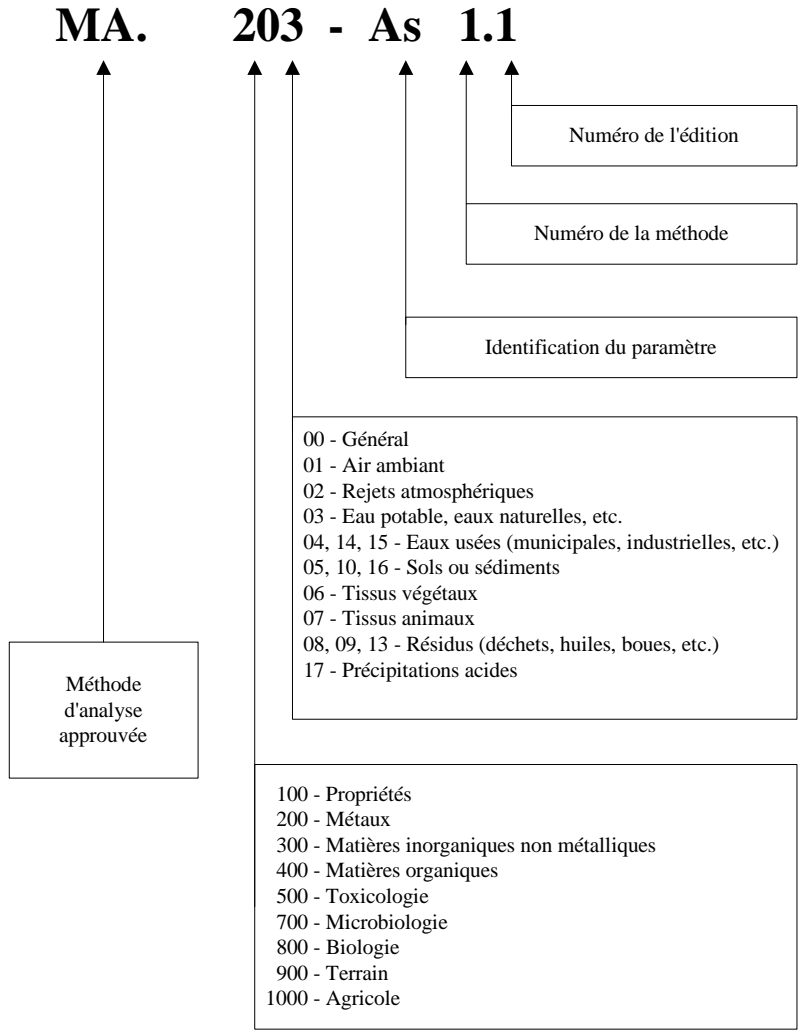


MA. 400 – BPC 1.0
Édition : 1998-05-08
Révision : 2003-09-18 (2)

Méthode d'analyse
Détermination des biphényles polychlorés :
méthode par congénères

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 8 mai 1998

Historique de la méthode

En 1994, un comité a été formé à la Direction des laboratoires du ministère de l'Environnement et de la Faune afin de dégager un constat face à la problématique du dosage des BPC au Québec. À la suite du dépôt du rapport de ce comité, une nouvelle approche pour le dosage des BPC par congénère a été élaborée.

Ce document, MA. 400 - BPC 1.0, couvre quatre groupes de matrices, soit les matières solides, les matières liquides organiques, les eaux et les frottis. Il remplace entre autres les documents suivants : MA. 408 - BPC 1.0, MA. 408 - BPC 2.0, MA. 408 - BPC 3.0 et MA. 409 - BPC 1.0 (voir bibliographie). Cette méthode est utilisée dans les laboratoires de la division Chimie organique du Laboratoire des pollutions industrielles, Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec.

Reproduction et traduction, même partielles, interdites sans l'autorisation du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, ministère de l'Environnement du Québec.

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,
Détermination des biphenyles polychlorés; méthode par congénères. MA. 400 – BPC
1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 45 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	8
3.1. Interférence	8
3.2. Limite de détection (LDM), limite de quantification (LQM), fidélité, incertitude	8
3.3. Sensibilité	10
3.4. Justesse	12
4. CONSERVATION	12
5. APPAREILLAGE	12
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	13
7. PROTOCOLE ANALYTIQUE	19
7.1. Préparation spéciale de la verrerie	19
7.2. Extraction des échantillons	19
7.3. Purification des échantillons	23
7.4. Dosage	27
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	33
8.1. Critères d'identification des bpc	33
8.2. Calcul des 41 congénères spécifiques et des BPC totaux	34
8.3. Expression des résultats	36
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	38
10. BIBLIOGRAPHIE	39
ANNEXE	41

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 - Répétabilité.....	10
Tableau 2 - Sensibilité au dosage pour le GC-ECD et le GC-MS	11
Tableau 3 - Justesse	12
Tableau 4 - Composition de la solution mère des étalons de recouvrement.....	15
Tableau 5 - Composition de la solution mère des étalons volumétriques.....	15
Tableau 6 - Composition de la solution mère DSJ	16
Tableau 7 - Solutions étalons servant au dosage par GC-ECD et GC-MS.....	17
Tableau 8 - Composition de la solution fenêtre.....	18
Tableau 9 - Ajout des étalons volumétriques aux différents extraits.....	27
Tableau 10 - Ions utilisés pour l'acquisition des BPC par GC-MS	31
Tableau 11 - Utilisation des congénères spécifiques et des étalons volumétriques pour le dosage par GC-ECD et GC-MS des BPC non étalonnés.....	36
Tableau 12 - Correction des BPC à l'aide des étalons de recouvrement	37
Tableau 13 - Plages typiques d'étalonnage par GC-ECD et GC-MS (pg/μl).....	41
Tableau 14 - Validation statistique pour les matières liquides organiques (MS et ECD)	42
Tableau 15 - Validation statistique pour les matières solides (MS et ECD)	43
Tableau 16 - Validation statistique pour les eaux (MS)	44
Tableau 17 - Validation statistique pour les frottis (MS et ECD).....	45

INTRODUCTION

Les biphényles polychlorés, ou BPC, sont des composés synthétiques formés de deux noyaux benzéniques joints par un de leurs sommets et 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 condensateurs électriques.

Cette méthode consiste, dans un premier temps, à doser et à rapporter spécifiquement 41 congénères de BPC qui sont ciblés soit pour leur toxicité, leur persistance dans l'environnement ou leur abondance dans les quatre mélanges commerciaux les plus fréquemment utilisés au Québec, à savoir les Aroclor[®] 1242, 1248, 1254 et 1260. Les congénères ciblés servent à générer des facteurs de réponse moyens qui permettent de calculer la concentration des autres BPC présents dans l'échantillon. Un total, défini comme « BPC totaux », est obtenu par la somme des 41 congénères spécifiques et des autres BPC non étalonnés; précisons que les BPC constituant ce total sont des BPC ayant entre 3 et 10 atomes de chlore. La méthode permet de souligner qualitativement, lorsque possible, la présence d'un ou de plusieurs Aroclor[®].

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet la détermination des BPC par congénère dans les quatre groupes de matrices suivantes : eaux (incluant matières dangereuses liquides), matières solides (sols, sédiments, matières dangereuses solides, boues, etc.), matières liquides organiques (telles que huiles, solvants, etc.) et frottis.

Cette méthode permet le dosage des BPC par congénère avec deux types de détecteur, soit le détecteur à capture d'électrons (ECD) et le spectromètre de masse (MS). Les plages d'étalonnage au dosage sont énumérées à l'intérieur du tableau 13 présenté en annexe. L'énumération des congénères de BPC est faite par ordre croissant de temps de rétention sur une colonne de type DB5-MS. De façon générale, les plages d'étalonnage des congénères sont les suivantes : 10 à 150 g/μl en GC-ECD et 10 à 2 000 pg/μl en GC-MS.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les biphényles polychlorés contenus dans l'échantillon sont extraits avec de l'hexane. Dans le cas des solides et des frottis, l'extraction est faite à l'aide d'un bain à ultrason. L'extraction à l'agitateur rotatif et à l'ampoule est utilisée pour les eaux. La mise en contact est utilisée pour les matières liquides organiques telles que huiles, solvants, etc.

L'extrait est ensuite purifié en trois étapes : un traitement à l'acide sulfurique pour éliminer les substances polaires, la séparation de la fraction contenant les hydrocarbures de celle contenant

les BPC à l'aide d'une colonne d'alumine activée et, enfin, un traitement avec cuivre pour éliminer les composés sulfurés .

Après concentration de l'extrait, celui-ci est dosé par GC-ECD ou GC-MS. Les eaux et les sols sont normalement dosés par GC-MS alors que les matières liquides organiques (huiles, solvants, etc.) et les frottis sont d'abord dosés en GC-ECD puis en GC-MS si nécessaire.

Les 41 congénères spécifiques sont rapportés individuellement et le paramètre « BPC totaux » est calculé grâce à la somme des BPC spécifiques et des autres BPC calculés à l'aide d'un facteur de réponse moyen. Les groupes homologues sont rapportés lorsque le dosage a été effectué en GC-MS.

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 ».

Des tableaux situés en annexe sont utilisés pour plusieurs des paramètres de la section fiabilité.

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.

D'autres composés organiques, notamment ceux qui sont combinés avec le chlore, le soufre et le phosphore, peuvent interférer avec les BPC lors du dosage en ECD. La procédure de purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer.

Les hydrocarbures ont un effet de suppression du signal en GC-ECD : il est très important de s'assurer que les hydrocarbures présents dans la matrice ont été séparés des BPC lors de l'obtention de l'extrait final servant au dosage. Si des hydrocarbures sont malgré tout présents avec les BPC, il faut s'assurer que leur concentration n'a pas d'effet sur le détecteur à capture d'électrons. Selon le modèle du ECD, les hydrocarbures ont un effet de suppression du signal à partir de concentrations différentes; il faut donc avoir bien évalué le détecteur ECD avant de travailler au dosage des BPC dans des matrices huileuses.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION (LDM), LIMITE DE QUANTIFICATION (LQM), FIDÉLITÉ, INCERTITUDE

Précisions concernant la validation statistique

Les LDM, les LQM, le pourcentage de récupération ainsi que la réplicabilité sont rapportées pour chaque congénère, exception faite des coéluants où une valeur combinée est disponible.

Il est à noter que les LDM et LQM sont des valeurs combinées pour le GC-ECD et le GC-MS. En effet, les LDM et LQM sont les LDM et LQM obtenues par GC-ECD ou GC-MS les plus élevées et légèrement arrondies; il en est de même pour les réplicabilités et les récupérations. Dans le cas des doublets IUPAC n^{os} 18 et 17 et IUPAC n^{os} 82 et 151, les LDM, LQM, récupération et réplicabilité sont celles disponibles en MS puisqu'il n'est pas possible de distinguer ces congénères en GC-ECD.

Validation statistique pour l'analyse des BPC par congénère dans des matières liquides organiques par GC-MS et GC-ECD

Le type de matrice utilisée était une huile à moteur usée dopée à l'aide de la solution mère DSJ (tableau 6). La quantité utilisée pour l'extraction était de 1,0 g d'huile et le volume final de l'extrait de 5,0 ml. La densité était de 0,88 g/ml. L'extrait final était analysé par GC-ECD et GC-MS.

Lorsque des interférences ou effets de matrices n'ont pas permis de valider un congénère individuel, les renseignements générés pour un autre congénère individuel de même famille et dont les LDM et LQM sont les plus élevées sont utilisés pour le congénère affecté.

Le tableau 14 fait la synthèse des renseignements obtenus pour la validation statistique effectuée sur des matières liquides organiques. De façon générale, les valeurs moyennes des LDM, LQM, récupération et réplicabilité sont respectivement de 0,04 mg/l, 0,13 mg/l, 102 % et 3,3 % par congénère.

Validation statistique pour l'analyse des BPC par congénère dans des matières solides par GC-MS et GC-ECD

Le type de matrice utilisée était un sol dopé à l'aide de la solution mère DSJ. La quantité utilisée pour l'extraction était de 5,0 g et le volume final de l'extrait de 2,0 ml. L'extrait final était analysé par GC-ECD et GC-MS.

Le tableau 15 fait la synthèse des renseignements obtenus pour la validation statistique effectuée sur des matières solides. De façon générale, les valeurs moyennes des LDM, LQM, récupération et réplicabilité sont respectivement de 6,0 µg/kg, 20 µg/kg, 87 % et 3,0 % par congénère.

Validation statistique pour l'analyse des BPC par congénère dans des eaux par GC-MS

Le type de matrice utilisée était un effluent de raffinerie de pétrole dopé à l'aide de la solution mère DSJ. Le volume utilisé pour l'extraction était de 0,80 litre et le volume final de l'extrait de 2,0 ml. L'extrait final était analysé en GC-MS.

Le tableau 16 fait la synthèse des renseignements obtenus pour la validation statistique effectuée sur des eaux. De façon générale, les valeurs moyennes des LDM, LQM, récupération et réplicabilité sont respectivement de 0,01 µg/l, 0,03 µg/l, 92 % et 2,1 % par congénère.

Validation statistique pour l'analyse des BPC par congénère dans les frottis par GC-MS et GC-ECD

Aucun frottis n'a fait l'objet de validation. Cependant, comme dans la grande majorité des cas les frottis sont constitués de matières liquides organiques (surtout des huiles), les validations statistiques des matières liquides organiques ont été utilisées pour déduire les renseignements relatifs aux frottis.

Le volume final de l'extrait sera de 5,0 ml (comme pour les matières liquides organiques).

Le tableau 17 fait la synthèse des renseignements obtenus de cette façon pour les frottis. De façon générale, les valeurs moyennes des LDM, LQM, récupération et réplicabilité sont respectivement de 0,05 µg, 0,15 µg, 102 % et 3,3 % par congénère.

Répétabilité

Les données de répétabilité pour les différentes natures sont énumérées dans le tableau ci-dessous. Les contrôles de la qualité utilisés pour générer la répétabilité sont basés sur un contenu en BPC total puisque les normes au Québec sont édictées en ce sens.

Tableau 1 - Répétabilité

Nature	Répétabilité	Répétabilité (%)	Niveau (BPC totaux)
Matières solides (µg/kg)	184,50	6,15	3000
Matières solides (µg/kg)	44,55	4,46	1000
Matières liquides aqueuses (µg/l)	0,58	7,24	8
Matières liquides aqueuses (µg/l)	0,24	11,93	2
Matières liquides organiques (mg/kg)	1,13	11,35	10
Matières liquides organiques (mg/kg)	2,33	4,67	50
Frottis (µg total)	7,38	14,76	50

3.3. SENSIBILITÉ

La sensibilité correspond à la pente de la courbe d'étalonnage (droite de régression). Elle est en fonction de l'appareil utilisé. L'équation de la droite de régression est présentée à la section 8 - Calcul et expression des résultats.

Tableau 2 - Sensibilité au dosage pour le GC-ECD et le GC-MS

Nom du composé	ECD Pente *	MS Pente *
CI-3 IUPAC 18+17	0,606	0,878
CI-3 IUPAC 28+31	0,868	1,030
CI-3 IUPAC 33	0,715	1,020
CI-4 IUPAC 52	0,729	0,674
CI-4 IUPAC 49	0,855	0,698
CI-4 IUPAC 44	0,940	0,597
CI-4 IUPAC 74	0,844	0,906
CI-4 et CI-5 IUPAC 70+95	0,794	0,971 (70) 0,456 (95)
CI-5 IUPAC 101	0,800	0,994
CI-5 IUPAC 99	0,850	1,080
CI-5 IUPAC 87	0,999	0,707
CI-5 IUPAC 110	0,794	0,886
CI-6 et CI-5 IUPAC 151+82	0,829	0,820 (82) 0,559 (151)
CI-6 IUPAC 149	0,669	0,292
CI-5 IUPAC 118	0,590	0,931
CI-6 IUPAC 153	0,640	0,649
CI-6 IUPAC 132	0,877	0,508
CI-5 IUPAC 105	0,876	1,050
CI-6 IUPAC 158+138	0,744	0,595
CI-7 IUPAC 187	1,530	0,973
CI-7 IUPAC 183	1,620	0,978
CI-6 IUPAC 128	1,750	0,820
CI-7 IUPAC 177	1,450	0,866
CI-7 IUPAC 171	1,430	0,835
CI-6 IUPAC 156	1,340	1,210
CI-7 IUPAC 180	1,340	0,946
CI-7 IUPAC 191	1,440	1,210
CI-6 IUPAC 169	0,577	1,080
CI-7 IUPAC 170	1,360	0,860
CI-8 IUPAC 199	1,200	0,569
CI-9 IUPAC 208	1,900	0,431
CI-8 IUPAC 195	1,130	0,557
CI-8 IUPAC 194	0,964	0,554
CI-8 IUPAC 205	0,979	0,778
CI-9 IUPAC 206	0,846	0,356
CI-10 IUPAC 209	0,747	0,384

NOTE – La pente est exprimée sans unité puisqu’il s’agit du quotient du ratio de réponses sur le ratio de concentrations.

3.4. JUSTESSE

Les données de justesse pour les différentes natures sont énumérées dans le tableau ci-dessous.

Tableau 3 - Justesse

Nature	Justesse (%)	Niveau (BPC totaux)
Matières solides ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	84,3	15
Matières liquides aqueuses ($\mu\text{g}/\text{l}$)	96,9	0,10
Matières liquides organiques (mg/kg)	93,1	0,25
Frottis (μg total)	93,1	0,25

4. CONSERVATION

Pour l'application du Règlement sur les matières dangereuses, les renseignements sur les modes de prélèvement et 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 ».

Les autres types d'échantillon sont conservés selon le mode suivant :

Les matières solides peuvent être conservées 6 mois à 4 °C. Cependant, les sols peuvent être conservés 2 semaines à 4 °C et indéfiniment à -20 °C.

Les matières liquides organiques et les frottis peuvent être conservés 6 mois à 4 °C.

Les eaux 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. Chromatographe en phase gazeuse, muni d'un injecteur capillaire split/splitless et d'un détecteur à capture d'électrons Ni^{63}
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire « fused silica » d'une longueur de 30 m x 0,25 mm Di, de type DB-5MS (ou équivalent) dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 μm
- 5.3. Spectromètre de masse basse résolution permettant l'impact électronique
- 5.4. Colonne de verre
- 5.5. Évaporateur rotatif
- 5.6. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,0001 g

- 5.7. Agitateur Vortex
- 5.8. Système d'évaporation sous jet d'azote
- 5.9. Colonne en verre de 30 cm x 2,5 cm Di munie d'un robinet en téflon
- 5.10. Centrifugeuse pour tubes de 50 ml et 250 ml
- 5.11. Échantillonneur automatique couplé au chromatographe en phase gazeuse
- 5.12. Logiciel permettant l'acquisition et le traitement de données
- 5.13. Agitateur culbuteur (de type « Réax »)
- 5.14. Agitateur rotatif (de type « Rollacell »)
- 5.15. Bain à ultrasons

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 grade » ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S. à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs est de l'eau distillée, 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 chlorhydrique 1,0 N

Diluer, par exemple, 83 ml de HCl dans environ 800 ml d'eau, laisser refroidir et compléter à 1 000 ml.

6.3. Solution saturée de chlorure de sodium

Dissoudre, par exemple, 65 g de NaCl dans environ 180 ml d'eau et compléter à 200 ml avec de l'eau.

6.4. Bicarbonate de sodium, NaHCO₃ (CAS no 144-55-8)

6.5. Cuivre métallique (20 - 30 Mesh)

6.6. Sulfate de sodium anhydre, 12 - 60 Mesh, Na₂SO₄

Traiter le Na₂SO₄ en le chauffant à 650 °C pendant une nuit afin d'éliminer les impuretés et l'eau.

- 6.7. Alumine activité I (70-230 Mesh), Al₂O₃ (CAS n° 1344-28-1)

NOTE – Éviter de laisser l'alumine à l'air libre car elle s'hydrate facilement. Conserver au dessiccateur lorsque le contenant est ouvert.

- 6.8. Acétone, CH₃COCH₃ (CAS n° 67-64-1)

- 6.9. Hexane, C₆H₁₄ (CAS n° 110-54-3)

- 6.10. Dichlorométhane (CAS n° 75-09-2)

- 6.11. Solution commerciale d'Aroclor[®] 1242 à précisément environ 100 µg/ml

La concentration indiquée ci-dessus est à titre indicatif. Le solvant est préférablement l'hexane ou l'isooctane.

- 6.12. Solution commerciale d'Aroclor[®] 1254 à précisément environ 100 µg/ml

- 6.13. Solution commerciale d'Aroclor[®] 1260 à précisément environ 100 µg/ml

- 6.14. Solution d'Aroclor[®] 1242-1254-1260 à précisément environ 0,5 µg/ml chacun pour la vérification des temps de rétention des BPC autres dans la table d'étalonnage (GC-ECD) et la validation des gabarits utilisant les 41 congénères spécifiques (GC-ECD et GC-MS)

Cette solution sert autant en GC-ECD qu'en GC-MS. 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 100 pg/µl pour le GC-ECD et 500 pg/µl pour le GC-MS.

- 6.15. Solution mère d'étalons de recouvrement à précisément environ 2000 pg/µl chacun

Cette solution mère sert à l'ajout des étalons de recouvrement (étalon de recouvrement = étalon analogue, cf. DR-12-VMC) et à l'étalonnage de l'alumine activée.

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 4 décrit les BPC présents dans cette solution mère d'étalons de recouvrement.

Tableau 4 - Composition de la solution mère des étalons de recouvrement

Nom du BPC « nature »	Concentration typique pg/µl	Légende
Cl-3 IUPAC n° 34	2 000	Cl - X = X nb d'atomes de chlore sur la molécule
Cl-5 IUPAC n° 109	2 000	IUPAC = International Union Pure and Applied Chemists
Cl-9 IUPAC n° 207	2 000	

6.16. Solution mère des étalons volumétriques (étalons internes) à précisément environ 5 000 pg/µl

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 5 décrit les BPC présents dans cette solution mère des étalons volumétriques.

Tableau 5 - Composition de la solution mère des étalons volumétriques

Nom du BPC « nature »	Concentration typique pg/µl
Cl-3 IUPAC n° 29	5 000
Cl-5 IUPAC n° 100	5 000
Cl-5 IUPAC n° 119	5 000
Cl-7 IUPAC n° 189	5 000

6.17. Solution mère des étalons de dosage à environ 2 000 pg/µl par congénère : solution DSJ*

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 DSJ est présentée au 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 injecté en GC-ECD.

NOTE – La solution DSJ a été nommée ainsi afin de souligner l'implication de Daniel St-Jacques, technicien au Centre, lors de la conception et l'élaboration de ce mélange de congénères.

- 6.18. Solutions servant à la préparation de la table d'étalonnage en GC-ECD et en GC-MS et au dosage des BPC par congénère (tableau 7)

Préparer ces solutions à partir des solutions mères suivantes : DSJ (cf. 6.17), étalons volumétriques (cf. 6.16) et étalons de recouvrement (cf. 6.15).

- 6.19. Solution « fenêtre » permettant l'ajustement des temps d'acquisition pour les différents ions en spectrométrie de masse

Cette solution est préparée à partir d'une solution commerciale regroupant les différents BPC pertinents solubilisés dans l'hexane ou l'isooctane. La solution de travail, dite « fenêtre », est préparée à partir de la ou des solutions commerciales et le produit final est dans l'hexane. Les BPC et leur concentration typique sont énumérés au tableau 8. Le premier et le dernier BPC d'une famille (Cl-4, Cl-5, etc.) sont énumérés dans l'ordre croissant d'élution sur une colonne de type DB5-MS.

Tableau 6 - Composition de la solution mère DSJ

Nom du congénère spécifique	Concentration typique (pg/ μ l)
Cl-3 IUPAC 18	2 000
Cl-3 IUPAC 17	500
Cl-3 IUPAC 28+31	2 000 + 1 500
Cl-3 IUPAC 33	2 000
Cl-4 IUPAC 52	2 000
Cl-4 IUPAC 49	2 000
Cl-4 IUPAC 44	2 000
Cl-4 IUPAC 74	2 000
Cl-4 et Cl-5 IUPAC 70+95	2 000 + 1 000
Cl-5 IUPAC 101	2 000
Cl-5 IUPAC 99	2 000
Cl-5 IUPAC 87	2 000
Cl-5 IUPAC 110	2 000
Cl-6 et Cl-5 IUPAC 151+82	2 000 + 500
Cl-6 IUPAC 149	2 000
Cl-5 IUPAC 118	2 000
Cl-6 IUPAC 153	2 000
Cl-6 IUPAC 132	2 000
Cl-5 IUPAC 105	500
Cl-6 IUPAC 158+138	500 + 2 000
Cl-7 IUPAC 187	2 000
Cl-7 IUPAC 183	2 000
Cl-6 IUPAC 128	2 000
Cl-7 IUPAC 177	2 000
Cl-7 IUPAC 171	2 000
Cl-6 IUPAC 156	2 000
Cl-7 IUPAC 180	2 000
Cl-7 IUPAC 191	2 000

Nom du congénère spécifique	Concentration typique (pg/μl)
CI-6 IUPAC 169	2 000
CI-7 IUPAC 170	2 000
CI-8 IUPAC 199	1 500
CI-9 IUPAC 208	2 000
CI-8 IUPAC 195	2 000
CI-8 IUPAC 194	2 000
CI-8 IUPAC 205	2 000
CI-9 IUPAC 206	2 000
CI-10 IUPAC 209	2 000

Tableau 7 - Solutions étalons servant au dosage par GC-ECD et GC-MS

Nom du congénère spécifique (pg/μl)	ECD-1	ECD-2	ECD-3	ECD-4	ECD-5	MS-1	MS-2	MS-3	MS-4	MS-5
CI-3 IUPAC 18	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-3 IUPAC 17	2,5	7,5	12,5	20	25	5	25	125	250	500
CI-3 IUPAC 28+31	17,5	52,5	87,5	140	175	35	175	875	1 750	3 500
CI-3 IUPAC 33	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-4 IUPAC 52	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-4 IUPAC 49	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-4 IUPAC 44	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-4 IUPAC 74	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-4 IUPAC 70	15(70+95)	45(70+95)	75(70+95)	120(70+95)	150(70+95)	20	100	500	1 000	2 000
CI-5 IUPAC 95						10	50	250	500	1 000
CI-5 IUPAC 101	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-5 IUPAC 99	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-5 IUPAC 87	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-5 IUPAC 110	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-6 IUPAC 151	12,5(151+82)	37,5(151+82)	62,5(151+82)	100(151+82)	125(151+82)	20	100	500	1 000	2 000
CI-5 IUPAC 82						5	25	125	250	500
CI-6 IUPAC 149	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-5 IUPAC 118	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-6 IUPAC 153	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-6 IUPAC 132	5	15	25	40	50	10	50	250	500	1 000
CI-5 IUPAC 105	2,5	7,5	12,5	20	25	5	25	125	250	500
CI-6 IUPAC 158+138	12,5	37,5	62,5	100	125	25	125	625	1 250	2 500
CI-7 IUPAC 187	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-7 IUPAC 183	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-6 IUPAC 128	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-7 IUPAC 177	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-7 IUPAC 171	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-6 IUPAC 156	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-7 IUPAC 180	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-7 IUPAC 191	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000

Nom du congénère spécifique (pg/µl)	ECD-1	ECD-2	ECD-3	ECD-4	ECD-5	MS-1	MS-2	MS-3	MS-4	MS-5
CI-6 IUPAC 169	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-7 IUPAC 170	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-8 IUPAC 199	7,5	22,5	37,5	60	75	15	75	375	750	1 500
CI-9 IUPAC 208	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-8 IUPAC 195	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-8 IUPAC 194	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-8 IUPAC 205	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-9 IUPAC 206	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
CI-10 IUPAC 209	10	30	50	80	100	20	100	500	1 000	2 000
Étalon de recouvrement										
CI-3 IUPAC 34	20	40	80	100	120	20	100	200	500	1 000
CI-5 IUPAC 109	20	40	80	100	120	20	100	200	500	1 000
CI-9 IUPAC 207	20	40	80	100	120	20	100	200	500	1 000
Étalons volumétriques										
CI-3 IUPAC 29	100	100	100	100	100	500	500	500	500	500
CI-5 IUPAC 100	100	100	100	100	100	500	500	500	500	500
CI-5 IUPAC 119	100	100	100	100	100	500	500	500	500	500
CI-7 IUPAC 189										

Tableau 8 - Composition de la solution fenêtre

Nom des congénères spécifiques	Concentration typique pg/µl
CI-1 IUPAC 1 (premier éluant)	250
CI-1 IUPAC 3 (dernier éluant)	250
CI-2 IUPAC 10	250
CI-2 IUPAC 15	250
CI-3 IUPAC 19	250
CI-3 IUPAC 37	250
CI-4 IUPAC 54	250
CI-4 IUPAC 77	250
CI-5 IUPAC 104	250
CI-5 IUPAC 126	250
CI-6 IUPAC 155	250
CI-6 IUPAC 169	250
CI-7 IUPAC 188	250
CI-7 IUPAC 189	250
CI-8 IUPAC 202	250
CI-8 IUPAC 205	250
CI-9 IUPAC 208	250
CI-9 IUPAC 206	250
CI-10 IUPAC 209	250

7. PROTOCOLE ANALYTIQUE

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 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

La verrerie utilisée doit être rincée de la façon décrite ci-dessous en connaissant la concentration des échantillons ayant été traités avec cette verrerie lors de la série précédente d'échantillons.

Pour ce faire, la verrerie des échantillons dont la teneur en BPC a été rapportée au-dessus du niveau 1 (étalonnage), et ce, quel que soit le nombre de congénères spécifiques présents au-dessus de ce niveau, est rincée individuellement à l'hexane (*cf.* 6.9) environ à trois reprises avec environ 10 ml chaque fois et un composite du dernier rinçage de toute la verrerie pour chaque échantillon contaminé est concentré à environ 1 ml et est injecté en GC-ECD.

Si la concentration en BPC de ce concentré de rinçage est inférieure à 10 pg/μl pour chacun des congénères spécifiques, la verrerie est mise au lavage. Dans le cas contraire, il faut recommencer une autre fois le rinçage et reprendre le dosage du concentré.

7.2. EXTRACTION DES ÉCHANTILLONS

Cette étape peut différer selon la nature des échantillons. C'est pourquoi des paragraphes distincts à l'intérieur de cette section seront décrits pour les quatre grands groupes de matrices visés par cette méthode.

NOTE – Les échantillons congelés sont mis au réfrigérateur (4 °C) le soir précédent la journée de l'extraction.

7.2.1. Eaux (eaux usées, eaux potables, effluents, etc.)

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et laisser reposer à la température de la pièce pendant 30 minutes.
- Homogénéiser et prélever un volume connu d'échantillon pouvant atteindre jusqu'à 800 ml.

NOTE – Tous les échantillons qui semblent contenir des matières particulaires doivent être filtrés. Seuls les échantillons exempts de matières particulaires ne font pas l'objet de la filtration décrite ci-dessous. Les effluents de pâtes et papiers sont systématiquement filtrés.

Les prochaines étapes permettent la filtration de l'échantillon et l'extraction du filtre et du filtrat séparément.

- Acidifier l'échantillon à $\text{pH} \leq 2$ à l'aide de H_2SO_4 (cf. 6.1).
- Ajouter 100 μl de la solution mère des étalons de recouvrement à 2 000 $\text{pg}/\mu\text{l}$ (cf. 6.15) dans une fiole jetable contenant environ 1 ml d'acétone (cf. 6.8).
- Ajouter à l'échantillon la totalité de la fiole et rincer celle-ci à deux reprises avec 1 ml d'acétone. Verser ce rinçage à l'échantillon. La concentration finale visée est précisément environ de 100 $\text{pg}/\mu\text{l}$ pour chaque étalon de recouvrement dans l'extrait (2 ml final). Agiter manuellement pendant environ 10 secondes et laisser reposer environ 10 minutes.
- Filtrer sur filtre Whatman 934AH.
- Le filtrat est transféré dans une bouteille de 1 000 ml.

Traitement du filtrat

- S'assurer que le goulot des bouteilles est propre et sec.
- Rincer le contenant de l'échantillon filtré avec trois portions de 20 ml d'hexane (cf. 6.9) et transférer le solvant de rinçage à la bouteille qui contient l'échantillon.
- Ajouter 20 ml d'une solution saturée de chlorure de sodium (cf. 6.3) à la bouteille.
- Si nécessaire, mettre un morceau de téflon rincé à l'hexane (cf. 6.9) dans le fond du bouchon et fermer les bouteilles.
- S'assurer que les bouteilles ne coulent pas et peser le tout.

NOTE – La pesée permet de s'assurer qu'il n'y a pas eu de perte d'échantillon.

- Déposer sur l'agitateur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant au moins 8 heures.
- S'assurer que l'hexane n'est pas dans le goulot.
- Après cette première extraction, peser la bouteille de type « Sovirel » et transférer la phase aqueuse dans une ampoule à décanter de 2 litres.
- Transférer la phase organique dans un ballon de 500 ml.
- Rincer la bouteille de type « Sovirel » avec deux portions de 15 ml d'hexane (cf. 6.9) et ajouter le matériel de rinçage dans l'ampoule à décanter de 2 litres.
- Procéder à la deuxième extraction de façon manuelle avec l'ampoule. Agiter pendant environ 1 minute par échantillon.
- Laisser décanter et séparer les phases. Transférer la phase organique dans le ballon de 500 ml.

- Ajouter 30 ml d'hexane (*cf.* 6.9) à l'ampoule.
- Procéder à la troisième extraction de façon manuelle avec l'ampoule. Agiter pendant environ 1 minute par échantillon.
- Laisser les phases se séparer.
- Transférer la phase organique (3^e extrait) dans le ballon de 500 ml.
- Jeter la phase aqueuse.

Traitement du filtre

- À l'aide de pincettes, mettre le filtre Whatman 934-AH dans une fiole à centrifugation de 250 ml et immerger avec une solution hexane-acétone 50:50 % (V/V).
- Extraire au bain à ultrasons pendant 2 minutes.
- Répéter l'extraction deux autres fois avec une portion fraîche d'hexane-acétone 50 % (V/V).
- Récupérer ces trois portions (extractions) dans le ballon de 500 ml (traitement du filtrat) et concentrer l'extrait à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain-marie est inférieure à 30 °C, jusqu'à un volume d'environ 3 ml.
- Transférer quantitativement ce volume dans une éprouvette de 30 ml (bouchon avec face intérieure en téflon). Un volume total d'environ 10 ml d'hexane (*cf.* 6.9) est nécessaire pour le transfert quantitatif. Rappelons que le ballon de 500 ml contient les extraits du filtre et du filtrat.
- Concentrer sous jet d'azote le contenu de l'éprouvette jusqu'à environ 9 ml.
- Procéder à la purification par traitement à l'acide selon l'instruction décrite à la section 7.3.1 (si nécessaire).

7.2.2. Matières solides (sols, sédiments, boues, etc.)

Dans le cas où les résultats doivent être exprimés sur base sèche, un aliquote de chaque échantillon est utilisé afin d'évaluer la proportion d'eau. Effectuer une perte à 105 °C pour la mesure de la proportion d'eau dans l'échantillon. Dans le cas où deux phases sont présentes (eau et solide). La partie aqueuse est traitée comme une eau alors que la partie solide est traitée telle que ci-dessous.

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et laisser reposer à la température de la pièce pendant 30 minutes.

- Homogénéiser et peser précisément environ 5,00 g d'échantillon dans une bouteille à centrifugation de 250 ml.
- Ajouter au sol 100 µl de la solution mère d'étalons de recouvrement à 2 000 pg/µl (*cf.* 6.15) et laisser évaporer l'hexane. La concentration finale visée est précisément environ 100 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement dans l'extrait (volume final de 2 ml).
- Ajouter ensuite 100 ml d'un mélange hexane-acétone 50:50 % (V/V) (solution d'extraction) et agiter avec une tige de verre ou une spatule.
- Placer ce mélange dans un bain à ultrasons et extraire pendant 2 minutes.
- Centrifuger si nécessaire à une vitesse d'environ 2 000 tr/min pendant environ 10 minutes. Décanter ensuite la phase organique dans un ballon de 500 ml.
- Répéter l'extraction deux autres fois avec des portions fraîches de 100 ml de la solution d'extraction.
- Évaporer l'extrait résultant des multiples extractions jusqu'à environ 3 ml et transférer quantitativement dans une éprouvette vissable de 30 ml (bouchon avec face intérieure en téflon). Un total d'environ 10 ml d'hexane est nécessaire pour le transfert quantitatif.
- Concentrer sous jet d'azote jusqu'à environ 9 ml.
- Procéder à la purification par traitement à l'acide selon l'instruction décrite à la section 7.3.1 (si nécessaire).

7.2.3. Matières liquides organiques (huiles, solvants, etc.)

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et laisser reposer à la température de la pièce pendant 30 minutes.
- Agiter l'échantillon afin d'obtenir un mélange le plus homogène possible.
- Peser précisément environ 1,00 g d'échantillon dans une éprouvette de 30 ml vissable (bouchon avec face intérieure en téflon).
- Ajouter à l'huile 50 µl de la solution mère d'étalons de recouvrement à 2 000 pg/µl (*cf.* 6.15). Bien agiter au vortex. La concentration finale visée est précisément environ 100 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement dans l'extrait (volume final de 1 ml). Le seul cas où le volume d'étalons de recouvrement à ajouter doit être de 250 µl est lorsqu'il s'agit d'échantillons provenant de centres de transfert (volume final de l'extrait à 5 ml).
- Ajouter environ 8 ml d'hexane (*cf.* 6.9) à l'éprouvette et mélanger au vortex.
- Procéder à la purification par traitement à l'acide selon l'instruction décrite à la section 7.3.1 (si nécessaire).

7.2.4. Frottis

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et laisser reposer à la température de la pièce pendant 30 minutes.
- Transférer le ou les frottis dans une bouteille à centrifuger de 250 ml par exemple.
- Ajouter aux frottis 50 µl de la solution mère d'étalons de recouvrement à 2 000 pg/µl (cf. 6.15). La concentration finale visée est précisément environ 100 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement dans l'extrait (volume final de 1 ml). Laisser reposer environ 2 minutes.
- Si nécessaire, rincer le contenant d'origine des frottis avec trois portions de 20 ml d'hexane et transférer dans l'ampoule à centrifuger. Ajouter en sus 40 ml d'hexane (cf. 6.9) afin d'obtenir approximativement 100 ml. Bien s'assurer que les frottis sont immergés.
- Placer la bouteille à centrifuger dans un bain à ultrasons pendant deux minutes. Centrifuger si nécessaire et décanter la phase organique dans un ballon de 500 ml.
- Répéter l'extraction deux autres fois avec des portions fraîches de 100 ml d'hexane (cf. 6.9).
- Évaporer le contenu du ballon de 500 ml jusqu'à environ 3 ml et transférer quantitativement dans une éprouvette vissable de 30 ml. Rincer le ballon avec des portions d'hexane (total d'environ 10 ml).
- Ramener ensuite ce volume à environ 9 ml d'hexane (cf. 6.9) dans l'éprouvette en évaporant sous jet de gaz (azote par exemple).
- Procéder à la purification par traitement à l'acide selon l'instruction décrite à la section 7.3.1 (si nécessaire).

7.3. PURIFICATION DES ÉCHANTILLONS

NOTE – Les échantillons dont l'apparence indique clairement qu'il n'est pas nécessaire de procéder à toutes les purifications pour obtenir un dosage adéquat sont exemptés de ces étapes. Cependant, si un effet de matrice est constaté au dosage (voir étalons volumétriques) et/ou si la récupération des étalons de recouvrement dans ces échantillons est jugée inacceptable, les extraits doivent être purifiés avec toutes les étapes.

7.3.1. Purification par traitement à l'acide

NOTE – Suivre les mesures de sécurité appropriées à l'égard de l'utilisation de l'acide sulfurique.

- Ajouter 20 ml d'acide sulfurique (cf. 6.1) à l'éprouvette.

NOTE – Ce dernier ajout doit se faire précautionneusement puisqu'il est possible que l'échantillon contienne de l'eau.

- Les éprouvettes des échantillons sont mises sur l'agitateur culbuteur et l'agitation est démarrée pour une nuit (minimum 8 heures) à environ 60 tr/min.
- Arrêter l'agitateur culbuteur et laisser reposer jusqu'à séparation des phases.
- Centrifuger les échantillons (environ 1 800 rotations par minute pendant 10 minutes).

7.3.2. Purification sur colonne d'alumine

7.3.2.1 Étalonnage de l'alumine

- Dans une colonne de verre (30 cm x 2,5 cm Di) munie d'un robinet de téflon, introduire un morceau de laine de verre préalablement rincé à l'hexane. Verser ensuite environ 70 ml d'hexane (cf. 6.9).
- Peser environ 50 g d'alumine (cf. 6.7) et verser dans la colonne. Taper légèrement celle-ci afin d'obtenir une surface plane et un volume uniforme de l'adsorbant. Ajouter 4 cm d'un mélange de bicarbonate de sodium-sulfate de sodium 2:1 (V/V) (cf. 6.4 et 6.6). Ajouter ensuite environ 0,5 cm de sulfate de sodium en tête de la colonne. Laisser ensuite l'hexane s'écouler jusqu'à égalité du sulfate de sodium.
- Avec une seringue, déposer au-dessus du sulfate de sodium 250 µl de la solution mère d'étalons de recouvrement (2 000 pg/µl) (cf. 6.15) pour étalonner l'alumine. Lorsque l'analyste le juge nécessaire, cette solution est remplacée par la solution mère DSJ (cf. 6.17), à environ 2000 pg/µl, afin de vérifier l'étalonnage sur un plus grand nombre de congénères. Les volumes de solution mère ajoutés à la colonne d'alumine peuvent varier mais la concentration finale visée est d'environ précisément 100 pg/ul par congénère.
- Ajouter 180 ml d'hexane (cf. 6.9) et éluer à vitesse maximale.

NOTE – Disposer de cette fraction (F1).

- Éluer à vitesse maximale les BPC retenus sur l'alumine avec 160 ml d'un mélange hexane-dichlorométhane 80:20 % (V/V) dans un ballon de 500 ml (Fraction F2).
- Concentrer cette fraction jusqu'à environ 3 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif. Transférer quantitativement dans une éprouvette jaugée à 5 ml. La concentration attendue de chacun des étalons de recouvrement est précisément d'environ 100 pg/µl.
- L'analyse de cette fraction se fait par GC-ECD ou par GC-MS. Le pourcentage de récupération de chacun des étalons de recouvrement doit se situer entre 80 et 120 % de la valeur attendue. Dans l'éventualité où il n'est pas possible d'obtenir des récupérations se situant dans l'intervalle énuméré ci-dessus, malgré des ajustements faits au niveau des

volumes d'hexane pour les fractions F1 et F2, l'alumine doit être remise au four et réactivée. S'il est possible d'expliquer pourquoi les récupérations sortent légèrement de la plage attendue, l'alumine peut être acceptée mais le chimiste supervisant l'analyse doit initialiser le registre du suivi de l'étalonnage de l'alumine.

NOTE – L'alumine ainsi étalonnée est utilisable pour une période de 1 mois après quoi, si celle-ci est encore en utilisation, un nouvel étalonnage devra être refait.

7.3.2.2 Éluion des BPC contenus dans l'échantillon

NOTE – Comme il a été déjà mentionné, cette étape peut être omise. Il faut cependant s'assurer qu'aucun effet de matrice ne résulte de cette omission en GC-ECD ou GC-MS. Par exemple, il est possible d'omettre la purification sur alumine dans le cas des matières liquides organiques telles les huiles; cependant, il faut s'assurer préalablement que les dilutions utilisées pour l'extrait permettent d'obtenir une concentration d'huile (hydrocarbures) qui n'affecte pas le détecteur ECD. Dans le cas où cette façon de faire serait utilisée pour une matrice, il faut quand même s'assurer que l'extrait hexanique est asséché et neutralisé à l'aide du sulfate de sodium combiné au bicarbonate de sodium (voir étapes intégrant le sulfate de sodium et le bicarbonate de sodium à la fin de la section 7.3.2.2).

- Dans une colonne de verre (30 cm x 2,5 cm Di) munie d'un robinet de téflon, introduire un morceau de laine de verre. Verser ensuite environ 70 ml d'hexane (*cf.* 6.9).
- Peser 50 g d'alumine et verser dans la colonne. Taper légèrement celle-ci afin d'obtenir une surface plane et un volume uniforme de l'adsorbant. Ajouter environ 4 cm d'un mélange de bicarbonate de sodium-sulfate de sodium 2:1 (V/V). Ajouter ensuite environ 0,5 cm de sulfate de sodium en tête de la colonne.
- Laisser ensuite l'hexane s'écouler jusqu'à égalité du Na₂SO₄.

NOTE – Ne pas laisser sécher la colonne.

- Recueillir tout l'hexane surnageant au-dessus de l'acide (éprouvette en 7.2.1) et transférer sur la colonne d'alumine. Éluer la solution jusqu'à égalité du Na₂SO₄.
- Rincer l'interface acide avec 1 à 2 ml d'hexane (*cf.* 6.9) et transférer sur la colonne d'alumine. Éluer de nouveau jusqu'à égalité du Na₂SO₄.
- Répéter cette opération une seconde fois.
- Éluer l'échantillon avec les volumes d'hexane déterminés à la section 7.3.2.1 en tenant compte de l'hexane des ajouts précédents.
- Récupérer la fraction contenant les biphényles polychlorés dans un ballon de 500 ml.
- Concentrer à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain-marie est inférieure à 30 °C jusqu'à un volume d'environ 3 ml.

7.3.2.3 Lorsque la purification sur alumine n'est pas nécessaire

- Dans une colonne d'environ 1 cm de diamètre, ajouter un morceau de laine de verre rincé à l'hexane.
- Ajouter environ 10 cm du mélange bicarbonate de sodium-sulfate de sodium (2 :1 v/v) et environ 2 cm de sulfate de sodium.
- Mouiller la colonne avec environ 10 ml d'hexane (*cf.* 6.9) et laisser s'écouler l'hexane jusqu'au niveau du sulfate de sodium.
- Recueillir l'hexane au-dessus de l'acide dans les éprouvettes ayant servi à la digestion acide de l'extrait et ajouter cet hexane à la colonne.
- Laisser écouler jusqu'au niveau du sulfate de sodium en recueillant l'extrait dans un tube de 30 ml.
- Rincer l'interface acide de l'éprouvette de digestion deux fois avec une portion d'environ 2 ml d'hexane et ajouter ce rinçage à la colonne.
- Rincer la colonne avec de l'hexane jusqu'à ce qu'un volume d'environ 29 ml d'hexane ait été recueilli.
- Évaporer ce volume jusqu'à environ 2ml.
- Passer à l'étape 7.3.3.

7.3.3. Purification par traitement au cuivre

7.3.3.1 Activation du cuivre

- Juste avant son utilisation, peser environ 15 g de cuivre granulaire (*cf.* 6.5).
- Ajouter environ 10 ml d'une solution de HCl 1,0 N (*cf.* 6.2) afin de bien immerger le cuivre.
- Agiter avec une tige de verre, décantier et jeter la solution acide.
- Si nécessaire, répéter la mise en contact avec la solution de HCl 1,0 N jusqu'à obtention d'une couleur métallique.
- Rincer par petites portions avec environ 100 ml d'eau distillée.
- Immerger avec deux portions successives de 10 ml d'acétone (*cf.* 6.8), suivies de deux portions successives de 10 ml d'hexane pour éliminer l'acétone.

7.3.3.2 Traitement au cuivre

- Ajouter quelques milligrammes de cuivre fraîchement activé à l'extrait. Agiter pendant quelques secondes. Si tout le cuivre est devenu noir, ajouter du cuivre et répéter l'agitation. Le soufre (entre autres) a totalement réagi lorsqu'une partie du cuivre ajouté conserve son apparence métallique.
- Lorsque suffisamment de cuivre a été ajouté, transférer l'extrait dans une éprouvette jaugée en s'assurant de rincer le ballon de 500 ml avec 3 portions d'environ 2 ml d'hexane (cf. 6.9).
- Concentrer l'extrait avec l'évaporateur jusqu'à l'obtention d'un volume inférieur à celui jugé nécessaire pour l'analyse des BPC totaux dans une matrice donnée.

Le tableau 9 énumère les volumes typiques de la solution mère d'étalons volumétriques (cf. 6.16) à ajouter pour atteindre les concentrations des étalons volumétriques en GC-ECD et en GC-MS pour différentes matrices. Les volumes finaux typiques de l'extrait sont aussi énumérés.

Tableau 9 - Ajout des étalons volumétriques aux différents extraits

Type de matrice	Poids (g) ou volume d'échantillon (l)	Volume final typique (ml)	Volume de la solution mère d'étalons volumétriques à ajouter (µl)	
			ECD	MS
Frottis	sans objet	1	20	100
Mat. liquides organiques	1	1	20	100
Solides	5	2	40	200
Eaux	0,8	2	non dosé	200

NOTE – Des volumes finaux différents peuvent être ciblés selon les exigences analytiques et la réglementation visées.

Les étalons volumétriques (étalons internes) sont ajoutés en fonction du volume final avec l'objectif d'atteindre une concentration précisément environ de 100 pg/µl par étalon volumétrique en GC-ECD et 500 pg/µl par étalon volumétrique en GC-MS.

Les échantillons sont ensuite agités au vortex et conservés à environ 4 °C jusqu'au dosage.

7.4. DOSAGE

Les solutions étalons et les échantillons (incluant les éléments d'assurance et de contrôle de la qualité) sont dosés par GC-ECD ou GC-MS.

D'office, les matrices *eaux et matières solides* sont dosées directement par GC-MS. Dans le cas des matières solides, une validation statistique de la méthode pour le dosage en GC-ECD est néanmoins disponible et les tableaux en annexe procurent tous les renseignements nécessaires au dosage.

Dans le cas des matrices *frottis et des matières liquides organiques* (huiles, solvants, etc.), leurs extraits sont d'abord dosés par GC-ECD. Ces extraits sont dosés par GC-MS lorsqu'il y a des raisons de croire que le dosage en GC-ECD est sujet à des interférences ou que les Aroclor[®] présents dans l'extrait sont altérés ou leurs patrons absents.

Si nécessaire, le dosage en GC-MS suit le dosage en GC-ECD pour ces deux dernières matrices. Les balises qui servent à déterminer si le dosage en GC-ECD est inadéquat et si celui-ci doit être repris en GC-MS sont les suivantes :

- 1- Le ratio de la concentration des congénères ciblés versus la concentration de tous les congénères présents est inférieur à 50 %.
- 2- Une portion non négligeable du chromatogramme obtenu par GC-ECD montre des interférences apparentes (par exemple des massifs, des pics plus évasés que d'habitude, etc.).
- 3- Si deux étalons volumétriques ou plus sont à exclure lors des calculs, il est nécessaire d'aller en GC-MS. Une des raisons les plus fréquentes est que des interférences sont présentes aux temps de rétention de certains étalons volumétriques. Malgré l'utilisation de deux étalons volumétriques, il peut être nécessaire de doser en GC-MS si ces deux étalons ne couvrent pas adéquatement la plage pertinente de temps de rétention de l'ensemble du chromatogramme, par exemple.
- 4- Les résultats des étalons de recouvrement, comparés aux données historiques de ceux-ci dans le même type de matrice, peuvent inciter à croire à certaines interférences.
- 5- Si la réponse d'un ou des étalons volumétriques au dosage de l'extrait de l'échantillon par GC-ECD est d'au moins 50 % plus faible que pour les mêmes étalons volumétriques dans un étalon de dosage (courbe d'étalonnage), il est fort probable qu'on soit en présence d'une suppression du signal du ECD à cause d'effets de matrices tels que ceux induits par les hydrocarbures.

NOTE – Ces balises servent de guide. Elles ne permettent pas de systématiser la prise de décision. De plus, il peut y avoir d'autres événements qui incitent à doser par GC-MS et qui ne sont pas couverts par celles-ci. Le jugement et l'expérience de l'analyste sont toujours nécessaires. Malgré cette possibilité (dosage GC-MS), il est parfois possible, moyennant l'utilisation d'une deuxième colonne d'alumine, de doser l'extrait final en GC-ECD.

Conditions chromatographiques

Le mélange utilisé pour évaluer si la colonne permet une résolution chromatographique suffisante est un étalon de dosage de niveau 3. Les congénères ciblés sont les suivants :

IUPAC n° 74 versus 95, n° 180 versus 191, n° 208 versus 195, n° 153 versus 132. La résolution exigée en pourcentage est respectivement de 93, 98, 48 et 40 avec un écart type de 25 %. La fréquence de validation est de une fois par six mois ou lors de tout changement majeur au système chromatographique.

INJECTEUR : Mode splitless, Isotherme 280 °C

COLONNE : Colonne DB5-MS d'une longueur 30 m x 0,25 mm Di
avec une phase stationnaire de 0,25 µm
Débit de colonne : 1,0 ml/min (37 cm/s)

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 5 minutes

DÉTECTEURS :

ECD : Température : 350 °C
Gaz vecteur : Hélium
Gaz d'appoint : Azote

MS : 280 °C
Mode d'ionisation : Impact électronique

VOLUME D'INJECTION : 1 µl

7.4.1. Dosage par GC-ECD

Les solutions étalons (tableau 7) sont d'abord injectées afin d'obtenir les courbes d'étalonnage des 36 « pics-analytes » (41 congénères au total dont certains coéluant). Ces courbes sont faites lors de l'implantation de la méthode et lors de tout changement chromatographique ou au détecteur de nature à changer ces courbes d'étalonnage. Les courbes pour chaque « analyte » sont considérées acceptables si le coefficient de corrélation est d'au moins 0,990 et que les points sont le plus près possible de la droite de régression.

L'utilisation d'un facteur de réponse moyen au lieu de la régression linéaire est acceptable si l'écart type, exprimé en pourcentage, est de 20 % et moins. 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 un minimum de quatre points pour la régression quadratique.

Les étalons, échantillons et éléments d'assurance et de contrôle de la qualité sont injectés selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est élaborée à titre indicatif. Elle permet l'utilisation de lignes directrices pour l'insertion des éléments à doser. Cette séquence est décrite en assumant que les courbes d'étalonnages ont été faites, utilisées et mises à jour lors de dosages antérieurs.

- 1- Hexane
- 2- Étalon niveau 3
- 3- Étalon niveau 3
- 4- Étalon niveau 1
- 5- Solution des Aroclor[®] 1242, 1254 et 1260 (*cf.* 6.15)
- 6- Blanc de méthode
- 7- Matériaux de référence (injecter tous les matériaux de référence en série s'il y en a plus d'un)
- 8- Autres éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (en série)
- 9- Échantillons jusqu'à un total de 10 injections depuis le dernier étalon injecté (incluant blanc, matériaux de référence, etc.)
- 11- Étalon niveau 4
- 12- Autre série d'échantillons (10 maximum depuis l'étalon niveau 4)
- 14- Étalon niveau 5
- 15- Autre série d'échantillons (10 maximum depuis l'étalon niveau 5)
- 17- Étalon niveau 2
- 18- Autre série d'échantillons (10 maximum depuis l'étalon niveau 2)
- 20- Étalon niveau 1 (toujours à la fin de la séquence)

Si d'autres échantillons doivent être injectés en sus de ceux déjà prévus dans la séquence ci-dessus, les étalons sont injectés de la même façon que précédemment et à la même fréquence. S'il n'y a pas assez d'échantillon pour que tous les niveaux d'étalonnage puissent être injectés en cours de séquence, les étalons de niveaux non injectés le sont tout de même en fin de séquence.

Remarques au sujet de certains éléments de la séquence d'injection

Un étalon de niveau 3 est injecté et dosé en inconnu à deux reprises au début de la séquence d'injection. Les valeurs d'au moins 30 des 36 « analytes » de ce mélange étalon doivent correspondre aux valeurs attendues à 20 % près pour une des deux injections. Un maximum de six « analytes » peuvent être à l'extérieur du 20 % de la valeur attendue. Si ces critères sont respectés, les courbes d'étalonnage déjà existantes sont utilisées. Dans le cas contraire, il faut injecter à nouveau ces étalons ou ajuster le GC-ECD pour atteindre ces critères. Dans le cas où cela n'est pas possible, il faut refaire l'étalonnage du ECD à l'aide des solutions étalons (tableau 7).

Un étalon de niveau 1 est injecté à la suite des étalons de niveau 3 afin de s'assurer que le détecteur ECD a une sensibilité suffisante pour le dosage des BPC totaux par congénère (écart acceptable de 30 % par rapport à la valeur de préparation).

La solution des Aroclor[®] 1242, 1254 et 1260 (*cf.* 6.15) est injectée afin d'ajuster les temps de rétention des BPC autres que les BPC spécifiques contenus dans les solutions étalons. Cette saisie des temps de rétention des BPC autres a pour but de faciliter leur dosage avec une table d'étalonnage qui vise spécifiquement 41 congénères mais qui permet le dosage avec un facteur de réponse relatif moyen des autres BPC non étalonnés. Cette saisie des temps de rétention sert au dosage par GC-ECD. Les temps de rétention relatifs des BPC autres (non étalonnés) sont connus et documentés pour la colonne chromatographique utilisée (voir fabricants de colonnes). Il est à

noter que ces ajustements de temps de rétention surviennent principalement lors d'une coupe non négligeable de la colonne.

De façon générale, lorsque les étalons de niveaux x sont validés à travers la séquence et que le ou les étalons de niveau 1 le sont aussi (sensibilité suffisante), la courbe d'étalonnage faite avant cette séquence est utilisée pour l'ensemble des échantillons (incluant les éléments d'assurance et de contrôle de la qualité).

Dans le cas où le niveau x d'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 cette nouvelle courbe sert à doser la ou les séries de 10 injections dont le niveau x a été invalidé. Si la nouvelle courbe d'étalonnage ne satisfait pas au critère énuméré au premier paragraphe, à savoir 0,990 de coefficient de corrélation, les injections des échantillons dont les niveaux x sont invalidés doivent être reprises avec une courbe d'étalonnage acceptable selon les critères énumérés précédemment.

NOTE – Il n'est pas nécessaire de refaire toutes les courbes mais seulement celles des « analytes » qui n'ont pas été validés.

7.4.2. Dosage au GC-MS

La résolution 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. La sensibilité du détecteur MS est vérifiée à l'aide de l'étalon de niveau 1 (bas de courbe). La fréquence de ce « tuning » est de 24 heures ou à chaque séquence si celle-ci excède 24 heures.

De plus, avant toute injection en mode d'acquisition d'ions sélectifs des échantillons, la solution « fenêtre » (cf. 6.19) est injectée en mode balayage complet afin d'ajuster les fenêtres d'acquisition des différents ions pertinents au dosage des BPC. Cette étape n'est pas nécessaire s'il n'y a eu aucun changement significatif de nature à influencer les temps de rétention des composés à doser. Le tableau 10 énumère les ions choisis pour l'acquisition en GC-MS.

Tableau 10 - Ions utilisés pour l'acquisition des BPC par GC-MS

Nom de la famille de BPC	Ion de quantification (m/z)	Ion de confirmation (m/z)	Rapport isotopique théorique	Plage acceptable
Cl-3	255,96 (M)	257,96 (M+2)	1,03	0,88 - 1,18
Cl-4	289,92 (M)	291,92 (M+2)	0,78	0,62 - 0,94
Cl-5	325,88 (M+2)	327,88 (M+4)	1,55	1,24 - 1,86
Cl-6	359,84 (M+2)	361,84 (M+4)	1,24	0,99 - 1,49
Cl-7	393,80 (M+2)	395,80 (M+4)	1,04	0,83 - 1,25
Cl-8	427,76 (M+2)	429,76 (M+4)	0,89	0,71 - 1,07
Cl-9	461,72 (M+2)	463,72 (M+4)	0,78	0,62 - 0,94
Cl-10	497,68 (M+4)	499,68 (M+6)	1,18	0,94 - 1,42

Les solutions étalons (tableau 7) sont d'abord injectées afin d'obtenir les courbes d'étalonnage des 38 « pics-analytes » (41 congénères au total dont certains coéluant). Ces courbes sont faites lors de l'implantation de la méthode et lors de tout changement chromatographique de nature à changer ces courbes d'étalonnage. Les courbes pour chaque « analyte » sont considérées acceptables si le coefficient de corrélation est d'au moins 0,995. À noter que les points doivent être le plus près possible de la droite de régression. 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, exprimé en pourcentage, est de 20 % et moins. 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 un minimum de quatre points pour la régression quadratique.

Les étalons, échantillons et éléments d'assurance et de contrôle de la qualité sont injectés selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est élaborée à titre indicatif. Elle permet l'utilisation de lignes directrices pour l'insertion des divers éléments à doser. Cette séquence est décrite en assumant que les courbes d'étalonnage ont été faites, utilisées et mises à jour lors de dosages antérieurs.

- 1- Hexane
- 2- Étalon niveau 3
- 3- Étalon niveau 3
- 4- Étalon niveau 1
- 5- Solution des Aroclor[®] 1242, 1254 et 1260 (*cf.* 6.15)
- 6- Blanc de méthode
- 7- Matériaux de référence (injectez tous les matériaux de référence en série si plus d'un)
- 8- Autres éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (en série)
- 9- Échantillons jusqu'à un total de 10 injections depuis le dernier étalon niveau 3 injecté (incluant blanc, matériaux de référence, etc.)
- 11- Étalon niveau 4
- 12- Autre série d'échantillons (10 maximum depuis l'étalon niveau 4)
- 14- Étalon niveau 5
- 15- Autre série d'échantillons (10 maximum depuis l'étalon niveau 5)
- 17- Étalon niveau 2
- 18- Autre série d'échantillons (10 maximum depuis l'étalon niveau 2)
- 20- Étalon niveau 1 (toujours à la fin de la séquence)

Si d'autres échantillons doivent être injectés en sus de ceux déjà prévus dans la séquence ci-dessus, les étalons et l'hexane sont injectés de la même façon que précédemment et à la même fréquence. S'il n'y a pas assez d'échantillon pour que tous les niveaux d'étalonnage puissent être injectés en cours de séquence, les étalons de niveaux non injectés le sont tout de même en fin de séquence.

Remarques au sujet de certains éléments de la séquence d'injection

Un étalon de niveau 3 est injecté et dosé en inconnu à deux reprises au début de la séquence d'injection. Un minimum de 32 des 38 « analytes » de ce mélange étalon doit correspondre aux valeurs attendues à 20 % près pour une des deux injections. Un maximum de 6 « analytes » pourra excéder ce critère de 20 %. Dans le cas où ces critères ne sont pas respectés, il faut injecter de nouveau cet étalon ou ajuster le GC-MS pour atteindre ce critère. Dans le cas où cela n'est pas possible, il faut refaire les courbes d'étalonnage à l'aide des solutions étalons (tableau 7).

Un étalon de niveau 1 est injecté à la suite des étalons de niveau 3 afin de s'assurer que le détecteur MS a une sensibilité adéquate pour le dosage des BPC totaux par congénère. L'étalon de niveau 1 dosé en inconnu doit générer une réponse suffisante pour les congénères spécifiques (écart acceptable de 30 % par rapport à la valeur de préparation).

La solution des Aroclor[®] 1242, 1254 et 1260 (cf. 6.15) 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.

De façon générale, lorsque les étalons de niveau x sont validés sur l'ensemble de la séquence et que le ou les étalons de niveau 1 le sont aussi, la courbe d'étalonnage provenant du début de la séquence est utilisée pour l'ensemble des échantillons (incluant les éléments d'assurance et de contrôle de la qualité).

Dans le cas où l'étalon de niveau x d'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 ou les séries de 10 injections dont le niveau x a été invalidé. Si la nouvelle courbe d'étalonnage ne satisfait pas aux critères précédemment énumérés, à savoir 0,995 de coefficient de corrélation, les injections des échantillons dont les niveaux x sont invalidés doivent être reprises avec une courbe d'étalonnage acceptable selon les critères énumérés précédemment.

NOTE – Il n'est pas nécessaire de refaire toutes les courbes mais il faut refaire seulement celles des « analytes » qui n'ont pas été validés.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES BPC

Le temps de rétention de l'« analyte » dosé dans un échantillon doit correspondre à 2,4 secondes près du temps de rétention du même « analyte » dans la table d'étalonnage en GC-ECD. Le temps de rétention de l'ion de quantification en GC-MS doit correspondre à 2,4 secondes près de l'ion de confirmation (« qualifier ») correspondant (tableau 10).

De plus, le rapport isotopique de l'ion de quantification versus l'ion de confirmation majeur (normalement deuxième ion de quantification ou « qualifier ») ne doit pas différer de plus de 20 % du rapport isotopique théorique pour les mêmes ions tels que mentionnés au tableau 10.

Utilisation de la droite de régression

Le calcul des concentrations des BPC étalonnés fait appel à une droite de régression générée à l'aide des niveaux de concentration individuelle de chaque congénère spécifique. Ainsi, de façon générale, cinq niveaux d'étalonnage servent à la génération d'une droite de régression pour chaque congénère spécifique (étalonné). Le logiciel utilisé génère donc une droite de régression dont l'équation est la suivante :

$$Y = mX + b$$

où

Y : Réponse du détecteur pour l' « analyte » / réponse du détecteur pour l'étalon volumétrique.

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

où

X : Concentration « analyte » / concentration étalon volumétrique;

b : Ordonnée à l'origine ;

m : Pente de la droite de régression.

Les congénères non étalonnés (BPC autres) sont quantifiés à partir d'un facteur de réponse moyen généré à l'aide des facteurs de réponse (FRR) des cinq niveaux précédemment mentionnés. Les FRR sont le quotient du « ratio réponse analyte-étalon-volumétrique » versus le « ratio concentration de l'analyte-concentration de l'étalon volumétrique ». La description de la droite de régression générée pour les « analytes » étalonnés détaille d'ailleurs ces types de ratios (réponses et concentrations).

8.2. CALCUL DES 41 CONGÉNÈRES SPÉCIFIQUES ET DES BPC TOTAUX

Calcul des 41 congénères spécifiques (GC-ECD et GC-MS)

NOTE – Il est à noter que les 41 congénères spécifiques sont dosés à l'aide de la table d'étalonnage et cette façon de faire est la même par GC-ECD et par GC-MS. Les 41 congénères représentent 36 « pics-analytes » et 38 « pics-analytes » en GC-ECD et GC-MS respectivement. Cette différence provient du fait que des coéluant en GC-ECD peuvent être distingués en GC-MS. Afin d'alléger le texte, il ne sera fait mention que des « 41 congénères » dans cette section.

Les congénères spécifiques sont dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues par l'analyse des cinq solutions étalons (tableau 7). La réponse des différents congénères parmi les solutions étalons est relativisée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique. Le tableau 11 décrit les congénères spécifiques et leur étalon volumétrique correspondant. Quatre groupes sont identifiés selon les quatre étalons volumétriques utilisés.

Calcul des BPC autres

Par GC-ECD

Les BPC autres éluants à l'intérieur d'un groupe (tableau 11) sont dosés à l'aide du facteur de réponse relatif de ce groupe (FRRg).

Le facteur de réponse généré pour un groupe (FRRg) fait appel à la moyenne des FRR moyens (FRRm) de chaque congénère spécifique d'un groupe. Par exemple, les cinq niveaux d'étalonnage du congénère IUPAC n° 33 (tableau 11) génèrent un FRRm; la moyenne de ce FRRm et des FRRm de tous les autres congénères spécifiques du groupe 1 permet de générer le FRRg du groupe 1. Et le FRRg du groupe 1 sert à doser des congénères tels que IUPAC n° 19 et IUPAC n° 32, congénères non ciblés dans la table d'étalonnage mais susceptibles d'être présents dans un mélange de BPC provenant d'une matrice environnementale.

Par GC-MS

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. Ce FRRg sera obtenu par la moyenne des FRR moyens de chaque BPC étalonné de la famille Cl-3, soit les BPC IUPAC n°s 18, 17, 28, 31 et 33 (tableau 11). Le FRR moyen de chacun de ces BPC étalonnés est, quant à lui, obtenu en faisant la moyenne des FRR de chaque niveau de l'étalonnage.

Calcul des BPC totaux

GC-ECD et GC-MS

Les BPC totaux consistent en la sommation des congénères spécifiques et des BPC autres précédemment calculés et ayant entre 3 et 10 atomes de chlore. Dans le cas du dosage en GC-ECD, les BPC autres sont calculés à l'aide des quatre groupes ciblés avec des plages de temps de rétention alors que pour le dosage en GC-MS, les BPC autres sont rapportés à l'intérieur de leur groupe homologue respectif.

Les calculs permettant d'obtenir l'expression de ces BPC (spécifiques, autres et totaux) ne sont pas complexes mais sont facilités par l'utilisation d'un chiffrier électronique. Un gabarit dans l'environnement d'un chiffrier électronique permet d'automatiser les calculs, d'éliminer les possibilités d'erreurs à la saisie et de faire une économie appréciable de temps. Une façon bien simple de valider quotidiennement les gabarits utilisés pour les calculs est de s'assurer que le total des BPC lors du dosage de la solution des Aroclor[®] 1242, 1254 et 1260 (cf. 6.15) représente environ 100 % \pm 25 de la valeur attendue en BPC totaux.

8.3. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats des congénères spécifiques sont rapportés avec leur limite de détection méthodologique (LDM). Les valeurs sont corrigées en fonction des étalons de recouvrement (voir tableau 12). Les résultats des BPC non étalonnés sont aussi corrigés par les étalons de recouvrement.

Si le dosage est fait au GC-MS, les congénères trichlorés et tétrachlorés sont corrigés à l'aide de l'étalon de recouvrement IUPAC n° 34. Les congénères pentachlorés et hexachlorés sont corrigés à l'aide de l'analogue de recouvrement IUPAC n° 109. Les congénères heptachlorés, octachlorés, nonachlorés et décachlorés sont corrigés à l'aide de l'analogue de recouvrement IUPAC n° 207.

Si le dosage est fait au GC-ECD, les groupes 1 et 2 (tableau 11) sont corrigés avec l'étalon de recouvrement IUPAC n° 34, le groupe 3 est corrigé avec l'analogue de recouvrement IUPAC n° 109 et le groupe 4 est corrigé avec l'analogue de recouvrement IUPAC n° 207. Les groupes 1 et 2 couvrent principalement les Cl-3, Cl-4 et quelques Cl-5 alors que les groupes 3 et 4 couvrent principalement les Cl-5, Cl-6 et les Cl-7, Cl-8, Cl-9, Cl-10 respectivement.

Le résultat en BPC totaux est rapporté avec une limite de détection méthodologique pratique correspondant à la LDM la plus élevée des congénères spécifiques. Le résultat BPC totaux étant la somme des congénères spécifiques et de tous les autres BPC non étalonnés, et puisque les congénères spécifiques et les BPC autres (non étalonnés) sont corrigés par les étalons de recouvrement, ce résultat est aussi corrigé automatiquement. La récupération des étalons de recouvrement est rapportée en sus des résultats corrigés. Il faut mentionner que si les dilutions de l'extrait sont telles qu'il n'est pas possible de doser les étalons de recouvrement, les résultats sont rapportés non corrigés et une mention est ajoutée au rapport. Des interférences au dosage des étalons de recouvrement peuvent aussi faire en sorte que la correction ne puisse être faite. Le tableau 12 énumère les étalons de recouvrement ainsi que les congénères correspondants qui sont corrigés à l'aide de ces derniers.

Tableau 11 - Utilisation des congénères spécifiques et des étalons volumétriques pour le dosage par GC-ECD et GC-MS des BPC non étalonnés

Identification des congénères Spécifiques	T rétention approx. (min)	Étalon volumétrique utilisé pour le dosage	T rétention approx. (min)	Numéro du groupe associé au dosage des BPC autres (GC-ECD)
Cl-3 IUPAC#18 & 17	7,579	Cl-3 IUPAC 29	9,077	Groupe 1 (7,235 à 9,000 min)
Cl-3 IUPAC 34 surr.	8,039	idem		Groupe 1
Cl-3 IUPAC 28+31	8,425	idem		Groupe 1
Cl-3 IUPAC 33	8,590	idem		Groupe 1
Cl-4 IUPAC 52	9,092	Cl-5 IUPAC 100	11,237	Groupe 2 (9,001 à 11,240 min)
Cl-4 IUPAC 49	9,177	idem		Groupe 2
Cl-4 IUPAC 44	9,522	idem		Groupe 2
Cl-4 IUPAC 74	10,379	idem		Groupe 2
Cl-4&Cl-5 IUPAC 70+95	10,529	idem		Groupe 2
Cl-5 IUPAC 101	11,121	idem		Groupe 2

Identification des congénères Spécifiques	T rétention approx. (min)	Étalon volumétrique utilisé pour le dosage	T rétention approx. (min)	Numéro du groupe associé au dosage des BPC autres (GC-ECD)
CI-5 IUPAC 99	11,242	idem		Groupe 2
CI-5 IUPAC 109 surr.	11,498	CI-5 IUPAC 119	12,634	Groupe 3 (11,241 à 14,461 min)
CI-5 IUPAC 87	11,831	idem		Groupe 3
CI-5 IUPAC 110	12,074	idem		Groupe 3
CI-6&CI-5 IUPAC 151+82	12,379	idem		Groupe 3
CI-6 IUPAC 149	12,719	idem		Groupe 3
CI-5 IUPAC 118	12,855	idem		Groupe 3
CI-6 IUPAC 153	13,471	idem		Groupe 3
CI-6 IUPAC 132	13,529	idem		Groupe 3
CI-5 IUPAC 105	13,605	idem		Groupe 3
CI-6 IUPAC 158+138	14,288	idem		Groupe 3
CI-7 IUPAC 187	14,733	CI-7 IUPAC 189	19,848	Groupe 4 (14,462 à 21,593)
CI-7 IUPAC 183	14,907	idem		Groupe 4
CI-6 IUPAC 128	15,111	idem		Groupe 4
CI-7 IUPAC 177	15,636	idem		Groupe 4
CI-7 IUPAC 171	15,797	idem		Groupe 4
CI-6 IUPAC 156	15,904	idem		Groupe 4
CI-7 IUPAC 180	16,410	idem		Groupe 4
CI-7 IUPAC 191	16,558	idem		Groupe 4
CI-6 IUPAC 169	17,120	idem		Groupe 4
CI-7 IUPAC 170	17,322	idem		Groupe 4
CI-8 IUPAC 199	17,549	idem		Groupe 4
CI-9 IUPAC 208	18,620	idem		Groupe 4
CI-8 IUPAC 195	18,713	idem		Groupe 4
CI-9 IUPAC 207 surr.	18,923	idem		Groupe 4
CI-8 IUPAC 194	19,431	idem		Groupe 4
CI-8 IUPAC 205	19,530	idem		Groupe 4
CI-9 IUPAC 206	20,600	idem		Groupe 4
CI-10 IUPAC 209	21,593	idem		Groupe 4

Tableau 12 - Correction des BPC à l'aide des étalons de recouvrement

Identification des congénères analogues	Correction des congénères spécifiques
CI-3 IUPAC 34	17, 18, 28, 31, 33, 44, 49, 52, 70, 74
CI-5 IUPAC 109	82, 87, 95, 99, 101, 105, 110, 118, 128, 132, 138, 149, 151, 153, 156, 158, 169
CI-9 IUPAC 207	170, 171, 177, 180, 183, 187, 191, 194, 195, 199, 205, 206, 208, 209

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

En ce qui concerne les matériaux de référence et matériaux de référence certifiés, les critères d'acceptabilité sont définis en fonction de l'historique des résultats obtenus pour l'analyse de ces matrices.

Lorsqu'une interférence chromatographique significative semble affecter un étalon volumétrique et que les deux autres étalons volumétriques ne sont pas affectés, il est possible que le technicien ou le chimiste exclue cet étalon volumétrique et utilise un des deux autres étalons afin de corriger les résultats des composés normalement ciblés par l'étalon volumétrique fautif.

Les duplicata et les replica ne doivent pas différer de plus de 30 % entre eux quelle que soit la matrice, si le résultats est supérieur à 10 fois la LDM.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des « analytes » dopés dans la même plage de recouvrement acceptée pour une matrice donnée en fonction de l'historique des résultats obtenus pour l'analyse de la matrice en question.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir de concentration individuelle en BPC supérieure au niveau le plus bas des courbes d'étalonnage des congénères spécifiques.

Les trois étalons de recouvrement utilisés doivent générer des récupérations à l'intérieur de 30 à 110 %. Dans le cas où la récupération d'un étalon de recouvrement est supérieure à 110 %, les « analytes » normalement corrigés par celui-ci sont rapportés tels quels et une mention est faite si des interférences sont soupçonnées pour les composés normalement corrigés par cet étalon fautif. Dans le cas où la récupération d'un étalon de recouvrement est inférieure à 30 %, les « analytes » correspondants ne sont pas corrigés et une mention fait état d'un recouvrement anormalement bas pour cet étalon. Par contre, si le comportement d'un des étalons de recouvrement semble affecté par une interférence et que, d'autre part, les deux autres étalons de recouvrement ont des récupérations normales (*cf.* historique des récupérations dans une matrice donnée), il est possible que le chimiste exclue cet étalon de recouvrement et utilise un des deux autres étalons afin de corriger les résultats des composés normalement corrigés par l'étalon de recouvrement fautif. De plus, si l'étalon de recouvrement n° 34 et l'étalon de recouvrement n° 207 ont des récupérations acceptables mais que l'étalon n° 109 semble affecté par une interférence positive, il est possible d'utiliser la moyenne de la récupération des deux étalons de recouvrement retenus afin de corriger les composés couverts normalement par l'étalon n° 109. *Bref, même si une balise a été fixée au sujet des récupérations attendues pour les étalons de recouvrement, le jugement du chimiste est nécessaire et celui-ci peut prendre une décision qui tient compte de situations spéciales.*

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

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 de l'Environnement du Québec, 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 de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Frottis – Détermination des biphényles polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons, MA. 408 - BPC 3.0, Ministère de l'Environnement, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Huiles – Détermination des biphényles polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons, MA. 409 - BPC 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Matières dangereuses liquides – Détermination des biphényles polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons, MA. 408 - BPC 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Matières dangereuses solides – Détermination des biphényles polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons, MA. 408 - BPC 2.0, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE DU QUÉBEC, Guide caractérisation des échantillons contaminés par des biphényles polychlorés, Direction des laboratoires, 1996.

Tableau 13 - Plages typiques d'étalonnage par GC-ECD et GC-MS (pg/µl)

Nom du composé	Type	GC-ECD	GC-MS
CI-3 IUPAC 18	« analyte »	10-100	20-2000
CI-3 IUPAC 17	« analyte »	5-50	5-500
CI-3 IUPAC 34	étalon recouv.	20-150	20-500
CI-3 IUPAC 28+31	« analyte »	10-150	20-3500
CI-3 IUPAC 33	« analyte »	10-100	20-2000
CI-4 IUPAC 52	« analyte »	10-100	20-2000
CI-4 IUPAC 49	« analyte »	10-100	20-2000
CI-4 IUPAC 44	« analyte »	10-100	20-2000
CI-4 IUPAC 74	« analyte »	10-100	20-2000
CI-4&CI-5 IUPAC 70+95	« analyte »	20-150	20-2000(70) 10-1000(95)
CI-5 IUPAC 101	« analyte »	10-100	20-2000
CI-5 IUPAC 99	« analyte »	10-100	20-2000
CI-5 IUPAC 109	étalon recouv.	20-150	20-500
CI-5 IUPAC 87	« analyte »	10-100	20-2000
CI-5 IUPAC 110	« analyte »	10-100	20-2000
CI-6&CI-5 IUPAC 151+82	« analyte »	10-150	20-2000(151) 5-500(82)
CI-6 IUPAC 149	« analyte »	10-100	20-2000
CI-5 IUPAC 118	« analyte »	10-100	20-2000
CI-6 IUPAC 153	« analyte »	10-100	20-2000
CI-6 IUPAC 132	« analyte »	5-50	10-1000
CI-5 IUPAC 105	« analyte »	5-50	5-500
CI-6 IUPAC 158+138	« analyte »	10-150	20-2500
CI-7 IUPAC 187	« analyte »	10-100	20-2000
CI-7 IUPAC 183	« analyte »	10-100	20-2000
CI-6 IUPAC 128	« analyte »	10-100	20-2000
CI-7 IUPAC 177	« analyte »	10-100	20-2000
CI-7 IUPAC 171	« analyte »	10-100	20-2000
CI-6 IUPAC 156	« analyte »	10-100	20-2000
CI-7 IUPAC 180	« analyte »	10-100	20-2000
CI-7 IUPAC 191	« analyte »	10-100	20-2000
CI-6 IUPAC 169	« analyte »	10-100	20-2000
CI-7 IUPAC 170	« analyte »	10-100	20-2000
CI-8 IUPAC 199	« analyte »	5-100	20-1500
CI-9 IUPAC 208	« analyte »	10-100	20-2000
CI-8 IUPAC 195	« analyte »	10-100	20-2000
CI-9 IUPAC 207	étalon recouv.	20-150	20-2000
CI-8 IUPAC 194	« analyte »	10-100	20-2000
CI-8 IUPAC 205	« analyte »	10-100	20-2000
CI-9 IUPAC 206	« analyte »	10-100	20-2000
CI-10 IUPAC 209	« analyte »	10-100	20-2000

Tableau 14 - Validation statistique pour les matières liquides organiques (MS et ECD)

Composés	LDM pratique mg/l	LQM pratique mg/l	Récupération (%)	Répliquabilité (%)
Cl-3 IUPAC 18+17	0,04	0,13	91,5	1,3
Cl-3 IUPAC 28+31	0,04	0,13	108,3	1,3
Cl-3 IUPAC 33	0,04	0,13	91,5	1,3
Cl-4 IUPAC 52	0,04	0,13	102,5	2,4
Cl-4 IUPAC 49	0,04	0,13	94,2	2,3
Cl-4 IUPAC 44	0,04	0,13	99,8	2,3
Cl-4 IUPAC 74	0,04	0,13	94,5	5,3
Cl-4 IUPAC 70	0,04	0,13	121,1	7,5
Cl-5 IUPAC 95	0,04	0,13	110,2	7,5
Cl-5 IUPAC 101	0,04	0,13	107,3	1,4
Cl-5 IUPAC 99	0,04	0,13	97,2	1,7
Cl-5 IUPAC 87	0,04	0,13	103,9	2,6
Cl-5 IUPAC 110	0,04	0,13	99,9	1,3
Cl-6 IUPAC 82	0,04	0,13	106,3	4,2
Cl-5 IUPAC 151	0,04	0,13	104,4	1,3
Cl-6 IUPAC 149	0,04	0,13	89,5	5,5
Cl-5 IUPAC 118	0,04	0,13	110,8	3,0
Cl-6 IUPAC 153	0,04	0,13	103,9	1,5
Cl-6 IUPAC 132	0,04	0,13	89,5	1,6
Cl-5 IUPAC 105	0,04	0,13	110,8	3,0
Cl-6 IUPAC 158+138	0,04	0,13	89,5	5,5
Cl-7 IUPAC 187	0,04	0,13	104,7	2,1
Cl-7 IUPAC 183	0,04	0,13	104,7	2,1
Cl-6 IUPAC 128	0,04	0,13	89,5	5,5
Cl-7 IUPAC 177	0,04	0,13	104,7	2,1
Cl-7 IUPAC 171	0,04	0,13	122,8	2,1
Cl-6 IUPAC 156	0,04	0,13	89,5	5,5
Cl-7 IUPAC 180	0,04	0,13	104,7	2,1
Cl-7 IUPAC 191	0,04	0,13	104,7	2,1
Cl-6 IUPAC 169	0,04	0,13	89,5	5,5
Cl-7 IUPAC 170	0,04	0,13	104,7	2,1
Cl-8 IUPAC 199	0,04	0,13	106,5	4,2
Cl-9 IUPAC 208	0,04	0,13	128,3	4,0
Cl-8 IUPAC 195	0,04	0,13	111,3	7,4
Cl-8 IUPAC 194	0,04	0,13	85,6	3,7
Cl-8 IUPAC 205	0,04	0,13	84,3	4,3
Cl-9 IUPAC 206	0,04	0,13	96,2	4,2
Cl-10 IUPAC 209	0,04	0,13	94,5	2,4
Groupe homologue Cl-3	0,04	0,13		
Groupe homologue Cl-4	0,04	0,13		
Groupe homologue Cl-5	0,04	0,13		
Groupe homologue Cl-6	0,04	0,13		
Groupe homologue Cl-7	0,04	0,13		
Groupe homologue Cl-8	0,04	0,13		
Groupe homologue Cl-9	0,04	0,13		
Groupe homologue Cl-10	0,04	0,13		
BPC totaux	0,04	0,13		

Tableau 15 - Validation statistique pour les matières solides (MS et ECD)

Composés	LDM pratique µg/kg	LQM pratique µg/kg	Récupération (%)	Répliquabilité (%)
Cl-3 IUPAC 18+17	7	25	95,8	5,8
Cl-3 IUPAC 28+31	5	17	78,2	2,3
Cl-3 IUPAC 33	5	17	78,7	4,9
Cl-4 IUPAC 52	5	17	82,5	1,7
Cl-4 IUPAC 49	5	17	76,3	1,7
Cl-4 IUPAC 44	5	17	82,9	1,8
Cl-4 IUPAC 74	5	17	73,9	7,7
Cl-4 IUPAC 70	5	17	95,3	5,3
Cl-5 IUPAC 95	5	17	86,5	1,7
Cl-5 IUPAC 101	5	17	97,0	2,3
Cl-5 IUPAC 99	5	17	82,5	4,5
Cl-5 IUPAC 87	5	17	95,4	1,7
Cl-5 IUPAC 110	5	17	94,3	1,6
Cl-6 IUPAC 82	5	17	93,4	2,6
Cl-5 IUPAC 151	5	17	102,3	1,7
Cl-6 IUPAC 149	5	17	96,4	6,0
Cl-5 IUPAC 118	5	17	95,4	2,0
Cl-6 IUPAC 153	5	17	86,1	2,5
Cl-6 IUPAC 132	5	17	71,8	4,4
Cl-5 IUPAC 105	5	17	101,5	2,2
Cl-6 IUPAC 158+138	5	17	103,1	2,0
Cl-7 IUPAC 187	5	17	77,2	2,0
Cl-7 IUPAC 183	5	17	78,4	1,7
Cl-6 IUPAC 128	5	17	91,6	5,5
Cl-7 IUPAC 177	5	17	83,2	1,9
Cl-7 IUPAC 171	5	17	88,3	1,7
Cl-6 IUPAC 156	5	17	78,9	1,9
Cl-7 IUPAC 180	5	17	80,6	1,9
Cl-7 IUPAC 191	5	17	81,8	1,8
Cl-6 IUPAC 169	5	17	72,2	2,0
Cl-7 IUPAC 170	5	17	81,5	1,5
Cl-8 IUPAC 199	5	17	84,8	3,7
Cl-9 IUPAC 208	5	17	97,1	4,5
Cl-8 IUPAC 195	5	17	85,0	1,6
Cl-8 IUPAC 194	5	17	86,7	2,6
Cl-8 IUPAC 205	5	17	82,5	1,6
Cl-9 IUPAC 206	5	17	85,9	3,2
Cl-10 IUPAC 209	6	20	81,3	9,1
Groupe homologue Cl-3	7	25		
Groupe homologue Cl-4	5	17		
Groupe homologue Cl-5	5	17		
Groupe homologue Cl-6	5	17		
Groupe homologue Cl-7	5	17		
Groupe homologue Cl-8	5	17		
Groupe homologue Cl-9	5	17		
Groupe homologue Cl-10	6	20		
BPC totaux	7	25		

Tableau 16 - Validation statistique pour les eaux (MS)

Composés	LDM pratique µg/l	LQM pratique µg/l	Récupération (%)	Répliquabilité (%)
CI-3 IUPAC 18+17	0,03	0,10	97,5	4,4
CI-3 IUPAC 28+31	0,01	0,03	111,6	2,7
CI-3 IUPAC 33	0,01	0,03	95,4	2,4
CI-4 IUPAC 52	0,01	0,03	117,5	2,6
CI-4 IUPAC 49	0,01	0,03	94,7	1,9
CI-4 IUPAC 44	0,01	0,03	104,8	2,3
CI-4 IUPAC 74	0,01	0,03	122,6	2,2
CI-4 IUPAC 70	0,01	0,03	117,5	2,6
CI-5 IUPAC 95	0,01	0,03	111,2	2,0
CI-5 IUPAC 101	0,01	0,03	111,2	2,0
CI-5 IUPAC 99	0,01	0,03	111,2	2,0
CI-5 IUPAC 87	0,01	0,03	127,0	1,9
CI-5 IUPAC 110	0,01	0,03	111,2	2,0
CI-6 IUPAC 82	0,01	0,03	114,0	3,0
CI-5 IUPAC 151	0,01	0,03	110,2	2,0
CI-6 IUPAC 149	0,01	0,03	99,9	1,8
CI-5 IUPAC 118	0,01	0,03	111,2	2,0
CI-6 IUPAC 153	0,01	0,03	89,1	2,9
CI-6 IUPAC 132	0,01	0,03	84,7	2,2
CI-5 IUPAC 105	0,01	0,03	111,2	2,0
CI-6 IUPAC 158+138	0,01	0,03	84,7	2,2
CI-7 IUPAC 187	0,01	0,03	81,0	2,4
CI-7 IUPAC 183	0,01	0,03	75,9	1,9
CI-6 IUPAC 128	0,01	0,03	120,1	2,3
CI-7 IUPAC 177	0,01	0,03	85,2	2,2
CI-7 IUPAC 171	0,01	0,03	91,0	2,4
CI-6 IUPAC 156	0,01	0,03	100,4	2,5
CI-7 IUPAC 180	0,01	0,03	81,4	2,2
CI-7 IUPAC 191	0,01	0,03	86,8	2,2
CI-6 IUPAC 169	0,01	0,03	100,0	1,5
CI-7 IUPAC 170	0,01	0,03	86,3	2,1
CI-8 IUPAC 199	0,01	0,03	85,2	2,2
CI-9 IUPAC 208	0,01	0,03	89,2	2,6
CI-8 IUPAC 195	0,01	0,03	85,4	2,4
CI-8 IUPAC 194	0,01	0,03	90,5	1,7
CI-8 IUPAC 205	0,01	0,03		
CI-9 IUPAC 206	0,01	0,03		
CI-10 IUPAC 209	0,01	0,03		
Groupe homologue CI-3	0,03	0,10		
Groupe homologue CI-4	0,01	0,03		
Groupe homologue CI-5	0,01	0,03		
Groupe homologue CI-6	0,01	0,03		
Groupe homologue CI-7	0,01	0,03		
Groupe homologue CI-8	0,01	0,03		
Groupe homologue CI-9	0,01	0,03		
Groupe homologue CI-10	0,01	0,03		
BPC totaux	0,03	0,10		

Tableau 17 - Validation statistique pour les frottis (MS et ECD)

Composés	LDM pratique µg	LQM pratique µg	Récupération (%)	Répliquabilité (%)
CI-3 IUPAC 18+17	0,05	0,15	91,5	1,3
CI-3 IUPAC 28+31	0,05	0,15	108,3	1,3
CI-3 IUPAC 33	0,05	0,15	91,5	1,3
CI-4 IUPAC 52	0,05	0,15	102,5	2,4
CI-4 IUPAC 49	0,05	0,15	94,2	2,3
CI-4 IUPAC 44	0,05	0,15	99,8	2,3
CI-4 IUPAC 74	0,05	0,15	94,5	5,3
CI-4 IUPAC 70	0,05	0,15	121,1	7,5
CI-5 IUPAC 95	0,05	0,15	110,2	7,5
CI-5 IUPAC 101	0,05	0,15	107,3	1,4
CI-5 IUPAC 99	0,05	0,15	97,2	1,7
CI-5 IUPAC 87	0,05	0,15	103,9	2,6
CI-5 IUPAC 110	0,05	0,15	99,9	1,3
CI-6 IUPAC 82	0,05	0,15	106,3	4,2
CI-5 IUPAC 151	0,05	0,15	104,4	1,3
CI-6 IUPAC 149	0,05	0,15	89,5	5,5
CI-5 IUPAC 118	0,05	0,15	110,8	3,0
CI-6 IUPAC 153	0,05	0,15	103,9	1,5
CI-6 IUPAC 132	0,05	0,15	89,5	1,6
CI-5 IUPAC 105	0,05	0,15	110,8	3,0
CI-6 IUPAC 158+138	0,05	0,15	89,5	5,5
CI-7 IUPAC 187	0,05	0,15	104,7	2,1
CI-7 IUPAC 183	0,05	0,15	104,7	2,1
CI-6 IUPAC 128	0,05	0,15	89,5	5,5
CI-7 IUPAC 177	0,05	0,15	104,7	2,1
CI-7 IUPAC 171	0,05	0,15	122,8	2,1
CI-6 IUPAC 156	0,05	0,15	89,5	5,5
CI-7 IUPAC 180	0,05	0,15	104,7	2,1
CI-7 IUPAC 191	0,05	0,15	104,7	2,1
CI-6 IUPAC 169	0,05	0,15	89,5	5,5
CI-7 IUPAC 170	0,05	0,15	104,7	2,1
CI-8 IUPAC 199	0,05	0,15	106,5	4,2
CI-9 IUPAC 208	0,05	0,15	128,3	4,0
CI-8 IUPAC 195	0,05	0,15	111,3	7,4
CI-8 IUPAC 194	0,05	0,15	85,6	3,7
CI-8 IUPAC 205	0,05	0,15	84,3	4,3
CI-9 IUPAC 206	0,05	0,15	96,2	4,2
CI-10 IUPAC 209	0,05	0,15	94,5	2,4
Groupe homologue CI-3	0,05	0,15		
Groupe homologue CI-4	0,05	0,15		
Groupe homologue CI-5	0,05	0,15		
Groupe homologue CI-6	0,05	0,15		
Groupe homologue CI-7	0,05	0,15		
Groupe homologue CI-8	0,05	0,15		
Groupe homologue CI-9	0,05	0,15		
Groupe homologue CI-10	0,05	0,15		
BPC totaux	0,05	0,15		