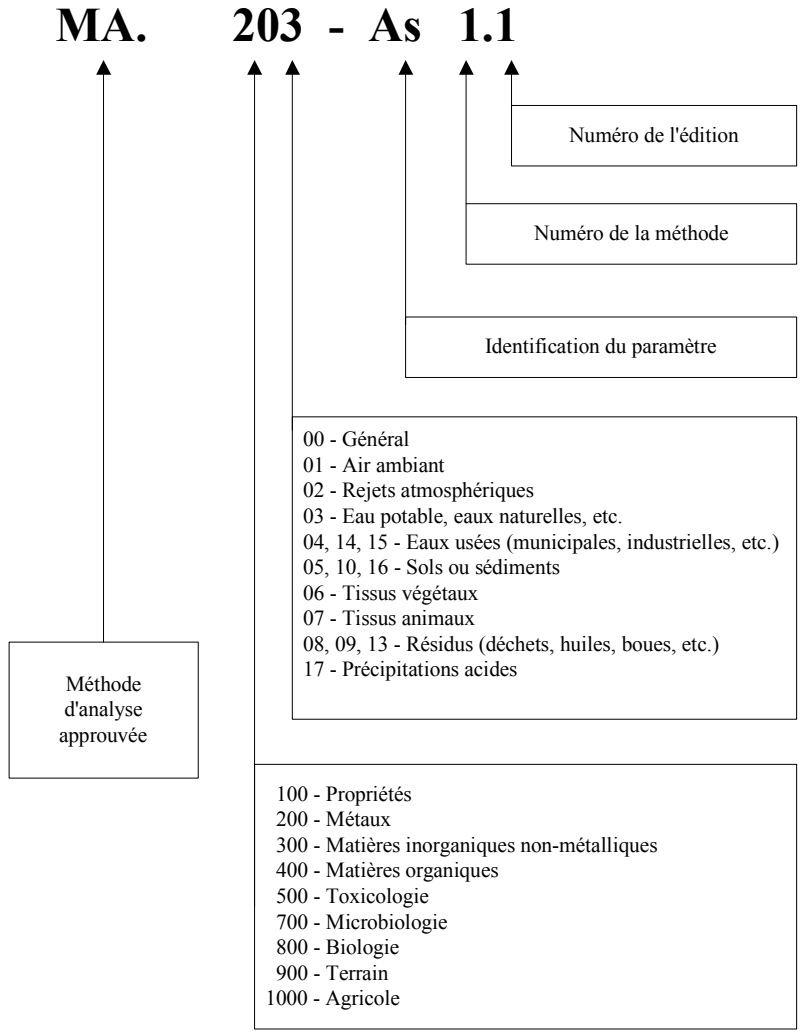


MA. 403 – BPC 1.0
Édition : 2003-01-07

Méthode d'analyse

Détermination des biphényles polychlorés par
congénère : dosage par chromatographie en phase
gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Exemple de numérotation :



Historique de la méthode

En 1994, un comité a été formé à la Direction des laboratoires du ministère de l'Environnement 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. 403 - BPC 1.0, concerne le dosage des BPC par congénère dans les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux de consommation. Cette méthode est utilisée au laboratoire d'analyse et d'étude de la qualité du milieu du 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 biphényles polychlorés par congénère : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 403 – BPC 1.0, Ministère de l'Environnement du Québec, 2003, 30 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	8
3. FIABILITÉ	9
3.1 Interférence	9
3.2 Limite de détection	9
3.3 Limite de quantification	10
3.4 Sensibilité	11
3.5 Fidélité	12
3.6 Justesse	14
3.7 Récupération	15
4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION	16
5. APPAREILLAGE	16
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	17
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	22
7.1 Traitement de l'échantillon	22
7.2 Purification des échantillons (si nécessaire)	23
7.3 Dosage	24
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	25
8.1 Critères d'identification des BPC	25
8.2 Calcul des 41 congénères spécifiques et des BPC totaux	25
8.3 Expression des résultats	27
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	28
10. BIBLIOGRAPHIE	28
Annexe 1 - Identification des congénères	29

INTRODUCTION

Les biphényles polychlorés (BPC) sont des composés complètement synthétiques formés de deux noyaux « phényles » joints par un de leurs sommets et dont les 10 atomes d'hydrogène peuvent être substitués par autant d'atomes de chlore. Les BPC sont peu solubles dans l'eau mais hautement solubles dans les graisses, les huiles et les liquides non polaires.

Les BPC sont physiquement et chimiquement très stables et possèdent des propriétés électriques isolantes remarquables. Ces propriétés ont conduit à leur grande utilisation dans l'industrie mais elles sont, en contrepartie, également responsables de la persistance environnementale, car ces composés ne se dégradent pas facilement après avoir été mis hors d'usage et disséminés.

Les mélanges commerciaux de BPC ont été produits dès 1929. La plupart des producteurs ont réduit ou cessé leur production dans les années 1970, mais certains ont continué jusqu'en 1983. De faibles quantités sont toujours produites, principalement pour utilisation dans les laboratoires. Les BPC peuvent aussi être produits de façon non intentionnelle sous forme d'impuretés ou de sous-produits dans plusieurs procédés chimiques, par exemple par la synthèse du chlorobenzène, des solvants chlorés (par exemple le chloroforme), des alcanes chlorés, de certains pigments, etc. Ils peuvent également se former lors de la dégradation thermique de composés organiques chlorés, par exemple dans les incinérateurs municipaux.

Cette méthode consiste 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 Aroclors[®] 1242, 1248, 1254 et 1260. Les congénères ciblés peuvent servir 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.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet la détermination des BPC par congénère dans les eaux souterraines, les eaux de surface et les eaux de consommation, par chromatographie en phase gazeuse et détection par spectrométrie de masse.

Le domaine d'application pour chacun des congénères est présenté dans le tableau qui suit.

Nom du composé (IUPAC n°)	Limite inférieure		Limite supérieure	
	Eau souterraine et eau de surface (µg/l)	Eau potable (µg/l)	Eau souterraine et eau de surface (µg/l)	Eau potable (µg/l)
17 + 18	0,002	0,001	0,4	0,2
28 + 31	0,002	0,001	0,7	0,35
33	0,002	0,001	0,4	0,2
52	0,002	0,001	0,4	0,2
49	0,002	0,001	0,4	0,2
44	0,002	0,001	0,4	0,2
74	0,002	0,001	0,4	0,2

Nom du composé (IUPAC n°)	Limite inférieure		Limite supérieure	
	Eau souterraine et eau de surface (µg/l)	Eau potable (µg/l)	Eau souterraine et eau de surface (µg/l)	Eau potable (µg/l)
70	0,002	0,001	0,4	0,2
95	0,002	0,001	0,2	0,1
101	0,002	0,001	0,4	0,2
99	0,002	0,001	0,4	0,2
87	0,002	0,001	0,4	0,2
110	0,002	0,001	0,4	0,2
82	0,002	0,001	0,1	0,05
118	0,002	0,001	0,4	0,2
105	0,002	0,001	0,1	0,05
151	0,002	0,001	0,4	0,2
149	0,002	0,001	0,4	0,2
153	0,002	0,001	0,4	0,2
132	0,002	0,001	0,2	0,1
138	0,002	0,001	0,4	0,2
158	0,002	0,001	0,1	0,05
128	0,002	0,001	0,4	0,2
156	0,002	0,001	0,4	0,2
169	0,003	0,001	0,4	0,2
187	0,002	0,001	0,4	0,2
183	0,002	0,001	0,4	0,2
177	0,002	0,001	0,4	0,2
171	0,002	0,001	0,4	0,2
180	0,002	0,001	0,4	0,2
191	0,002	0,001	0,4	0,2
170	0,003	0,001	0,4	0,2
199	0,002	0,001	0,3	0,15
195	0,002	0,001	0,4	0,2
194	0,002	0,001	0,4	0,2
205	0,002	0,001	0,4	0,2
208	0,002	0,001	0,4	0,2
206	0,002	0,001	0,4	0,2
209	0,002	0,001	0,4	0,2

Des échantillons plus concentrés peuvent aussi être dosés par dilution appropriée des extraits.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les échantillons soumis pour analyse des BPC sont extraits avec de l'hexane. Si nécessaire, l'extrait est ensuite purifié sur colonne de silice, qui peut être surmontée de cuivre activé.

Après concentration de l'extrait, celui-ci est dosé par GC-MS. Les 41 congénères spécifiques sont rapportés individuellement de même que leur somme. Si requis, les « BPC totaux » peuvent être calculés par l'addition de la somme des 41 congénères spécifiques et des autres non ciblés, grâce à un facteur de réponse moyen évalué par groupe d'isomères.

3. FIABILITÉ

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

3.1 INTERFÉRENCE

Des 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 présents dans l'échantillon peuvent interférer avec les BPC lors du dosage. La procédure de purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer. De plus, le mode de détection par spectrométrie de masse en « ions sélectifs » permet d'en atténuer grandement l'effet ou du moins de mesurer l'importance de l'interférence, le cas échéant.

3.2 LIMITE DE DÉTECTION

Les limites de détection sont présentées dans le tableau qui suit.

Nom du composé (IUPAC n°)	Limite de détection pratique ¹		Limite de détection statistique ²	
	Eau souterraine et eau de surface (µg/l)	Eau potable (µg/l)	Eau souterraine et eau de surface (µg/l)	Eau potable (µg/l)
17 + 18	0,002	0,001	0,002	0,001
28 + 31	0,002	0,002	0,002	0,002
33	0,002	0,001	0,001	0,001
52	0,002	0,001	0,002	0,001
49	0,002	0,001	0,002	0,001
44	0,002	0,001	0,001	0,001
74	0,002	0,001	0,002	0,001
70	0,002	0,001	0,001	0,001
95	0,002	0,001	0,001	0,0005
101	0,002	0,001	0,001	0,001
99	0,002	0,001	0,002	0,001
87	0,002	0,001	0,001	0,001
110	0,002	0,001	0,002	0,001
82	0,002	0,001	0,001	0,0004
118	0,002	0,001	0,002	0,001
105	0,002	0,001	0,002	0,0008
151	0,002	0,001	0,002	0,001
149	0,002	0,001	0,002	0,001
153	0,002	0,001	0,002	0,001

¹ La limite de détection pratique est celle qui est transmise avec le résultat.

² Valeur obtenue lors du traitement statistique tel que décrit dans le document DR-12-VMC.

Nom du composé (IUPAC n°)	Limite de détection pratique ¹		Limite de détection statistique ²	
	Eau souterraine et eau de surface (µg/l)	Eau potable (µg/l)	Eau souterraine et eau de surface (µg/l)	Eau potable (µg/l)
132	0,002	0,001	0,001	0,0006
138	0,002	0,002	0,002	0,002
158	0,002	0,001	0,001	0,0004
128	0,002	0,001	0,002	0,001
156	0,002	0,001	0,002	0,001
169	0,003	0,002	0,003	0,002
187	0,002	0,001	0,002	0,001
183	0,002	0,001	0,002	0,001
177	0,002	0,002	0,002	0,002
171	0,002	0,001	0,002	0,001
180	0,003	0,002	0,003	0,002
191	0,003	0,002	0,003	0,002
170	0,003	0,002	0,003	0,002
199	0,002	0,001	0,002	0,001
195	0,002	0,001	0,002	0,001
194	0,003	0,001	0,003	0,001
205	0,002	0,001	0,002	0,001
208	0,002	0,001	0,002	0,001
206	0,002	0,001	0,002	0,001
209	0,002	0,001	0,002	0,001

3.3 LIMITE DE QUANTIFICATION

Les limites de quantification sont présentées dans le tableau qui suit.

Nom du composé (IUPAC n°)	Limite de quantification	
	Eau souterraine et eau de surface (µg/l)	Eau potable (µg/l)
17 + 18	0,005	0,004
28 + 31	0,006	0,006
33	0,004	0,004
52	0,006	0,004
49	0,007	0,003
44	0,004	0,004
74	0,006	0,005
70	0,004	0,005
95	0,003	0,002
101	0,004	0,004
99	0,006	0,004
87	0,005	0,005
110	0,008	0,004
82	0,002	0,001
118	0,007	0,004
105	0,005	0,003
151	0,006	0,004
149	0,005	0,003
153	0,005	0,003

Nom du composé (IUPAC n°)	Limite de quantification	
	Eau souterraine et eau de surface (µg/l)	Eau potable (µg/l)
132	0,005	0,002
138	0,004	0,005
158	0,006	0,001
128	0,003	0,005
156	0,008	0,005
169	0,006	0,006
187	0,011	0,004
183	0,008	0,005
177	0,007	0,005
171	0,008	0,005
180	0,009	0,007
191	0,009	0,005
170	0,011	0,007
199	0,008	0,004
195	0,008	0,004
194	0,009	0,004
205	0,005	0,004
208	0,005	0,004
206	0,007	0,003
209	0,006	0,003

3.4 SENSIBILITÉ

La sensibilité est calculée à partir de la moyenne des trois pentes obtenues pour trois concentrations différentes. Les données de sensibilité par congénère sont présentées dans le tableau qui suit.

Nom du composé (IUPAC n°)	Sensibilité Surface/concentration (µg/l)
17 + 18	1 925
28 + 31	2 979
33	2 822
52	1 148
49	1 304
44	1 073
74	1 333
70	1 572
95	1 100
101	1 189
99	1 303
87	1 034
110	1 442
82	960
118	1 140
105	792

Nom du composé (IUPAC n°)	Sensibilité Surface/concentration (µg/l)
151	1 074
149	1 016
153	939
132	829
138	703
158	988
128	616
156	1 540
169	672
187	740
183	827
177	518
171	733
180	522
191	621
170	376
199	428
195	429
194	354
205	505
208	549
206	375
209	502

3.5 FIDÉLITÉ

3.5.1 Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) est présentée dans le tableau qui suit.

Nom du composé (IUPAC n°)	Eau souterraine et eau de surface		Eau potable	
	Valeur moyenne (µg/l)	Réplicabilité (µg/l)	Valeur moyenne (µg/l)	Réplicabilité (µg/l)
17 + 18	0,0063	0,0004	0,0061	0,0003
28 + 31	0,0108	0,0004	0,0118	0,0004
33	0,0064	0,0003	0,0068	0,0003
52	0,0134	0,0007	0,0069	0,0003
49	0,0132	0,0005	0,0063	0,0002
44	0,0069	0,0003	0,0070	0,0003
74	0,0100	0,0004	0,0069	0,0004
70	0,0064	0,0003	0,0073	0,0004
95	0,0047	0,0002	0,00340	0,00013
101	0,007	0,0003	0,0074	0,0003
99	0,0091	0,0004	0,0066	0,0003
87	0,0069	0,0003	0,0074	0,0003
110	0,0140	0,0006	0,0077	0,0003
82	0,0037	0,0001	0,0021	0,0001

Nom du composé (IUPAC n°)	Eau souterraine et eau de surface		Eau potable	
	Valeur moyenne (µg/l)	Réplicabilité (µg/l)	Valeur moyenne (µg/l)	Réplicabilité (µg/l)
118	0,0131	0,0005	0,0074	0,0003
105	0,0037	0,0002	0,00220	0,00009
151	0,0126	0,0004	0,0070	0,0003
149	0,0104	0,0004	0,0077	0,0002
153	0,0095	0,0004	0,0075	0,0002
132	0,0071	0,0003	0,0037	0,0001
138	0,0106	0,0004	0,0083	0,0004
158	0,0040	0,0002	0,00210	0,00006
128	0,0153	0,0005	0,0078	0,0003
156	0,0149	0,0005	0,0078	0,0004
169	0,0121	0,0006	0,0035	0,0002
187	0,0156	0,0006	0,0076	0,0003
183	0,0150	0,0005	0,0075	0,0003
177	0,0157	0,0006	0,0081	0,0004
171	0,0147	0,0006	0,0079	0,0003
180	0,0157	0,0006	0,0084	0,0005
191	0,0149	0,0006	0,0080	0,0004
170	0,0112	0,0005	0,0090	0,0005
199	0,0087	0,0004	0,0059	0,0002
195	0,0105	0,0005	0,0072	0,0003
194	0,1103	0,0006	0,0078	0,0003
205	0,0064	0,0002	0,0071	0,0003
208	0,0105	0,0004	0,0075	0,0003
206	0,0104	0,0005	0,0036	0,0001
209	0,0111	0,0004	0,0037	0,0001

3.5.2 Répétabilité

La répétabilité d'une série de mesure (n = 5) effectuée est présentée dans le tableau qui suit. Les données pour l'eau potable ne sont pas disponibles.

Nom du composé (IUPAC n°)	Eau souterraine et eau de surface	
	Valeur moyenne (µg/l)	Réplicabilité (µg/l)
17 + 18	0,076	0,007
28 + 31	0,139	0,009
33	0,081	0,007
52	0,07	0,01
49	0,07	0,01
44	0,080	0,014
74	0,080	0,013
70	0,08	0,01
95	0,038	0,007
101	0,08	0,01
99	0,08	0,01
87	0,08	0,01
110	0,08	0,01

Nom du composé (IUPAC n°)	Eau souterraine et eau de surface	
	Valeur moyenne (µg/l)	Répétabilité (µg/l)
82	0,020	0,003
118	0,09	0,01
105	0,022	0,004
151	0,08	0,01
149	0,08	0,01
153	0,085	0,008
132	0,042	0,007
138	0,095	0,009
158	0,021	0,002
128	0,08	0,02
156	0,08	0,02
169	0,10	0,01
187	0,08	0,01
183	0,08	0,01
177	0,08	0,02
171	0,08	0,01
180	0,09	0,01
191	0,08	0,01
170	0,09	0,01
199	0,064	0,003
195	0,080	0,001
194	0,086	0,006
205	0,083	0,007
208	0,074	0,005
206	0,087	0,007
209	0,084	0,009

3.6 JUSTESSE

Lors d'essais, la justesse d'une série de mesures (n = 10) est présentée dans le tableau qui suit.

Nom du composé (IUPAC n°)	Valeur attendue (µg/l)	Valeur obtenue (µg/l)	Justesse (%)	Erreur relative (%)
17 + 18	0,070	0,072	103	3
28 + 31	0,070	0,070	100	0
33	0,060	0,059	99	1
52	0,080	0,100	128	28
49	0,11	0,114	104	4
44	0,060	0,056	93	7
74	0,060	0,058	97	3
70	0,060	0,055	91	9
95	0,060	0,069	115	15
101	0,060	0,066	111	11
99	0,100	0,102	103	3
87	0,100	0,110	110	10
110	0,050	0,044	88	12

Nom du composé (IUPAC n°)	Valeur attendue (µg/l)	Valeur obtenue (µg/l)	Justesse (%)	Erreur relative (%)
82	0,060	0,072	120	20
118	0,100	0,102	102	2
105	0,130	0,165	127	27
151	0,100	0,098	98	2
149	0,070	0,077	109	9
153	0,080	0,088	111	11
132	0,050	0,060	121	21
138	0,080	0,093	117	17
158	0,100	0,118	118	18
128	0,050	0,046	92	8
156	0,070	0,067	96	4
169	0,050	0,062	125	25
187	0,060	0,059	99	1
183	0,040	0,033	86	16
177	0,130	0,149	112	12
171	0,080	0,063	79	21
180	0,080	0,088	110	10
191	0,050	0,047	95	5
170	0,050	0,061	122	22
199	0,040	0,036	89	11
195	0,080	0,078	98	2
194	0,060	0,060	100	0
205	0,060	0,059	98	2
208	0,090	0,100	112	12
206	0,070	0,072	103	3
209	0,120	0,107	89	11

3.7 RÉCUPÉRATION

Le pourcentage de récupération est présenté dans le tableau qui suit.

Nom du composé (IUPAC n°)	Valeur ajoutée (µg/l)	Récupération (%)
17 + 18	200	96
28 + 31	350	101
33	200	103
52	200	91
49	200	95
44	200	105
74	200	107
70	200	101
95	100	98
101	200	99
99	200	94
87	200	104
110	200	101

Nom du composé (IUPAC n°)	Valeur ajoutée (µg/l)	Récupération (%)
82	50	103
118	200	102
105	50	107
151	200	104
149	200	104
153	200	102
132	100	105
138	200	117
158	50	101
128	200	103
156	200	105
169	200	124
187	200	102
183	200	102
177	200	104
171	200	102
180	200	103
191	200	95
170	200	109
199	150	104
195	200	101
194	200	103
205	200	105
208	200	96
206	200	105
209	200	101

4. PRÉLÈVEMENT ET CONSERVATION

Les renseignements sur les modes de préservation et de conservation des échantillons d'eau souterraine en vue de l'application de la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés sont présentés dans le cahier 3 du « Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales ».

De façon générale, il faut prélever un échantillon représentatif dans un contenant de verre de 1 l exempt de contaminants. Les eaux peuvent être conservées 21 jours à environ 4 °C. Les extraits peuvent être conservés 6 mois à environ - 4 °C.

5. APPAREILLAGE

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

5.1. Chromatographe en phase gazeuse, muni d'un injecteur capillaire split-splitless et d'un détecteur de type spectromètre de masse permettant l'impact électronique

- 5.2. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 30 m × 0,25 mm Di, de type DB-5MS, dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 µm
- 5.3. Colonne de type silice (Si), 0,5 g
- 5.4. Évaporateur rotatif
- 5.5. Microbalance dont la sensibilité est de 0,01 mg
- 5.6. Ampoules à décanter de 2 l
- 5.7. Système d'évaporation sous jet d'argon
- 5.8. Tubes à centrifugation en verre de 5 et 15 ml
- 5.9. Support à extraction sous vide de marque Visiprep ou l'équivalent

NOTE – Toute la verrerie est lavée selon le document de référence interne intitulé « Guide des bonnes pratiques de laboratoire en chimie organique », DR-09-01-C0S-01.

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité A.C.S. ou de qualité équivalente ou supérieure, à moins d'indication contraire. Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide.

L'eau utilisée est de l'eau déminéralisée, traitée sur charbon activé.

- 6.1. Acétone, CH₃COCH₃ (CAS n° 67-64-1)
- 6.2. Hexane, C₆H₁₄ (CAS n° 110-54-3)
- 6.3. Méthanol, (CAS n° 76-56-1)
- 6.4. Solution d'acide sulfurique 10 N (commerciale)
- 6.5. Cuivre métallique en poudre, (CAS n° 7440-50-8)
- 6.6. IUPAC n° 34 (CAS n° 37680-68-5)
- 6.7. IUPAC n° 109 (CAS n° 74472-35-8)
- 6.8. IUPAC n° 207 (CAS n° 52663-79-3)
- 6.9. IUPAC n° 29 (CAS n° 15862-07-4)
- 6.10. IUPAC n° 100 (CAS n° 39485-83-1)
- 6.11. IUPAC n° 119 (CAS n° 56558-17-9)

6.12. IUPAC n° 189 (CAS n° 39635-31-9)

6.13. Sulfate de sodium anhydre granulaire, Na₂SO₄ (CAS n° 7757-82-6)

Traiter le sulfate de sodium en le chauffant à 700 °C pendant une nuit afin d'éliminer les impuretés et l'humidité; laisser refroidir à la température de la pièce et mettre dans un contenant de verre.

6.14. Solution d'acide sulfurique 1,0 N

Diluer 100 ml d'acide sulfurique 10 N dans environ 600 ml d'eau et compléter à 1 000 ml avec de l'eau.

6.15. Cuivre métallique activé

Déposer environ 5 mm de cuivre dans un becher de 100 ml. Rincer avec de l'eau déminéralisée, laisser déposer et rejeter l'eau. Recouvrir avec une solution de H₂SO₄ 1,0 N (cf. 6.14) et agiter avec une tige de verre jusqu'à ce que le cuivre prenne une teinte rosée.

Laisser décanter la solution acide et laver le cuivre avec de l'eau jusqu'à obtention d'un pH neutre (normalement de trois à quatre lavages). Rincer à deux reprises avec de l'acétone. Le cuivre demeure actif pendant environ 6 heures lorsqu'il est conservé dans l'acétone.

6.16. Solution saturée de sulfate de sodium

Dissoudre en chauffant 150 g de sulfate de sodium traité au four, dans 500 ml d'eau Nanopure[®].

6.17. Solution étalon à 100 mg/l

Préparer individuellement les solutions étalons des composés 6.6 à 6.12 de la manière suivante. Dissoudre 2,5 mg dans environ 15 ml d'isooctane dans une fiole jaugée de 25 ml. Passer au bain à ultrasons pendant 2 minutes. Compléter au trait de jauge avec de l'isooctane. Notez que les solutions commerciales sont habituellement à 100 mg/l.

6.18. Solution commerciale contenant 41 congénères.

NOTE - L'identification des congénères se trouve à l'annexe 1.

AccuStandard C-QME-01-5X

IUPAC n°	Concentration (µg/l)	CAS n°
17	2 500	37680-66-3
18	10 000	37680-65-2
28	10 000	7012-37-5
31	7 500	16606-02-3
33	10 000	38444-86-9

IUPAC n°	Concentration (µg/l)	CAS n°
44	10 000	41464-39-5
49	10 000	41464-40-8
52	10 000	35693-99-3
70	10 000	32598-11-1
74	10 000	32690-93-0
82	2 500	52663-62-4
87	10 000	38380-02-8
95	5 000	38379-99-6
99	10 000	38380-01-7
101	10 000	37680-73-2
105	2 500	32598-14-4
110	10 000	38380-03-9
118	10 000	31508-00-6
128	10 000	38380-07-3
132	5 000	38380-05-1
138	10 000	35065-28-2
149	10 000	38380-04-0
151	10 000	52663-63-5
153	10 000	35065-27-1
156	10 000	38380-08-4
158	2 500	74472-42-7
169	10 000	32774-16-6
170	10 000	35065-30-6
171	10 000	52663-71-5
177	10 000	52663-70-4
180	10 000	35065-29-3
183	10 000	52663-69-1
187	10 000	52663-68-0
191	10 000	74472-50-7
194	10 000	35694-08-7
195	10 000	52663-78-2
199	7 500	52663-75-9
205	10 000	74472-53-0
206	10 000	40186-72-9
208	10 000	52663-77-1
209	10 000	2051-24-3

6.19. Solution étalon d'extraction

Solvant : hexane, volume final : 50 ml

IUPAC n°	Concentration initiale (mg/l)	Volume ajouté (ml)	Concentration finale (µg/l)
34	100	1	2 000
109	100	1	2 000
207	100	2	4 000

6.20. Solution étalon d'injection

Solvant : hexane, volume final : 50 ml

IUPAC n°	Concentration initiale (mg/l)	Volume ajouté (ml)	Concentration finale (µg/l)
29	100	1	2 000
100	100	1	2 000
119	100	1	2 000
189	100	2	4 000

6.21. Solution étalon d'ajout (41 congénères)

Diluer 1 ml de la solution CQ-ME-01-5X (cf. 6.18) dans 25 ml d'hexane

IUPAC n°	Concentration initiale (µg/l)
17, 82, 105 et 158	100
95 et 132	200
31 et 199	300
18, 28, 33, 44, 49, 52, 70, 74, 87, 99, 101, 110, 118, 128, 138, 149, 151, 153, 156, 169, 170, 171, 177, 180, 183, 187, 191, 194, 195, 205, 206, 208 et 209	400

6.22. Solution d'étalonnage

La solution d'étalonnage est préparée en petites quantités au moment de l'analyse d'une série d'échantillons.

Pour préparer 1 ml de solution d'étalonnage, mélanger 500 µl de l'étalon d'ajout (cf. 6.21), 100 µl de l'étalon d'extraction (cf. 6.19), 100 µl d'étalon d'injection (cf. 6.20) et compléter à 1 ml avec 300 µl d'hexane.

IUPAC n°	Concentration finale de la solution d'étalonnage (µg/l)
17 + 18	(200 + 50) 250
28 + 31	(200 + 150) 350
33	200
52	200
49	200
44	200
74	200
70	200
95	100
101	200
99	200
87	200
110	200
82	50
118	200

IUPAC n°	Concentration finale de la solution d'étalonnage (µg/l)
105	50
151	200
149	200
153	200
132	100
138	200
158	50
128	200
156	200
169	200
187	200
183	200
177	200
171	200
180	200
191	200
170	200
199	150
195	200
194	200
205	200
208	200
206	200
209	200
34*	200
109*	200
207*	400
29**	200
100**	200
119**	200
189**	400

* : étalon d'extraction

** : étalon d'injection

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

La solution de travail, dite « fenêtre », est préparée à partir des solutions commerciales et le produit final est dans l'hexane. Le premier et le dernier BPC d'une famille (Cl₄, Cl₅, etc.) sont énumérés dans l'ordre croissant d'élution sur une colonne de type DB5-MS.

Groupe	IUPAC n°	Concentration (µg/l)
Cl ₃	19	100
	37	100
Cl ₄	54	100
	77	100
Cl ₅	104	100
	126	100

Groupe	IUPAC n°	Concentration (µg/l)
Cl ₆	155	100
	169	100
Cl ₇	188	100
	189	100
Cl ₈	202	100
	205	100
Cl ₉	208	100
	206	100
Cl ₁₀	209	100

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des «Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie», DR-12-SCA-01, sont suivies 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 TRAITEMENT DE L'ÉCHANTILLON

- À l'aide d'un crayon marqueur, noter le niveau de l'échantillon sur la bouteille. À la fin de l'analyse, mesurer et noter le volume d'échantillon.
- Transférer l'échantillon au complet dans une ampoule à décantation en verre ou en téflon de 2 litres. Rincer le contenant avec 100 ml d'hexane et verser le produit de rinçage dans l'ampoule.
- Pour chaque série de 10 échantillons, effectuer l'analyse d'une solution témoin et d'une solution témoin fortifiée avec l'ajout de BPC.
- Étalon d'ajout : 100 µl pour les eaux potables, 200 µl pour les eaux de surface ou les eaux souterraines.
- Ajouter environ 30 ml de la solution saturée de sulfate de sodium (*cf.* 6.16).
- Ajouter à tous les échantillons ainsi qu'aux solutions témoins la solution d'étalon d'extraction (*cf.* 6.19) : 20 µl pour les eaux potables, 40 µl pour les eaux de surface et les eaux souterraines.
- Extraire les échantillons pendant deux minutes et laisser reposer jusqu'à la séparation distincte des deux phases.
- Centrifuger en cas de forte émulsion.

- Recueillir la phase aqueuse (phase inférieure) dans le contenant d'origine (ou une fiole en verre) et la phase organique dans un ballon de 500 ml, surmonté d'un Buchner contenant environ 100 g de sulfate de sodium.
- Répéter l'extraction deux autres fois avec des portions de 100 ml d'hexane tout en recueillant l'extrait dans le même ballon.
- Rincer avec de l'hexane le sulfate de sodium du Buchner.
- Fixer le ballon sur un évaporateur rotatif dont la température du bain est ajustée à environ 35 °C, puis ramener le volume de solvant à environ 1 ml.
- Transférer l'extrait dans un tube à centrifugation de 15 ml, rincer le ballon avec des fractions d'hexane et les récupérer dans le même tube.
- Concentrer à environ 0,2 ml ou 0,4 ml, selon la concentration désirée, sous un jet d'argon dans un bain-marie à environ 35 °C ou moins si l'étape de purification n'est pas nécessaire.
- Passer à l'étape de purification si nécessaire, sinon ajouter la solution étalon d'injection (*cf.* 6.20).

7.2 PURIFICATION DES ÉCHANTILLONS (SI NÉCESSAIRE)

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, si la récupération des étalons d'extraction dans ces échantillons est jugée inacceptable, ou s'il y a présence d'interférence, les extraits doivent être purifiés.

- Conditionner chaque colonne de silice (0,5) à l'aide de deux portions successives de 3 ml de méthanol, suivie de deux portions de 3 ml d'acétone.
- Placer en tête de colonne un équivalent de 5 à 10 mm de cuivre activé et laver avec deux portions de 2 ml d'acétone et deux portions de 2 ml d'hexane.
- Placer l'extrait en tête de colonne et éluer les BPC avec trois portions successives de 2 ml d'hexane à l'aide d'une légère pression positive obtenue au moyen d'une seringue.
- Recueillir l'éluat dans un tube à centrifugation en verre de 15 ml étalonné à 0,2 ou 0,4 ml selon le cas.
- Concentrer l'éluat recueilli sous jet d'argon dans un bain-marie à environ 35 °C jusqu'à l'obtention d'un volume inférieur à celui jugé nécessaire. Ajouter l'étalon d'injection. Compléter ensuite au trait de jauge. Le tableau suivant indique les volumes typiques de la solution mère d'étalon d'injection (*cf.* 6.20) à ajouter pour atteindre les concentrations des étalons volumétriques pour différents extraits. Les volumes finaux typiques de l'extrait sont aussi indiqués.

- Ajout des étalons d'injection aux différents extraits.

Type de matrice	Volume final typique (ml)	Volume de la solution mère d'étalon d'injection à ajouter (µl)
Eau potable	0,2	20
Eaux souterraines ou eau de surface	0,4	40

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

- Les échantillons sont ensuite transférés dans un vial en verre (avec ou sans « insert »); ils seront conservés à environ - 4 °C jusqu'au dosage.
- Préparer la solution d'étalonnage nécessaire au dosage de la série d'échantillon (cf. 6.22).

7.3 DOSAGE

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

La solution d'étalonnage (cf. 6.22) permet d'évaluer si la colonne a une résolution chromatographique suffisante; les congénères à surveiller pour cette vérification sont les suivants :

- Séparation minimum de 45 % entre 153 et 132 et 30 % entre 138 et 158. La séparation est mesurée par rapport au plus petit pic de la paire.

Conditions chromatographiques :

Injecteur : Mode split-splitless, Isotherme 280 °C, avec « pressure pulse » (35 lb/po²)

Colonne : Colonne DB5-MS d'une longueur 30 m × 0,25 mm Di avec une phase stationnaire de 0,25 µm
 Débit de colonne : 1,0 ml/min (hélium)
 Température initiale : 60 °C durant 1 minute
 1^{er} palier de programmation :
 Taux : 15 °C/min
 Final : 170 °C durant 3 minutes
 2^e palier de programmation :
 Taux : 17 °C/min
 Final : 220 °C durant 10 minutes
 3^e palier de programmation :
 Taux : 10 °C/min
 Final : 260 °C pendant 5 minutes

Détecteur : MS : interface 300 °C
Mode d'ionisation : impact électronique

Volume d'injection : 1 µl

- Dans ces conditions, les temps de rétention des congénères sont présentés dans le tableau de la section 8.2.
- La solution « fenêtre » (cf. 6.23) est injectée afin d'ajuster les fenêtres d'identification des groupes de BPC identifiés et non identifiés.
- Le tableau suivant indique les ions choisis pour l'acquisition en GC-MS, mode SIM.

Ions utilisés pour l'acquisition des congénères par GC-MS

Groupe	Ion de quantification	Ion de qualification		
		Q1	Q2	Q3
Cl ₃	256	258	186	188
Cl ₄	292	290	220	222
Cl ₅	326	328	254	256
Cl ₆	360	362	288	290
Cl ₇	394	396	324	326
Cl ₈	430	428	358	360
Cl ₉	464	462	392	394
Cl ₁₀	498	500	426	428

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1 CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES BPC

- Le temps de rétention des BPC recherché doit être à l'intérieur d'une fenêtre de ± 2 secondes du temps de rétention prévu (de l'étalon).
- Le rapport isotopique observé doit être à l'intérieur de l'intervalle : rapport isotopique prévu ± 30 %. De plus, tous les ions recherchés doivent être présents (Tg, Q1, Q2 et Q3).

Si la deuxième condition est respectée, mais non la première, il s'agit d'un BPC non étalonné.

8.2 CALCUL DES 41 CONGÉNÈRES SPÉCIFIQUES ET DES BPC TOTAUX

Calcul des 41 congénères spécifiques

Les congénères spécifiques sont dosés à l'aide de la solution d'étalonnage (cf. 6.22). La réponse des différents congénères est relativisée à la réponse d'un étalon d'injection spécifique. Quatre groupes sont identifiés selon les quatre étalons d'injection utilisés. Les valeurs sont ensuite

corrigées en fonction des étalons d'extraction. Le tableau suivant indique les étalons utilisés pour les corrections et les groupes concernés.

Identification des étalons d'injection et d'extraction utilisés pour le dosage

IUPAC n°	Temps de rétention approximatif (min)	Correction étalon d'injection IUPAC n°	Correction étalon d'extraction IUPAC n°
17 + 18	13,25	29	34
34*	13,59	29	34
29**	13,68	29	pas de correction
28 + 31	13,96	29	34
33	14,13	29	34
52	14,58	100	34
49	14,66	100	34
44	14,97	100	34
74	15,72	100	34
70	15,8	100	34
100**	15,51	100	pas de correction
95	15,89	100	109
101	16,45	100	109
99	16,59	100	109
119**	16,76	119	pas de correction
109*	16,89	119	109
87	17,19	119	109
110	17,48	119	109
82	17,84	119	109
118	18,35	119	109
105	19,35	119	109
151	17,86	119	109
149	18,27	119	109
153	19,19	119	109
132	19,29	119	109
138	20,39	119	109
158	20,5	119	109
128	21,79	189	109
156	23,23	189	109
169	25,65	189	109
187	21,23	189	109
183	21,49	189	109
177	22,85	189	109
171	23,12	189	109
180	24,38	189	109
191	24,83	189	109
170	26,05	189	109
189**	27,32	189	pas de correction

IUPAC n°	Temps de rétention approximatif (min)	Correction étalon d'injection IUPAC n°	Correction étalon d'extraction IUPAC n°
199	26,46	189	207
195	27,85	189	207
194	28,56	189	207
205	28,74	189	207
208	27,78	189	207
207*	28,08	189	207
206	29,91	189	207
209	31,14	189	207

* : étalon d'extraction.

** : étalon d'injection.

Calcul des BPC autres (non ciblés)

Chaque BPC non étalonné est dosé à l'aide du facteur de réponse relatif moyen du groupe homologue qui lui correspond (FRg). Par exemple, un BPC trichloré non étalonné sera dosé à l'aide du FRg du groupe homologue Cl₃. Ce FRg sera obtenu par la moyenne des FR moyens de chaque BPC étalonné de la famille Cl₃, soit les BPC IUPAC n^{os} 18, 17, 28, 31 et 33. Les résultats des BPC non identifiés sont aussi corrigés en fonction des étalons d'injection et d'extraction.

Calcul des BPC totaux

Les BPC totaux consistent en la sommation des congénères spécifiques et des BPC autres (non ciblés) précédemment calculés et ayant entre 3 et 10 atomes de chlore.

8.3 EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats des congénères spécifiques sont rapportés avec leur limite de détection pratique (LDP).

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 des BPC totaux est 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 aussi rapportée.

Les résultats sont exprimés en µg/l de BPC congénères d'après l'équation suivante :

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

où

C : concentration en BPC congénères contenus dans l'échantillon (µg/l);

A : concentration en BPC congénères contenus dans la solution dosée (µg/l);

V : volume initial de l'échantillon analysé (ml);
v : volume final de l'échantillon analysé (ml);
F : facteur de dilution, si nécessaire.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les termes utilisés sont définis au document DR-12-SCA-01 et sont appliqués comme suit.

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Matériaux de référence	La valeur obtenue doit être à l'intérieur de l'intervalle de ± 2 écarts types calculé à partir de la moyenne de tous les résultats obtenus pour ces échantillons de contrôle ou être à l'intérieur de l'intervalle, valeur moyenne ± 40 %.
Ajout dosé	Le résultat doit être égal à ± 30 % de la valeur attendue.
Blanc	Lorsque le blanc présente une concentration mesurable et inférieure ou égale à 10 fois la limite de détection (LDM), ce résultat est soustrait de la concentration des échantillons de la série.
Étalon d'extraction	40 à 120 %.

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, Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie, DR-12-VMC, Ministère de l'Environnement du Québec, Édition courante.

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

Annexe 1 - Identification des congénères

IUPAC : acronyme de The International Union of Pure and Applied Chemistry.

IUPAC n°	Congénère	CAS n°
18	2,2',5-Trichlorobiphényle	37680-65-2
17	2,2',4-Trichlorobiphényle	37680-66-3
34 (std int)	2',3,5-Trichlorobiphényle	37680-68-5
29 (std inj)	2,4,5-Trichlorobiphényle	15862-07-4
28	2,4,4'-Trichlorobiphényle	7012-37-5
31	2,4',5-Trichlorobiphényle	16606-02-3
33	2',3,4-Trichlorobiphényle	38444-86-9
52	2,2',5,5'-Tétrachlorobiphényle	35693-99-3
49	2,2',4,5'-Tétrachlorobiphényle	41464-40-8
44	2,2',3,5'-Tétrachlorobiphényle	41464-39-5
74	2,4,4',5-Tétrachlorobiphényle	32690-93-0
70	2,3',4',5-Tétrachlorobiphényle	32598-11-1
100 (std inj)	2,2',4,4',6-Pentachlorobiphényle	39485-83-1
95	2,2',3,5',6-Pentachlorobiphényle	38379-99-6
101	2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphényle	37680-73-2
99	2,2',4,4',5-Pentachlorobiphényle	38380-01-7
119 (std inj)	2,3',4,4',6-Pentachlorobiphényle	56558-17-9
109 (std int)	2,3,3',4,6-Pentachlorobiphényle	74472-35-8
87	2,2',3,4,5'-Pentachlorobiphényle	38380-02-8
110	2,3,3',4',6-Pentachlorobiphényle	38380-03-9
82	2,2',3,3',4-Pentachlorobiphényle	52663-62-4
118	2,3',4,4',5-Pentachlorobiphényle	31508-00-6
105	2,3,3',4,4'-Pentachlorobiphényle	32598-14-4
151	2,2',3,5,5',6-Hexachlorobiphényle	52663-63-5
149	2,2',3,4',5',6-Hexachlorobiphényle	38380-04-0
153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	35065-27-1
132	2,2',3,3',4,6'-Hexachlorobiphényle	38380-05-1
138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphényle	35065-28-2
158	2,3,3',4,4',6-Hexachlorobiphényle	74472-42-7
128	2,2',3,3',4,4'-Hexachlorobiphényle	38380-07-3
156	2,3,3',4,4',5-Hexachlorobiphényle	38380-08-4
169	3,3',4,4',5,5'-Hexachlorobiphényle	32774-16-6
187	2,2',3,4',5,5',6-Heptachlorobiphényle	52663-68-0
183	2,2',3,4,4',5',6-Heptachlorobiphényle	52663-69-1

IUPAC n°	Congénère	CAS n°
177	2,2',3,3',4',5,6-Heptachlorobiphényle	52663-70-4
171	2,2',3,3',4,4',6-Heptachlorobiphényle	52663-71-5
180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphényle	35065-29-3
191	2,3,3',4,4',5',6-Heptachlorobiphényle	74472-50-7
170	2,2',3,3',4,4',5-Heptachlorobiphényle	35065-30-6
189 (std inj)	2,3,3',4,4',5,5'-Heptachlorobiphényle	39635-31-9
199	2,2',3,3',4,5,5',6'-Octachlorobiphényle	52663-75-9
195	2,2',3,3',4,4',5,6-Octachlorobiphényle	52663-78-2
194	2,2',3,3',4,4',5,5'-Octachlorobiphényle	35694-08-7
205	2,3,3',4,4',5,5',6-Octachlorobiphényle	74472-53-0
208	2,2',3,3',4,5,5',6,6'-Nonachlorobiphényle	52663-77-1
207 (std int)	2,2',3,3',4,4',5,6,6'-Nonachlorobiphényle	52663-79-3
206	2,2',3,3',4,4',5,5',6-Nonachlorobiphényle	40186-72-9
209	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Décachlorobiphényle	2051-24-3

Une attention particulière doit être portée aux IUPAC n° 109 et n° 199. En effet, une nomenclature alternative, la BZ (Ballchmimer and Zell) est aussi en utilisation. Historiquement, les numéros assignés aux congénères différaient pour ces deux congénères d'une nomenclature à l'autre. Il faut donc s'assurer de l'identification du congénère avec le nom complet et le numéro de CAS.