

N° : T - 116
Date : 31 décembre 1999
Page : 1 de 9

1 PORTÉE

- 1.1 La présente méthode s'applique à la séparation et au dosage du 1,3-butadiène, de l'isoprène, de l'acrylonitrile, du benzène et du toluène (« substances volatiles ») dans la fumée principale de tabac.

2 MÉTHODE APPLICABLE

- 2.1 Méthode d'analyse T-115 de Santé Canada : Dosage du « goudron », de la nicotine et du monoxyde de carbone (CO) dans la fumée principale de tabac, 1999-12-31.

3 DÉFINITION

- 3.1 Pour une définition des termes utilisés dans le présent document, se reporter à la Méthode T-115.

4 RÉSUMÉ DE LA MÉTHODE

- 4.1 On piège les substances volatiles en faisant passer la fumée principale de tabac provenant de 10 cigarettes* dans disque (tampon) filtrant en fibre de verre, de 92 mm, puis dans des pièges cryogéniques contenant du méthanol. On dope les solutions de piégeage avec du D₆-benzène avant de les doser par CG/SM.

* Pour l'analyse d'autres produits du tabac, choisir un nombre de produits tel que les filtres pourront piéger toute la matière solide.

Nota : L'analyse et l'évaluation de certains produits à l'aide de cette méthode peuvent nécessiter l'utilisation de substances ou d'équipement potentiellement dangereux. Le présent document n'entend pas répondre à tous les aspects concernant la sécurité de son utilisation. Avant d'utiliser cette méthode normalisée, toute personne a la responsabilité de consulter les autorités compétentes et de prendre des mesures de protection de la santé et des mesures de sécurité qui tiennent compte des règlements en vigueur.

5 APPAREILLAGE ET ÉQUIPEMENT

- 5.1 Équipement nécessaire au fumage mécanique des produits du tabac, tel que défini dans la méthode T-115.
- 5.2 Équipement nécessaire au conditionnement, tel que défini dans la méthode T-115.
- 5.3 Équipement nécessaire au marquage de la longueur des mégots, tel que défini dans la méthode T-115.
- 5.4 Balance analytique précise à au moins quatre places décimales.
- 5.5 Impacteurs en verre, de 70 mL, munis de frittés très grossiers.
- 5.6 Tube en tygon, avec raccords.
- 5.7 Vase de Dewar.
- 5.8 Thermomètre (de -100 à 40 °C).

- 5.9 Fioles jaugées de 10, 25, 50 et 100 mL.
- 5.10 Pipettes jaugées ou seringues étanches, capacité de 100 à 1000 µL.
- 5.11 Système CG/SM Varian Saturn I, comportant un échantillonneur automatique 8100, un CG 3400 muni d'un injecteur 1077 à débit divisé/sans débit divisé et d'un détecteur à piège à ions (ou l'équivalent).
- 5.12 Colonne DB-5MS, 60 m x 0,32 mm x 1 µm, de J&W Scientific (ou l'équivalent), avec une ligne de transfert de 1 m x 0,25 mm en silice fondue désactivée.
- 5.13 Étuve pour le séchage de la verrerie.
- 5.14 Mélangeur vortex.
- 5.15 Spectrophotomètre.

6 RÉACTIFS ET MATÉRIEL

Nota : Tous les réactifs doivent être, au minimum, des réactifs de qualité analytique.

- 6.1 Glace carbonique.
- 6.2 Propan-2-ol.
- 6.3 Méthanol distillé en verre ou l'équivalent.
- 6.4 Alcool de qualité réactif.
- 6.5 D₆-Benzène, de pureté égale ou supérieure à 99 %.
- 6.6 1,3-Butadiène.
- 6.7 Isoprène.
- 6.8 Acrylonitrile.
- 6.9 Benzène.
- 6.10 Toluène.

7 PRÉPARATION DE LA VERRERIE

- 7.1 Le lavage et le séchage doivent être effectués de manière à ce que la verrerie ne constitue pas une source de contamination.

8 PRÉPARATION DES SOLUTIONS

- 8.1 Sans objet.

9 PRÉPARATION DES ÉTALONS

9.1 Préparation des étalons (sauf l'étalon de 1,3-butadiène)

- 9.1.1 Préparer quatre étalons primaires en pesant précisément 100 µL d'isoprène, d'acrylonitrile, de benzène et de toluène dans quatre fioles jaugées de 10 mL. Compléter avec du méthanol, puis bien mélanger.
- 9.1.2 Préparer un étalon secondaire mixte en transférant une portion appropriée de chacun des étalons primaires dans une fiole jaugée de 25 mL. Compléter avec du méthanol, puis bien mélanger.
- 9.1.3 Préparer une solution de D₆-benzène en transférant le contenu d'une ampoule de 1 g dans une fiole jaugée de 10 mL. Compléter avec du méthanol, puis bien mélanger.
- 9.1.4 Préparer un étalon interne de dopage en diluant 4 mL de la solution

ci-dessus (9.1.3) jusqu'à 100 mL avec du méthanol; bien mélanger. Conserver des portions de cette solution de dopage à -20 °C dans des fioles de 25 mL munis de bouchons recouverts de téflon.

9.1.5 Préparer cinq solutions d'étalonnage en ajoutant 100 µL de solution étalon interne de dopage dans cinq fioles jaugées de 10 mL. Rincer les parois avec du méthanol, puis ajouter des portions appropriées d'étalon secondaire dans chaque fiole. Compléter avec du méthanol, puis bien mélanger.

9.1.6 Transférer les solutions dans une série de flacons pour échantillonneur automatique munis d'une étiquette et d'un septum recouvert de téflon; conserver ces flacons à - 20 °C jusqu'au moment de les utiliser.

Nota : N'utiliser chaque flacon qu'une seule fois.

9.2 Préparation des étalons de 1,3-butadiène

9.2.1 Relier l'une des extrémités d'un tube en tygon au robinet de la bouteille de 1,3-butadiène, et l'autre extrémité à une pipette Pasteur; plonger la pointe de la pipette Pasteur dans une fiole jaugée de 100 mL contenant du méthanol jusqu'à la base du col. Ouvrir le robinet et laisser barboter doucement le 1,3-butadiène dans le méthanol pendant environ cinq minutes. Compléter avec du méthanol et bien mélanger.

9.2.2 À l'aide d'une pipette, prélever 1 mL de cette solution primaire et mettre dans une fiole jaugée propre de 100 mL; compléter avec du méthanol et bien mélanger.

9.2.3 Détermination de la concentration de la solution étalon secondaire

9.2.3.1 À l'aide d'une pipette, prélever 1 mL de solution étalon secondaire et mettre dans une fiole jaugée de 100 mL; compléter avec du méthanol et bien mélanger.

9.2.3.2 À l'aide d'un spectrophotomètre, mesurer l'absorbance de la solution à 217 nm en utilisant de l'alcool comme blanc. Faire les dilutions appropriées pour que l'absorbance (A) se situe dans la plage de 0,2 - 0,6.

9.2.3.3 Calculer la concentration de la solution étalon secondaire à l'aide de l'équation suivante :

$$\text{Conc. } (\mu\text{g/mL}) = \frac{A}{20\ 893\ \text{L/mole}} \times 54\ \text{g/mole} \times \frac{1000\ \text{mg/g}}{1000\ \text{mL/L}} \times \frac{100\ \text{mL}}{1\ \text{mL}} \times 1000\ \mu\text{g/mg}.$$

9.2.4 Une fois la concentration de la solution étalon secondaire déterminée, préparer un minimum de quatre solutions d'étalonnage dont les concentrations correspondent aux concentrations prévues (en général, dans la plage de 5 à 50 µg/mL).

9.2.5 Ajouter 100 µL de solution étalon interne dans chacune des fioles jaugées de 10 mL. Ajouter aussi une portion appropriée de solution étalon secondaire; compléter avec du méthanol.

- 9.2.6** Transférer les solutions dans une série de flacons pour échantillonneur automatique munis d'une étiquette et d'un bouchon à septum recouvert de téflon; conserver à -20 °C jusqu'au moment de les utiliser.

Nota : N'utiliser chaque flacon qu'une seule fois.

10 ÉCHANTILLONNAGE

- 10.1** L'échantillonnage des produits du tabac à analyser doit être effectué conformément à la méthode T-115.

11 PRÉPARATION DES PRODUITS DU TABAC

- 11.1** Le conditionnement des produits doit être effectué conformément à la méthode T-115.
- 11.2** La longueur de mégot des cigarettes, des équivalents-cigarettes, des bidis et des cigares doit être indiquée conformément à la méthode T-115.
- 11.3** Les cigarettes à être fumées dans des conditions intenses doivent être préparées conformément à la méthode T-115.

12 PRÉPARATION DE LA MACHINE À FUMER

12.1 Conditions ambiantes

- 12.1.1** Les conditions ambiantes de fumage doivent être celles décrites dans la méthode T-115.

12.2 Conditions relatives à la machine à fumer

- 12.2.1** Les conditions relatives à la machine à fumer doivent être celles décrites dans la méthode T-115.

13 PRODUCTION D'ÉCHANTILLONS

- 13.1** Fumer les cigarettes et prélever la MPT conformément à la méthode T-115, mais en tenant compte des modifications suivantes :
- 13.1.1** Les cigarettes sont fumées sur une machine rotative à 20 canaux (voir diagramme).

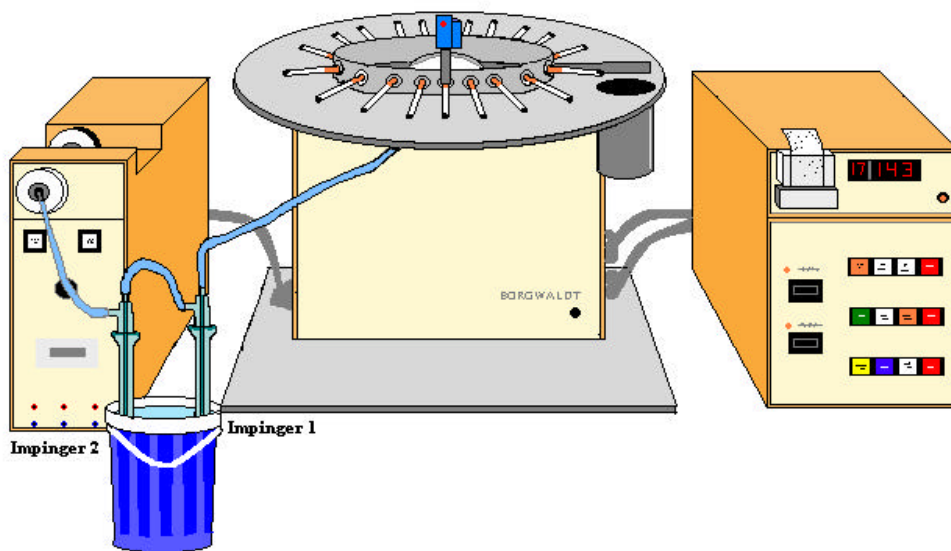


Fig 3: Set-up using two 70ml impingers in a cryogenic bath (-70°C)

Figure 3 : Montage comportant l'utilisation de deux impacteurs de 70 mL plongés dans un bain cryogénique.

Impinger 1 : Impacteur 1
Impinger 2 : Impacteur 2

- 13.1.2 Préparer les impacteurs en ajoutant dans chacun 10 mL de méthanol.
- 13.1.3 Plonger les impacteurs dans un bain de glace carbonique et d'isopropanol (température de - 70 °C ou moins).
- 13.1.4 Les frités doivent être complètement immergés dans le méthanol.
- 13.1.5 Insérer un porte-filtre muni d'un disque (tampon) en fibre de verre dans une seringue de la machine à fumer, puis relier deux impacteurs en série au porte-filtre. Relier le premier impacteur au porte-filtre de 92 mm.

14 ANALYSE DES ÉCHANTILLONS

- 14.1** Doper la solution contenue dans chaque impacteur avec 100 µL de la solution d'étalon interne. Mélanger dans le mélangeur vortex pendant environ 10 secondes
- 14.2** Décanter des portions de solution provenant de chaque impacteur dans deux flacons pour échantillonneur automatique munis d'une étiquette (quatre flacons au total). Remplir chaque flacon jusqu'à la base du col et boucher avec un septum recouvert de téflon. NE PAS TROP REMPLIR LES FLACONS.
- 14.3** Conserver les échantillons au congélateur (-20 °C) jusqu'à 48 heures avant l'analyse.
- 14.4 Analyse instrumentale : Conditions du CG/SM**

Température de l'injecteur	220 °C.
Température de la colonne	35 °C pendant six minutes puis 20 °C par minute jusqu'à 225 °C, maintenir six minutes.
Pression dans la colonne	13 lb/po ² .
Température de la ligne de transfert	200 °C.
Température du collecteur	240 °C.

Injecter 1 µL de solution méthanolique dans le CG/SM, qui est utilisé en mode à débit divisé (30 mL/minute).

Utiliser le CG/SM en mode pleine échelle (de 50 à 200 uma). Pour le dosage, mesurer l'aire sous les pics correspondant aux ions suivants :

1,3-Butadiène	51+52
Isoprène	67
Acrylonitrile	52
Benzène	78
D6-Benzène	84
Toluène	91.

Nota : Ces masses ont été choisies, car elles correspondent à la meilleure réponse (c.-à-d., pic de base) et permettent d'éviter toute perturbation possible par des pics correspondant à des ions similaires. Les ions utilisés pour le dosage peuvent varier selon la configuration de l'instrument.

14.5 Calculs

14.5.1 Courbe d'étalonnage

- 14.5.1.1** Obtenir une courbe d'étalonnage au début de chaque série d'analyses ou « projet ». Injecter chaque solution étalon une fois et créer un fichier d'étalonnage à l'aide de la méthode de dosage de l'étalon interne disponible avec le logiciel du système Saturn.

14.5.2

Calcul de la concentration

14.5.2.1 Utiliser le logiciel accompagnant le système CG/SM pour obtenir des résultats pour chaque analyte à partir de la concentration des solutions étalons. Les résultats sont exprimés en µg/mL. Utiliser la formule suivante pour calculer les résultats finals.

$$\text{Analyte } (\mu\text{g/cigarette}) = \frac{\text{conc. d'analyte dans l'échantillon } (\mu\text{g/mL}) \times \text{volume (mL)}}{\text{nombre de cigarettes}}$$

15 CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

15.1 Chromatogramme typique

15.1.1 Voir l'annexe 1.

15.2 Taux de récupération et niveaux de contamination

15.2.1 Afin de déterminer l'efficacité de piégeage, traiter le contenu des deux impacteurs comme des échantillons distincts et déterminer la quantité de substances volatiles dans chacun. Déterminer la quantité de chaque analyte dans le deuxième impacteur et signaler le résultat en pourcentage de la quantité dans le premier. En général, la quantité « transportée » est inférieure à 1 % pour tous les analytes, à l'exception du 1,3-butadiène et de l'isoprène pour lesquels cette valeur ne dépasse pas normalement 3 %. Dans la plupart des cas, il suffit d'analyser le contenu du premier impacteur.

15.2.2 Analyser des blancs de réactifs (BR) à tous les 20 échantillons. De temps en temps, il y a de petites quantités de toluène dans le méthanol; en présence d'une telle contamination, suivre de près la situation. Il n'est pas nécessaire d'analyser un blanc fortifié (BF), car, dans le présent cas, les échantillons ne font l'objet d'aucune préparation.

15.3 Limite de détection de la méthode (LDM) et limite de dosage (LDD)

15.3.1 La LDM est définie comme étant la concentration correspondant à un rapport signal/bruit de 3/1. La LDD est définie comme étant la concentration correspondant à un rapport signal/bruit de 10/1. En raison de différences chromatographiques et de l'effet du solvant sur le pic du 1,3-butadiène, la LDM et la LDD sont différentes pour chaque analyte. Voici les valeurs estimées de la LDM et de LDD :

	LDM	LDD
1,3-Butadiène	0,3	1
Isoprène	0,05	0,2
Acrylonitrile	0,3	1
Benzène	0,05	0,2
Toluène	0,05	0,2

Nota : La colonne DB-5 utilisée dans cette méthode n'est pas la meilleure qui soit pour le dosage de l'acrylonitrile. Elle donne un pic de

forme médiocre, ce qui se traduit par une LDM et une LDD beaucoup plus élevées pour cet analyte. Une colonne plus polaire serait mieux adaptée à l'acrylonitrile. Toutefois, dans le plupart des cas, les limites de détection sont acceptables pour les matrices auxquelles s'applique cette méthode.

15.4 Stabilité des réactifs et des échantillons

- 15.4.1** Les mélanges étalons sont stables pendant au moins une semaine s'ils sont conservés à -20 °C. Une fois le septum percé, l'isoprène s'évapore rapidement. Chaque flacon n'est donc utilisé qu'une seule fois.
- 15.4.2** Les étalons de 1,3-butadiène sont stables pendant environ une semaine s'ils sont conservés à -20 °C. Une fois le septum percé, le flacon est jeté.
- 15.4.3** Il faut préparer de nouvelles solutions mères de substances volatiles au début de chaque projet. On peut conserver ces solutions de travail au congélateur pendant au moins deux semaines.
- 15.4.4** L'acrylonitrile, le benzène et le toluène sont nettement moins volatils que le 1,3-butadiène et l'isoprène, et les solutions mères de ces substances sont stables pendant un mois au maximum si elles sont conservées à -20 °C.
- 15.4.5** La solution étalon secondaire de 1,3-butadiène peut être réutilisée presque indéfiniment, car on détermine sa concentration chaque fois que l'on prépare des étalons de travail.
- 15.4.6** Les échantillons sont stables à -20 °C pendant 48 heures au maximum, si le septum n'a pas été percé. Il faut préparer au moins deux flacons pour chaque échantillon, car le flacon, une fois son septum percé, est jeté.

16 MODIFICATIONS POUR CONDITIONS DE FUMAGE INTENSE

- 16.1** Dans des conditions de fumage intense, la fumée de cinq cigarettes est piégée dans :
- 20 mL de méthanol contenu dans un impacteur. Chaque impacteur est dopé avec 200 µL de solution d'étalon interne pour dopage.

17 RÉFÉRENCES

- 17.1** Byrd, G.D., K.W. Fowler, R.D. Hicks, M.E. Lovette et M.F. Borgerding. Isotope dilution gas chromatography-mass spectrometry in the determination of benzene, toluene, styrene and acrylonitrile in mainstream cigarette smoke, *J. Chromat.*, 503, 1990, p. 359-368.
- 17.2** Brunnemann, K.D., M.R. Kagan, J.E. Cox et D. Hoffmann. Analysis of 1,3-butadiene and other selected gas-phase components in cigarette mainstream

and sidestream smoke by gas chromatography-mass selective detection, *Carcinogenesis*, 11, 1990, p. 1863-1868.

- 17.3 Brunnemann, K.D., M.R. Kagan, J.E. Cox et D. Hoffmann. Determination of benzene, toluene and 1,3-butadiene in cigarette smoke by GC-MSD. Analysis of 1,3-butadiene and other selected gas-phase components in cigarette mainstream and sidestream smoke by gas chromatography-mass selective detection, *Exp. Pathol*, 11, 1989, p. 108-113.

ANNEXE

Annexe : Chromatogramme typique

