les conditions de fonctionnement prescrites avant de faire l'analyse.
- 10.2 La méthode d'essai doit être vérifiée conformément aux lignes directrices suivantes pour s'assurer qu'elle fonctionne correctement et normalement :
- 10.2.1 Analyser un échantillon dopé ou un échantillon de contrôle, si disponible, dans les mêmes conditions expérimentales à celles de l'échantillon, et s'assurer que le résultat ne dépasse pas les limites acceptables. Noter dans le dossier de l'échantillon que la méthode d'essai était « dans les limites de contrôle ». Si le résultat de l'essai pour l'échantillon de contrôle n'est pas dans les limites prescrites pour la méthode, l'analyse doit être répétée au complet.

11 PRÉCISION ET EXACTITUDE

- 11.1 *Répétabilité :*
 Lorsque la méthode d'essai fonctionne normalement et correctement, la différence entre les résultats d'analyses répétées, obtenus par le même analyste employant le même instrument dans des conditions de fonctionnement constantes avec de la matière identique, ne doit pas dépasser 13% (2,8 x %CV) pour le DINP et 8% (2,8 x %CV) pour le DEHP (limite de répétabilité à un niveau de probabilité de 95 %).
- Cette évaluation a été faite à l'aide d'un échantillon en blanc dopé au DINP à une concentration de 500 µg/g et au DEHP à une concentration de 25 µg/g level (n=10). Un échantillon positif de DEHP a aussi été évalué. Nous avons obtenu 8 % (2,8 x %CV).
- 11.2 *Reproductibilité :*
 Cette section est en voie de développement et sera ajoutée à une version révisée de la méthode lorsque complétée.
- 11.3 *Récupération :*
 La gamme de récupération va de 83 % à 122 % pour le DINP sur une plage d'essai de 200 à 1000µg/g, et de 86 % à 119 % pour le DEHP sur une plage d'essai de 5 à 100µg/g.
- 11.4 *Erreur :*
 Aucune erreur n'a été déterminée pour cette analyse.

 Health Santé Canada Canada	Title of publication-Titre de la publication Manuel de référence de la sécurité des produits		Page C34-8	Effective En vigueur 2004-01-20
	Livre 5 - Politiques et procédures de laboratoire			
Chapter and/or Section;-Number and title-Chapitre ou section-Numéro et titre Partie B : Section des méthodes d'essai, méthode C-34 DÉTERMINATION DE PHTALATES DANS LES PRODUITS DE CONSOMMATION AU CHLORURE DE POLYVINYLE UTILISÉS PAR LES ENFANTS				Amendment number- Numéro de la modification 32

12 LIMITES DE DÉTECTION ET DE QUANTIFICATION

12.1 Limites de détection et limites de quantification établies à partir d'une évaluation statistique du rendement global de la méthode C-34 :

Ester de phtalate	Limite de détection		Limite de quantification	
	(µg/g)	%(p/p)	(µg/g)	%(p/p)
Phtalate de diisononyle (DINP)	71.7	0.007	2186.8	0.02
Phtalate de bis(2-éthylhexyle) DEHP)	2.2	0.0002		0.0007

Les limites ont été déterminées à l'aide de la méthode D4210 de l'ASTM.

..... FIN.