

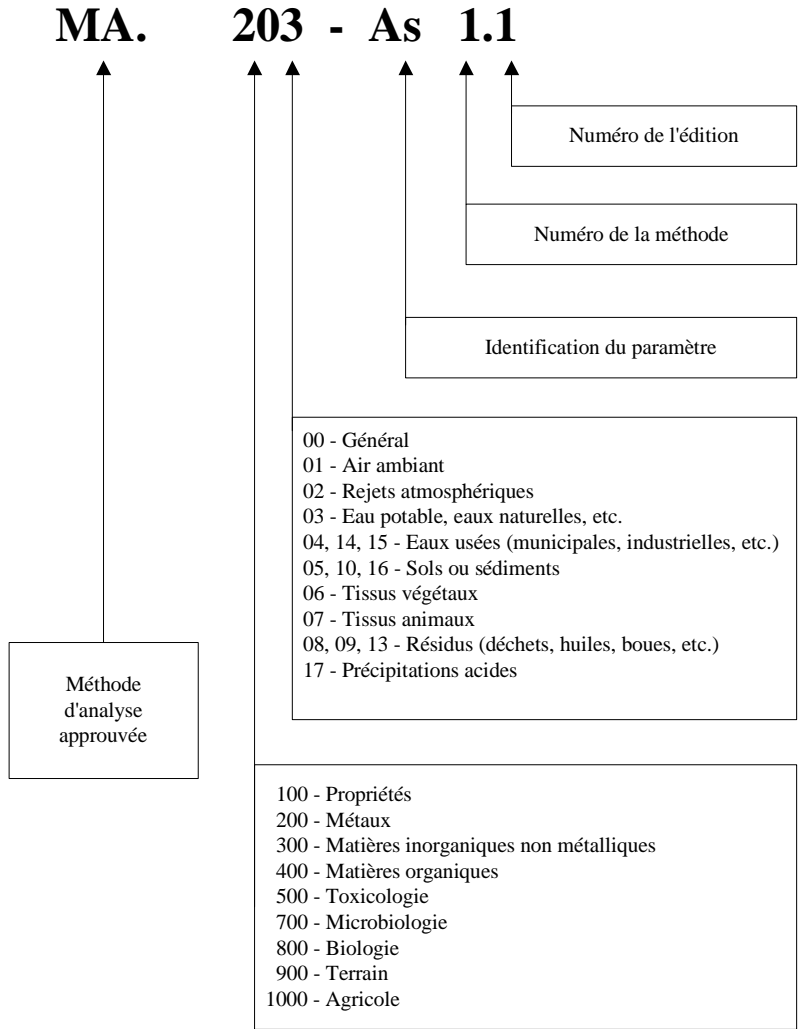
MA. 409 – BPC 1.0
Édition : 1997-11-21

Méthode d'analyse

Détermination des biphényles polychlorés dans
les huiles;

Dosage par chromatographie en phase gazeuse
couplée à un détecteur à capture d'électrons

Exemple de numérotation :



ÉDITION APPROUVÉE LE : 21 novembre 1997

Historique de la méthode

Cette méthode a été rédigée pour la détermination des biphényles polychlorés dans les échantillons d'huiles comme il est indiqué dans le Règlement sur les matières dangereuses.

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 dans les huiles; 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, 1997, 29 p.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	7
3.1. Interférence	8
3.2. Limite de détection	8
3.3. Limite de quantification	8
3.4. Sensibilité	8
3.5. Fidélité	8
3.6. Justesse	9
3.7. Pourcentage de récupération	9
4. CONSERVATION	9
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	10
7. PROTOCOLE ANALYTIQUE	14
7.1. Préparation spéciale de la verrerie	14
7.2. Extraction des échantillons	14
7.3. Purification des échantillons	14
7.4. Dosage	18
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	23
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	25
10. BIBLIOGRAPHIE	25
Figure 1 - Chromatogramme de l'Aroclor 1242	27
Figure 2 - Chromatogramme de l'Aroclor 1254	27
Figure 3 - Chromatogramme de l'Aroclor 1260	28
Figure 4 - Chromatogramme de l'Aroclor 1248	28
Figure 5 - Chromatogramme des Aroclor 1242 & 1260	29

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 principales sources de rejet dans l'environnement sont les industries utilisatrices. Les biphényles polychlorés (BPC) étaient utilisés comme plastifiants, dans les fluides hydrauliques, les lubrifiants et les composés de scellement, et aussi comme isolants dans les transformateurs et condensateurs électriques. Un de leur principal usage fut comme fluide diélectrique dans les transformateurs et les condensateurs. Parmi les articles communs qui contiennent des BPC, il y a les plastiques, les papiers d'emballage, les papiers carbone, les encres d'imprimerie, les peintures et les pneumatiques.

Selon le Règlement sur les matières dangereuses, la concentration maximale en biphényles polychlorés dans une huile usée utilisée à des fins énergétiques, dans des chaudières ou fours industriels ne doit pas excéder 50 mg/kg et 3 mg/kg pour tout autre installation.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode s'applique à la détermination des biphényles polychlorés dans les huiles.

Le domaine d'étalonnage utilisé se situe entre 0,10 et 2,0 mg de BPC par millilitre de solution étalon.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les biphényles polychlorés contenus dans une matière liquide sont extraits avec de l'hexane.

L'extrait est ensuite purifié en trois étapes : un traitement à l'acide sulfurique pour éliminer les substances polaires, un traitement avec cuivre pour éliminer le soufre et enfin la séparation de la fraction contenant les hydrocarbures de celle contenant les BPC à l'aide d'une colonne d'alumine.

Après concentration, l'extrait organique est dosé par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons. Les concentrations de biphényles polychlorés contenus dans l'échantillon sont déterminées par comparaison avec des solutions étalons de concentrations connues. Lorsque nécessaire, une confirmation par spectrométrie de masse est effectuée.

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 ».

Les données de fiabilité ont été obtenues par des ajouts dans une huile à moteur d'un mélange de trois Aroclor[®] (1242-1254-1260) à un niveau de 0,75 mg/kg chacun.

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 doivent être régulièrement vérifiés par l'analyse de solutions témoins.

Les interférences dues à une contamination peuvent survenir lorsqu'un échantillon qui contient une faible concentration de biphényles polychlorés est dosé immédiatement après un échantillon dont la concentration en biphényles polychlorés est plus élevée (effet de mémoire). Après le dosage de cet échantillon, une ou plusieurs injections d'hexane doivent être faites afin d'éliminer l'effet de mémoire.

D'autres composés organiques, et notamment ceux qui sont combinés avec le chlore, le soufre et le phosphore, peuvent interférer avec les biphényles polychlorés lors du dosage. La procédure de purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer. La présence des produits détectés par cette méthode peut être confirmée à l'aide d'une deuxième colonne chromatographique de polarité différente et par GC-MS lorsque la matrice est complexe.

3.2. LIMITE DE DÉTECTION

La limite de détection de 0,08 mg/kg tient compte d'un poids de 1 g d'échantillon et d'un volume final d'extrait à 2 ml.

3.3. LIMITE DE QUANTIFICATION

La limite de quantification est de 0,27 mg/kg.

3.4. SENSIBILITÉ

Les données pour la sensibilité sont incomplètes et ne peuvent être fournies dans cette édition.

3.5. FIDÉLITÉ

3.5.1. Réplicabilité

La réplicabilité d'une série de mesures (n = 10) est de 0,03 à une concentration de 1,98 mg/kg en BPC totaux.

3.5.2. Répétabilité

Les données pour la répétabilité sont incomplètes et ne peuvent être fournies dans cette édition.

3.5.3. Incertitude

Les données pour l'incertitude sont incomplètes et ne peuvent être fournies dans cette édition.

3.6. JUSTESSE

Les données pour la justesse sont incomplètes et ne peuvent être fournies dans cette édition.

3.7. POURCENTAGE DE RÉCUPÉRATION

La récupération des BPC totaux a été de 88 % à une concentration de 2,25 mg/kg d'un mélange de trois Aroclor[®] (1242-1254-1260) dans une huile à moteur.

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 ».

5. APPAREILLAGE

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

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse de marque Hewlett Packard, modèle 5890, muni d'un injecteur capillaire split / splitless et d'un détecteur à capture d'électrons Ni⁶³
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire « fused silica » d'une longueur de 30 x 25 mm Di, de type DB-5MS dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 µm
- 5.3. Colonnnette en verre
- 5.4. Évaporateur rotatif de marque Buchi
- 5.5. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,1 mg
- 5.6. Agitateur Vortex
- 5.7. Système d'évaporation sous jet d'azote
- 5.8. Colonne en verre de 30 cm x 2,5 cm Di munie d'un robinet en téflon
- 5.9. Centrifugeuse pour tubes de 50 ml et 250 ml
- 5.10. Échantillonneur automatique de marque Hewlett Packard, modèle 7673

5.11. Ordinateur personnel configuré avec le logiciel HPCHEM 3365

5.12. Agitateur (de type « Réax »)

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les solvants utilisés sont de qualité « glass distilled » 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 ou déminéralisée, traitée sur charbon activé et filtrée sur une membrane de 0,2 mm.

6.1. Acétone, CH_3COCH_3 (CAS n° 67-64-1)

6.2. Hexane, C_6H_{14} 9 (CAS n° 110-54-3)

6.3. Dichlorométhane, CH_2Cl_2 (CAS n° 25-09-02)

6.4. Aroclor[®] 1242

6.5. Aroclor[®] 1248

6.6. Aroclor[®] 1254

6.7. Aroclor[®] 1260

6.8. Solution commerciale de trichlorobiphényle IUPAC n° 34 à 100 mg/ml dans l'hexane ou l'isooctane

6.9. Solution commerciale de décachlorobiphényle IUPAC n° 209 à 100 mg/ml dans l'hexane ou l'isooctane

6.10. Solution commerciale de 3-bromobiphényle à 100 mg/ml dans l'hexane ou l'isooctane

6.11. Solution commerciale de pentachlorobiphényle IUPAC n° 119 à 100 mg/ml dans l'hexane ou l'isooctane

6.12. Acide sulfurique, H_2SO_4 (CAS n° 7664-93-9)

6.13. Acide chlorhydrique, HCl (CAS n° 7647-01-0)

6.14. Sulfate de sodium anhydre, 12-60 Mesh, Na_2SO_4 (CAS n° 7757-82-6)

6.15. Bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (CAS n° 144-55-8)

6.16. Chlorure de sodium, NaCl (CAS n° 7647-14-5)

6.17. Cuivre métallique (20 - 30 Mesh)

6.18. Alumine (80 - 200 Mesh), Al₂O₃ (CAS n° 1344-28-1)

6.19. Sulfate de sodium

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

6.20. Solution d'acide chlorhydrique 1,0 N

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

NOTE – Les solutions d'Aroclor[®] préparées aux points 6.21 à 6.35 doivent être transférées dans des bouteilles de 100 ml en verre munies de bouchons à vis garnis de téflon.

6.21. Solution étalon d'Aroclor[®] 1242 de 100 mg/ml

Sur un papier d'aluminium préalablement rincé à l'hexane et séché, peser environ 10 mg d'Aroclor[®] 1242 précisément. Transférer cette quantité d'Aroclor[®] 1242 dans un ballon jaugé de 100 ml et compléter avec de l'hexane jusqu'au trait de jauge.

6.22. Solution étalon d'Aroclor[®] 1248 de 100 mg/ml

Sur un papier d'aluminium préalablement rincé à l'hexane et séché, peser environ 10 mg d'Aroclor[®] 1248 précisément. Transférer cette quantité d'Aroclor[®] 1248 dans un ballon jaugé de 100 ml et compléter avec de l'hexane jusqu'au trait de jauge.

6.23. Solution étalon d'Aroclor[®] 1254 de 100 mg/ml

Sur un papier d'aluminium préalablement rincé à l'hexane et séché, peser environ 10 mg d'Aroclor[®] 1254 précisément. Transférer cette quantité d'Aroclor[®] 1254 dans un ballon jaugé de 100 ml et compléter avec de l'hexane jusqu'au trait de jauge.

6.24. Solution étalon d'Aroclor[®] 1260 de 100 mg/ml

Sur un papier d'aluminium préalablement rincé à l'hexane et séché, peser environ 10 mg d'Aroclor[®] 1260 précisément. Transférer cette quantité d'Aroclor[®] 1260 dans un ballon jaugé de 100 ml et compléter avec de l'hexane jusqu'au trait de jauge.

6.25. Solution étalon d'Aroclor[®] 1242 de 5 mg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 5 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1242 de 100 mg/ml dans environ 80 ml d'hexane et compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

6.26. Solution étalon d'Aroclor[®] 1248 de 5 mg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 5 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1248 de 100 mg/ml dans environ 80 ml d'hexane et compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

6.27. Solution étalon d'Aroclor[®] 1254 de 5 mg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 5 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1254 de 100 mg/ml dans environ 80 ml d'hexane et compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

6.28. Solution étalon d'Aroclor[®] 1260 de 5 mg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 5 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1260 de 100 mg/ml dans environ 80 ml d'hexane et compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

6.29. Solution étalon d'Aroclor[®] 1242 de 0,5 mg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1242 de 5 mg/ml dans environ 80 ml d'hexane. Ajouter à cette solution un certain volume des solutions d'étalons analogues et d'étalons volumétriques (cf. 6.36 et 6.37) afin d'obtenir les concentrations suivantes : 0,04 mg/ml pour chacun des étalons analogues, 0,20 mg/ml pour l'étalon volumétrique 3-bromobiphényle et 0,02 mg/ml pour l'étalon volumétrique pentachlorobiphényle (IUPAC n° 119). Compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

6.30. Solution étalon d'Aroclor[®] 1248 de 0,5 mg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1248 de 5 mg/ml dans environ 80 ml d'hexane. Ajouter à cette solution un certain volume des solutions d'étalons analogues et d'étalons volumétriques (cf. 6.36 et 6.37) afin d'obtenir les concentrations suivantes : 0,04 mg/ml pour chacun des étalons, 0,20 mg/ml pour l'étalon volumétrique 3-bromobiphényle et 0,02 mg/ml pour l'étalon volumétrique pentachlorobiphényle (IUPAC n° 119). Compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

6.31. Solution étalon d'Aroclor[®] 1254 de 0,5 mg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1254 de 5 mg/ml dans environ 80 ml d'hexane. Ajouter à cette solution un certain volume des solutions d'étalons analogues et d'étalons volumétriques (cf. 6.36 et 6.37) afin d'obtenir les concentrations suivantes : 0,04 mg/ml pour chacun des étalons, 0,20 mg/ml pour l'étalon volumétrique 3-bromobiphényle et 0,02 mg/ml pour l'étalon volumétrique pentachlorobiphényle (IUPAC n° 119). Compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

6.32. Solution étalon d'Aroclor[®] 1260 de 0,5 mg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide d'une pipette, 10 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1260 de 5 mg/ml dans environ 80 ml d'hexane. Ajouter à cette solution un certain volume des solutions d'étalons analogues et d'étalons volumétriques (cf. 6.36 et 6.37) afin d'obtenir les concentrations suivantes : 0,04 mg/ml pour chacun des étalons, 0,20 mg/ml pour l'étalon volumétrique 3-bromobiphényle et 0,02 mg/ml pour l'étalon volumétrique pentachlorobiphényle (IUPAC n° 119). Compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

6.33. Solution étalon d'Aroclor[®] 1260-42 de 10 mg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide de pipettes, 10 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1260 de 100 mg/ml et 10 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1242 de 100 mg/ml dans environ 60 ml d'hexane et compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

6.34. Solution étalon d'Aroclor[®] 1260-42 de 5 mg/ml

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire, à l'aide de pipettes, 5 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1260 de 100 mg/ml et 5 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1242 de 100 mg/ml dans environ 60 ml d'hexane et compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

6.35. Solution étalon d'Aroclor[®] 1260-42 de 0,4 mg/ml

Dans une fiole jaugée de 250 ml, introduire, à l'aide de pipettes, 1 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1260 de 100 mg/ml et 1 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1242 de 100 mg/ml dans environ 20 ml d'hexane. Ajouter à cette solution un certain volume des solutions d'étalons analogues et d'étalons volumétriques (cf. 6.28 et 6.29) afin d'obtenir les concentrations suivantes : 0,04 mg/ml pour chacun des étalons, 0,20 mg/ml pour l'étalon volumétrique 3-bromobiphényle et 0,02 mg/ml pour l'étalon volumétrique pentachlorobiphényle (IUPAC n° 119). Compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

NOTE – Les solutions préparées aux points 6.36 et 6.37 doivent être transférées dans des bouteilles de 50 ml en verre munies de bouchons à vis garnis de téflon.

6.36. Solution d'étalons analogues à 2,0 mg/ml chacun

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire, à l'aide de pipettes, 1 ml des solutions commerciales de trichlorobiphényle (IUPAC n° 34) et décachlorobiphényle toutes deux à 100 mg/ml et compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

6.37. Solution d'étalons volumétriques 3-bromobiphényle et pentachlorobiphényle (IUPAC n° 119) à 20,0 et 2,0 mg/ml respectivement.

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire, à l'aide de pipettes, 10 ml et 1 ml des solutions commerciales du 3-bromobiphényle et du pentachlorobiphényle (IUPAC n° 119) respectivement et compléter au trait de jauge avec de l'hexane.

7. PROTOCOLE ANALYTIQUE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des «Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en physico-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

- Lorsque la concentration en BPC de l'échantillon est connue, procéder comme suit :
 - Si la concentration < 10 mg/kg, mettre au lavage.
 - Si la concentration est supérieure à 10 mg/kg et inférieure à 50 mg/kg, rincer 3 fois avec de l'hexane et mettre au lavage.
 - Si la concentration est > 50 mg/kg, rincer 5 fois avec de l'hexane. Récupérer le cinquième rinçage, concentrer et l'injecter.

NOTE – S'il y a absence d'Aroclor[®], mettre au lavage. Sinon, recommencer une autre fois la procédure de rinçage.

- Rincer à l'eau et laver à l'aide d'un détergent sans phosphate de type Alconox[®].

7.2. EXTRACTION DES ÉCHANTILLONS

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et laisser reposer à la température de la pièce.
- Agiter l'échantillon afin d'obtenir un mélange le plus homogène possible.
- Peser 1,0 g d'échantillon dans une éprouvette de 30 ml vissable (bouchon avec septum en téflon).
- Ajouter à l'huile 100 de ml la solution d'étalons analogues (cf. 6.36). La concentration finale visée est de 0,04 mg/ml pour chaque étalon. Bien agiter et faire évaporer l'hexane. Laisser reposer 15 minutes.
- Ajouter 8 ml d'hexane (cf. 6.2) à l'éprouvette.

7.3. PURIFICATION DES ÉCHANTILLONS

7.3.1. Purification par traitement à l'acide

- Ajouter 20 ml d'acide sulfurique (cf. 6.12) à l'éprouvette. Attention! 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 le Réax et l'agitation est démarrée pour toute une nuit (minimum de 8 heures).

NOTE – Lors de la manipulation, faire attention à la corrosivité de l'acide sulfurique.

- Arrêter le Réax et laisser reposer jusqu'à séparation des phases.
- Dans une colonne de 15 cm x 2,5 cm Di, placer un bouchon de laine de verre et ajouter un mélange de sulfate de sodium (*cf.* 6.19) et bicarbonate de sodium (*cf.* 6.15) jusqu'à environ 4 cm. Les deux sels doivent être mélangés dans des proportions de 2 : 1 (V/V) en faveur du bicarbonate. Ajouter environ 0,5 cm de sulfate de sodium en tête de la colonnette.
- Prendre l'hexane surnageant de l'éprouvette et le passer sur la colonnette de sulfate de sodium et bicarbonate de sodium. Recueillir l'hexane ainsi purifié dans une autre éprouvette vissable de 30 ml. Rincer l'interface de la phase acide (éprouvette originelle) avec de l'hexane et passer cet hexane sur la colonnette. Rincer ainsi jusqu'à obtention d'un volume approximatif de 25 ml d'hexane.
- Concentrer l'échantillon à l'aide d'un évaporateur rotatif jusqu'à un volume approximatif de 1 - 2 ml.

NOTE – Éviter d'évaporer à sec.

- Procéder aux purifications par traitement au cuivre et à l'alumine.

7.3.2. Purification par traitement au cuivre

7.3.2.1 Activation du cuivre

- Juste avant son utilisation, peser 15 g de cuivre granulaire (*cf.* 6.17).
- Ajouter environ 10 ml d'une solution de HCl 1,0 N (*cf.* 6.20).
- Agiter avec une tige de verre, décanté et jeter la solution acide.
- Rincer par petites portions avec environ 100 ml d'eau jusqu'à ce que la neutralité des eaux de lavage soit atteinte.
- Rincer avec deux portions successives de 10 ml d'acétone (*cf.* 6.1), suivi de deux portions successives de 10 ml d'hexane (*cf.* 6.2) pour éliminer toute trace d'acétone.

7.3.2.2 Traitement au cuivre

- Ajouter quelques milligrammes de granules de cuivre fraîchement activées à l'extrait. Agiter pendant 1 minute. Si tout le cuivre est devenu noir, ajouter d'autres granules et

répéter l'agitation. Le soufre a totalement réagi lorsqu'une partie du cuivre ajouté conserve son apparence métallique.

Conserver les échantillons pour purification à l'aide de la colonne d'alumine.

7.3.3. Purification sur colonne d'alumine

7.3.3.1 Préparation de l'alumine

- Transvider 3 kg d'alumine (cf. 6.18) dans deux creusets allant au four et l'activer à 450 °C pendant une nuit.
- Fermer le four et entrouvrir la porte pendant 10 minutes.
- Transférer les deux creusets dans un dessiccateur et laisser refroidir à la température de la pièce.
- Éviter de laisser à l'air libre car l'alumine s'hydrate facilement quand elle est activée.
- Transférer l'alumine refroidie dans un contenant taré (contenant + bouchon).

NOTE – L'alumine est donc activée à 100 %.

7.3.3.2 Étalonnage de l'alumine

7.3.3.2.1 Préparation des colonnes d'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. Verser ensuite 100 ml d'hexane (cf. 6.2).
- Peser 50 g d'alumine activée et verser dans la colonne. Taper légèrement celle-ci afin d'obtenir une surface plane et un volume uniforme de l'alumine. Ajouter ensuite 2,5 cm de Na₂SO₄ anhydre (cf. 6.14).
- Laisser ensuite l'hexane s'écouler jusqu'à égalité du Na₂SO₄.

NOTE – Ne pas laisser sécher la colonne.

7.3.3.2.2 Élution pour l'étalonnage de l'alumine

- Avec une pipette, déposer au-dessus du Na₂SO₄ 1 ml de la solution étalon d'Aroclor[®] 1260-42 de 10,0 mg/ml (cf. 6.33) pour étalonner l'alumine. Éluer l'hexane au niveau du Na₂SO₄.
- Mesurer 180 ml d'hexane (cf. 6.2) et éluer à une vitesse moyenne de 5 ml/min.

NOTE – Jeter cette fraction (F1).

- Éluer les BPC retenus sur l'alumine avec 160 ml d'un mélange hexane-dichlorométhane dont la proportion du dichlorométhane est de 10 % (V/V). Fraction (F2).
- Concentrer cette fraction (avec transfert de solvant à l'hexane) jusqu'à environ 5,0 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif. Transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 20 ml.
- L'analyse de cette fraction se fait par GC-ECD à l'aide de la solution étalon d'Aroclor[®] 1260-42 de 0,4 mg/ml (*cf.* 6.35).
- La récupération obtenue pour les Aroclor[®] mentionnés ci-dessus permet d'ajuster les volumes utilisés pour les fraction F1 et F2.

7.3.3.3 Traitement des échantillons

7.3.3.3.1 Préparation des colonnes d'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. Verser ensuite 100 ml d'hexane (*cf.* 6.2).
- Peser 50 g d'alumine activée à 100 % et verser dans la colonne. Taper légèrement celle-ci afin d'obtenir une surface plane et un volume uniforme de l'alumine. Ajouter ensuite 2,5 cm de Na₂SO₄ anhydre (*cf.* 6.14).
- Laisser ensuite l'hexane s'écouler jusqu'à égalité du Na₂SO₄.

NOTE – Ne pas laisser sécher la colonne.

7.3.3.3.2 Éluion des biphényles polychlorés contenus dans l'échantillon

- Transférer l'échantillon sur la colonne d'alumine et éluer la solution jusqu'à égalité du Na₂SO₄.
- Rincer l'éprouvette avec 2 à 3 ml d'hexane (*cf.* 6.2) et transférer sur la colonne d'alumine. Éluer de nouveau jusqu'à égalité du Na₂SO₄.

NOTE – Répéter cette opération une seconde fois.

- Éluer l'échantillon avec les volumes d'hexane déterminés à la section 7.3.3.2.2.
- Tenir compte du 4 à 6 ml d'hexane des rinçages 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 de 35 °C jusqu'à un volume d'environ 4 ml et transférer quantitativement dans une fiole jaugée de 5 ml.

- Ajouter 50 ml de la solution d'étalons volumétriques (cf. 6.37) et compléter à 5 ml.
- Les échantillons sont ensuite agités au vortex et conservés à environ 4 °C jusqu'à l'analyse.

7.4. DOSAGE

7.4.1. Étalonnage de l'appareil

- Injecter quotidiennement 1,0 µl de la solution d'Aroclor[®] 1260-42 à une concentration de 0,4 µg/ml (cf. 6.35) pour chacun des Aroclor[®].

Il est recommandé d'injecter ce mélange deux fois ou jusqu'à ce que la réplicabilité soit de 10 % ou moins (5 % est souhaité). Cette précaution est de mise puisque l'étalonnage est fait avec un point.

L'étalonnage faisant appel à plusieurs points est surtout utilisé afin de calculer la portion linéaire de la courbe d'étalonnage. Ce type d'étalonnage est fait tous les deux mois. De plus, il faut s'assurer que les proportions relatives des pics utilisés pour doser un Aroclor[®] dans un échantillon sont semblables aux proportions relatives des pics de même temps de rétention provenant du chromatogramme de la solution étalon de l'Aroclor[®] à doser.

Cette vérification, en plus de l'identification du patron, permet de confirmer ou d'infirmer la présence d'un Aroclor[®] en particulier.

La comparaison entre le chromatogramme obtenu et ceux des jours précédents permet de vérifier le bon fonctionnement de l'appareil. Par contre, lorsque le chromatogramme est différent, injecter les solutions d'Aroclor[®] 1242, 1248, 1254 ou 1260 selon l'Aroclor[®] à doser.

- Injecter 1 µl de chacune des solutions étalons d'Aroclor[®] 1242 (cf. 6.29), 1248 (cf. 6.30), 1254 (cf. 6.31) et 1260 (cf. 6.32) à une concentration de 0,5 µg/ml si nécessaire.

NOTE – Des mélanges d'Aroclor[®] en proportions différentes peuvent être utilisés.

- Étalonner le système d'intégration à l'aide des résultats obtenus.

INJECTEUR :	Isotherme 290 °C
COLONNE :	Température initiale : 60 °C durant 1 minute
	1 ^{er} palier de programmation :
	Taux : 18 °C/min
	Final : 200 °C durant 0 minute
	2 ^e palier de programmation :
	Taux : 6 °C/min
	Final : 290 °C durant 7 minutes

3^e palier de programmation :
Taux : 50 °C/min
Final : 300 °C pendant 3 minutes

DÉTECTEUR : Température : 320°C
 Gaz vecteur : Hélium
 Débit de colonne : 1.5 ml/min
 Gaz « Make up » : Azote
 Débit du « Make up »
 + le gaz vecteur : 60 ml/min

VOLUME INJECTÉ : 1 µl

7.4.2. Analyse qualitative et quantitative

- Injecter 1 µl de l'échantillon. Si la solution est trop concentrée, diluer celle-ci afin d'obtenir un chromatogramme dont la surface des pics sera comparable à celle des solutions étalons.

L'identification du mélange d'Aroclor[®] est obtenue par comparaison du chromatogramme de l'échantillon à ceux des solutions étalons d'Aroclor[®] (figures 1 à 4).

- Il est à noter que l'étalon volumétrique 3-bromobiphényle sert à doser les Aroclor[®] 1242 et 1248 et que le pentachlorobiphényle (IUPAC n° 119) les Aroclor[®] 1254 et 1260.

Critères d'identification des Aroclor[®] et calculs de ceux-ci dans l'extrait

- Quatre situations sont possibles :
 - L'échantillon ne contient pas d'Aroclor[®].
 - L'échantillon contient des Aroclor[®] et le chromatogramme correspond à l'un de ceux présentés aux figures 1 à 4. Procéder à la quantification.
 - L'échantillon contient un des Aroclor[®] et le chromatogramme indique la présence de plus d'un. (Ex. : Présence des Aroclor[®] 1260 et 1242). Dans ce cas, procéder à la quantification particulière à cette situation. Confirmer sur GC/MS, si nécessaire.
 - L'échantillon semble contenir des BPC. Le chromatogramme montre la présence de pics ayant des temps de rétention similaires à ceux des solutions étalons, mais ayant des proportions différentes de celles constatées chez les différents Aroclor[®]. Cependant, nous sommes dans l'incapacité d'affirmer avec certitude la présence d'Aroclor[®]. Procéder à l'étape d'identification et de quantification par GC/MS.

Présence d'un Aroclor[®]

- Aroclor[®] 1242 : utiliser les pics 1-2-3-4-5 et si nécessaire 6-7-8 en plus (figure 1);
- Aroclor[®] 1254 : utiliser les quatre pics les mieux intégrés parmi les pics 1-2-7-12-14-15 et 16 (figure 2);
- Aroclor[®] 1260 : utiliser les pics 1 - 2 - 3 - 4 et 5 (figure 3);
- Aroclor[®] 1248 : utiliser les pics 1-2-3-4 et si nécessaire 5-6-7 en plus (figure 4).

Présence de plus d'un Aroclor[®]

- Aroclor[®] 1242 et 1260 : utiliser les pics 1-2-3-4-5 pour le 1242 (figure 1) et les pics 1-2-3-4-5 pour le 1260 (figure 3);
- Aroclor[®] 1260 et 1254 : utiliser les pics 2-3-4-5 pour le 1260 (figure 3) et quatre pics parmi 1-2-3-4-5-6-7 pour le 1254 (figure 2);
- Aroclor[®] 1242 et 1254 : utiliser les pics 1-2-3-4 pour le 1242 (figure 1) et les pics 12-13-14-15-16 pour le 1254 (figure 2);
- Aroclor[®] 1248 et 1260 : utiliser les pics 1-2-3-4 pour le 1248 (figure 4) et les pics 1-2-3-4-5 pour le 1260 (figure 3);
- Aroclor[®] 1248 et 1254 : utiliser les pics 1-2-3 pour le 1248 (figure 4) et les pics 12-13-14-15-16 pour le 1254 (figure 2);
- Aroclor[®] 1248 et 1242 : Le seul pic qui n'est pas commun à ces deux Aroclor[®] est le pic 1 de l'Aroclor[®] 1242 (figure 1). L'Aroclor[®] 1242 sera donc calculé à partir de ce pic unique et l'Aroclor[®] 1248 sera calculé par la méthode dite « par différence ». Le 1248 ne peut être calculé qu'avec cette dernière technique parce que dans le cas d'un mélange de 1242 et 1248, tous les autres pics, excepté le pic unique au 1242, sont communs aux deux Aroclor[®]

Il est toujours important de comparer entre elles les surfaces d'un groupe de pics utilisé pour la quantification d'un Aroclor[®] (solution étalon versus échantillon); les rapports de ces surfaces sont caractéristiques de l'Aroclor[®] à doser. Par exemple, si un mélange de 1242 et 1248 est soupçonné, les rapports de surface des pics utilisés pour le dosage du 1242 et du 1248 dans l'échantillon seront différents de ceux habituellement calculés pour un Aroclor[®] 1242 ou un Aroclor[®] 1248 seul.

NOTE – Souvent, la présence conjointe de 1242 et 1248 ne permet pas de doser adéquatement ces deux Aroclor[®]. Il faut alors faire appel à la spectrométrie de masse.

Mélange de 1242,
1254 et 1260 :

Afin de savoir s'il y a présence du 1254 avec le 1242 et le 1260, le quadruplet caractéristique du 1254 formé par les pics 8-9-10-11 (figure 2) est utilisé. Les proportions relatives de la surface de ces pics varieront dépendant des contributions du 1242 et du 1260. Le pic 6 (figure 2) peut aussi servir à doser avec assez d'exactitude le 1254 mais à condition que l'Aroclor[®] 1260 ne soit pas trop concentré.

Voici comment il est suggéré de procéder pour la quantification des Aroclor[®] :

- A- Le quadruplet précédemment mentionné sera utilisé pour quantifier approximativement le 1254. Il est souhaitable pour cela que les contributions du 1242 et 1260 soient négligeables ou que les concentrations de ces trois Aroclor[®] soient sensiblement les mêmes. Une fois ce calcul terminé, une évaluation précise de la concentration en 1254 sera faite par la méthode de calcul dite par « différence ».

Calcul du 1254 par « différence » :

Il est recommandé d'utiliser les figures 1 à 5 pour une meilleure compréhension des étapes qui vont suivre. Il est possible de passer directement à la fin de ces étapes et d'utiliser la formule générale (éq. 6) pour calculer la concentration de l'Aroclor[®] 1254 dans l'échantillon.

- B- Les concentrations respectives du 1242 et du 1260 sont calculées de la même façon que lors d'un mélange de 1242 et 1260. La figure 5 permet de voir les pics utilisés sur un chromatogramme d'un mélange de 1242 et 1260.
- C- Des pics communs au 1254 et au 1260 sont choisis sur le chromatogramme de l'échantillon, en général les pics 12-13-14-15-16 (figure 2). La surface totale de ces pics est calculée. Normalement, si la surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de l'échantillon n'était due qu'à la contribution du 1254, la concentration du 1254 dans l'échantillon serait calculée de la façon suivante :

$$C = \frac{S_{éch} \times C_{ét1254}}{S_{ét1254}} \quad (1)$$

où

- C : concentration de l'Aroclor[®] 1254 dans l'échantillon (mg/ml d'extrait);
- $C_{ét1254}$: concentration de la solution étalon d'Aroclor[®] 1254 (mg/ml);
- $S_{éch}$: surface totale des pics 12 à 16 sur le chromatogramme de l'échantillon (unités de surface);
- $S_{ét1254}$: surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de la solution étalon d'Aroclor[®] 1254 (unités de surface).

Or, la surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de l'échantillon provient de la contribution de l'Aroclor[®] 1254 et de celle de l'Aroclor[®] 1260.

L'équation (1) doit donc se lire comme suit :

$$C_{cpd} = \frac{S_{c1254} \times C_{ét1254}}{S_{ét1254}} \quad (2)$$

où

- C_{cpd} : concentration de l'Aroclor[®] 1254 calculée par différence dans l'échantillon (mg/ml d'extrait);
- $C_{ét1254}$: concentration de la solution étalon d'Aroclor[®] 1254 (mg/ml);
- S_{c1254} : contribution de l'Aroclor[®] 1254 à la surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de l'échantillon (unités de surface);
- $S_{ét1254}$: surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de la solution étalon d'Aroclor[®] 1254 (unités de surface).

La concentration de la solution étalon d'Aroclor[®] 1254 ($C_{ét1254}$) et la surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de la solution étalon d'Aroclor[®] 1254 ($S_{ét1254}$) sont connus.

Pour éventuellement calculer la contribution de l'Aroclor[®] 1254 à la surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de l'échantillon (S_{c1254}), il faut d'abord calculer la contribution de l'Aroclor[®] 1260 à la surface totale de ces mêmes pics.

Pour ce faire il faut, calculer d'abord le rapport surface/concentration (R) suivant :

$$R = \frac{S_{ét1260}}{C_{ét1260}} \quad (3)$$

où

- R : rapport surface/concentration ((mg/ml)⁻¹);
- $C_{ét1260}$: concentration de la solution étalon d'Aroclor[®] 1260 (mg/ml);
- $S_{ét1260}$: surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de la solution étalon d'Aroclor[®] 1260 (unités de surface).

Ce rapport (R) étant calculé, il est possible de déterminer la contribution de l'Aroclor[®] 1260 à la surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de l'échantillon (S_{c1260}).

$$S_{c1260} = C_{1260éch} \times R \quad (4)$$

où

- R : rapport surface/concentration ((mg/ml)⁻¹);
- $C_{1260éch}$: concentration de l'Aroclor[®] 1260 dans l'échantillon (mg/ml d'extrait);
- S_{c1260} : contribution de l'Aroclor[®] 1260 à la surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de l'échantillon (unités de surface).

La surface provenant de la contribution de l'Aroclor[®] 1260 ayant été calculée (S_{c1260} (équation 4)), la contribution de l'Aroclor[®] 1254 à la surface totale des pics 12 à 16 se calcule de la façon suivante :

$$S_{c1254} = S_{éch} - S_{c1260} \quad (5)$$

où

- S_{c1254} : contribution de l'Aroclor[®] 1254 à la surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de l'échantillon (unités de surface);
- $S_{éch}$: surface totales des pics 12 à 16 du chromatogramme de l'échantillon (unités de surface);
- S_{c1260} : contribution de l'Aroclor[®] 1260 à la surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de l'échantillon (unités de surface).

La contribution de l'Aroclor[®] 1254 à la surface totale des pics 12 à 16 du chromatogramme de l'échantillon ayant été calculée par différence (éq. 5) la concentration de l'Aroclor[®] 1254 dans l'échantillon peut être calculée comme suit :

$$C = \frac{S_{c1254} \times C_{ét1254}}{S_{ét1254}} \quad (6)$$

où

S_{c1254} , $C_{ét1254}$ et $S_{ét1254}$ ont déjà été définis (équation 2)

En combinant les équations 3, 4 et 5 et en insérant le tout dans l'équation (2), on obtient l'équation suivante :

$$C = \frac{(S_{éch} - ((S_{ét1260} / C_{ét1260}) \times C_{1260éch})) \times C_{ét1254}}{S_{ét1254}} \quad (7)$$

Normalement, la concentration trouvée par cette technique est confirmée dans la mesure où la concentration du 1254 calculée par différence est inférieure à celle calculée avec le quadruplet (étape A). Si tel n'est pas le cas, la spectrométrie de masse permettra l'évaluation des concentrations des différents Aroclor[®]. Cette technique dite « par différence » est également applicable pour un mélange de 1248, 1254 et 1260.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

La concentration des Aroclor[®] ayant été calculée en termes de mg de BPC par millilitre d'extrait, la concentration de l'Aroclor[®] dans l'échantillon se calcule comme suit :

$$C = \frac{A \times V_{TE} \times D}{P_E}$$

où

$$A = \frac{S_E \times C_{ét} \times Vi_{ét}}{S_{ét} \times Vi_E} \times \frac{S_{EV\ ét} \times C_{EVE}}{S_{EVE} \times C_{EV\ ét}}$$

où

- C : concentration de l'Aroclor[®] dans l'échantillon (µg/g);
- P_E : poids d'échantillon utilisé (g);
- V_{TE} : volume total de l'extrait (ml);
- A : concentration de l'Aroclor[®] dans l'échantillon (µg/ml d'extrait);
- S_E : somme de la surface des pics choisis pour la quantification de l'échantillon (unités de surface);
- S_{ét} : somme des surfaces des pics choisis de la solution étalon d'Aroclor[®] (unités de surface);
- C_{ét} : concentration de la solution étalon d'Aroclor[®] exprimée (µg/ml);
- Vi_{ét} : volume injecté de la solution étalon d'Aroclor[®] (µl);
- Vi_E : volume injecté de l'échantillon (µl);
- D : dilution de l'extrait;
- S_{EV ét} : surface de l'étalon volumétrique dans l'étalon Aroclor[®];
- S_{EVE} : surface de l'étalon volumétrique dans l'échantillon;
- C_{EVE} : concentration de l'étalon volumétrique dans l'échantillon (mg/ml);
- C_{EV ét} : concentration de l'étalon volumétrique dans l'étalon Aroclor[®] (mg/ml).

Le calcul du pourcentage de récupération des étalons analogues trichlorobiphényle (IUPAC n^o 34) et décachlorobiphényle se fait comme suit :

$$\frac{C_{SE}}{C_{S\ ét}} \times 100$$

où

- C_{SE} : la concentration dosée de l'étalon analogues dans l'échantillon pour un volume final de 2 ml (mg/ml);
- C_{S ét} : la concentration de l'étalon analogue dans l'étalon Aroclor[®] (mg/ml).

NOTE – Il est à noter que les résultats ne sont pas rapportés corrigés à l'aide des étalons analogues. Les étalons analogues sont rapportés individuellement.

Concernant la façon dont les résultats sont rapportés dans le certificat d'analyse, les Aroclor[®] 1242, 1248, 1254 et 1260 sont rapportés individuellement et le total (la somme de ces quatre Aroclor[®]) est aussi inscrit. Il est à noter que si des Aroclor[®] tels que 1016, 1221 ou 1232 sont présents en sus de ces quatre Aroclor[®], le résultat exprimé en total sera un minimum. Les données historiques dans différentes matrices montrent que les Aroclor[®] 1242, 1248, 1254 et 1260 sont les constituants majeurs des matrices analysées au Québec. C'est pourquoi ces quatre Aroclor[®] sont surtout visés par cette méthode.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

Les critères d'acceptabilité sont définis au document DR-12-VMC et sont appliqués comme suit :

Pour les matériaux de référence et les matériaux de référence certifiés, les critères sont définis par le responsable désigné.

Les résultats des duplicata et des replica ne doivent pas différer de plus de 30 % entre eux quelle que soit la matrice.

Les ajouts dosés doivent permettre un recouvrement des composés d'intérêts dans la même plage de recouvrement acceptée, pour une matrice donnée, en fonction de l'historique des résultats obtenus pour l'analyse de cette matrice.

Le blanc de méthode analytique ne doit pas avoir une concentration totale en BPC supérieure à 0,10 mg/ml.

Les étalons analogues utilisés doivent générer des récupérations à l'intérieur de la plage suivante : 40 à 120 %. Dans le cas où la récupération d'un étalon analogue est supérieure à 120 %, une mention est faite si des interférences sont soupçonnées. Dans le cas où la récupération d'un étalon analogue est inférieure à 40 %, une mention fait état d'une récupération anormalement basse pour cet étalon analogue.

10. BIBLIOGRAPHIE

BÉLANGER, C., J.-C. DUBÉ, et M.P. LAMONTAGNE, La présence des biphényles polychlorés dans l'environnement québécois, Pêche et Environnement Canada, Ottawa, 1977.

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

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Modes de 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 en cours.

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 en cours.

MCNEELY, R.N., V.P. NEIMANIS et L. DWYER, Références sur la qualité des eaux. Guide des paramètres de la qualité des eaux, Direction générale des eaux intérieures, Direction de la qualité des eaux, Ottawa, 1980.

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT DU QUÉBEC, Les méthodes d'analyse des pesticides organochlorés et des biphenyles polychlorés dans l'eau, l'air et les hydrocarbures, Comité de normalisation des méthodes d'analyse, 1980.

Figure 1 - Chromatogramme de l'Aroclor 1242

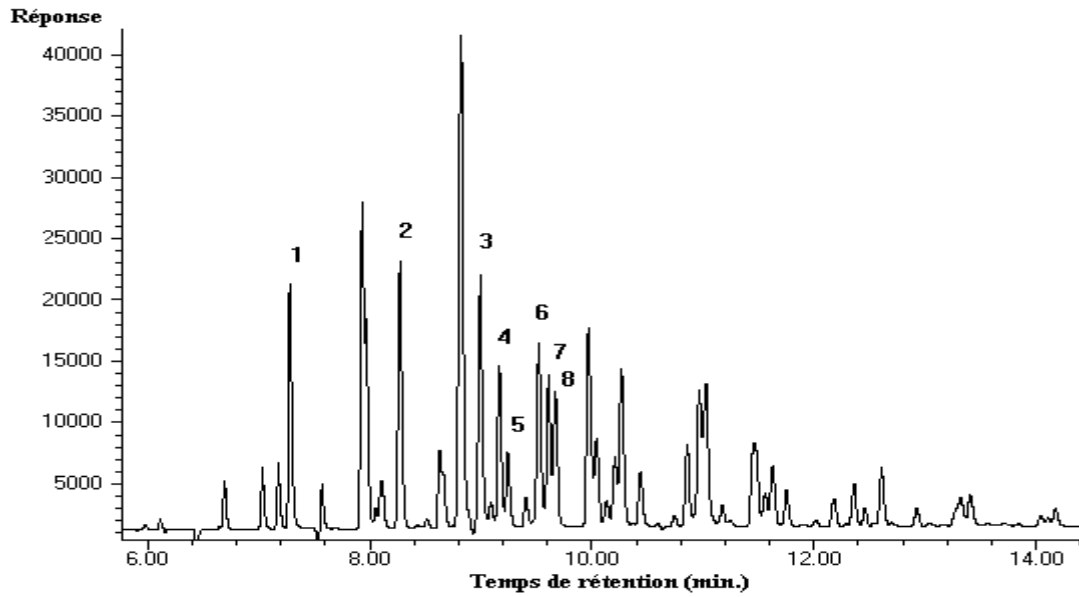


Figure 2 - Chromatogramme de l'Aroclor 1254

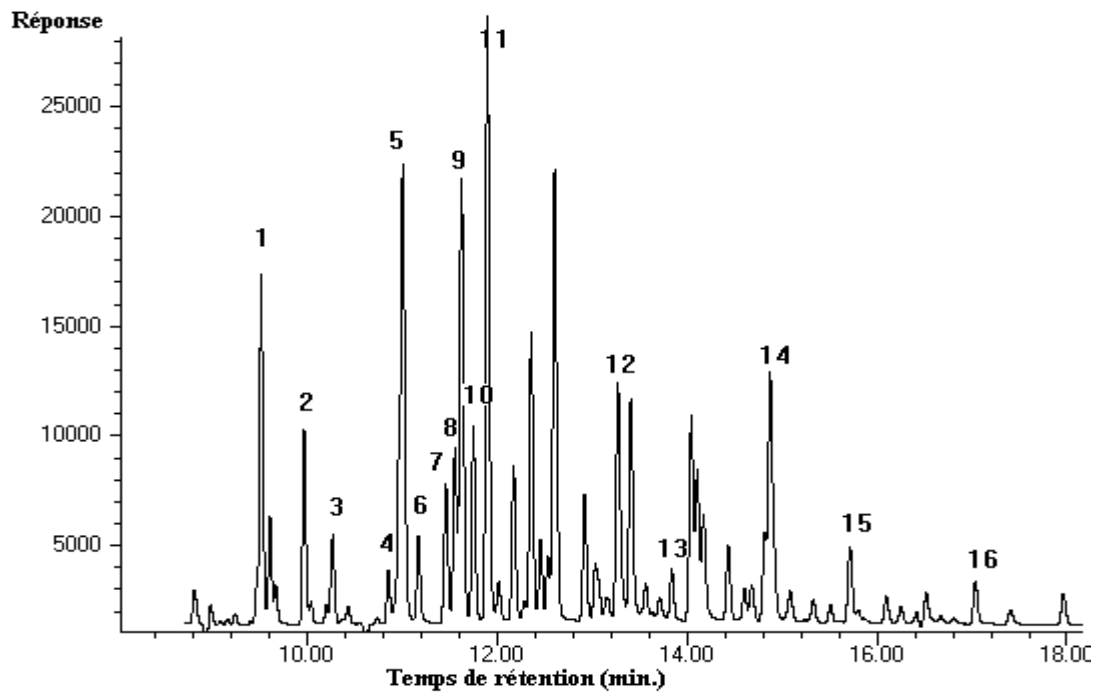


Figure 3 - Chromatogramme de l'Aroclor 1260

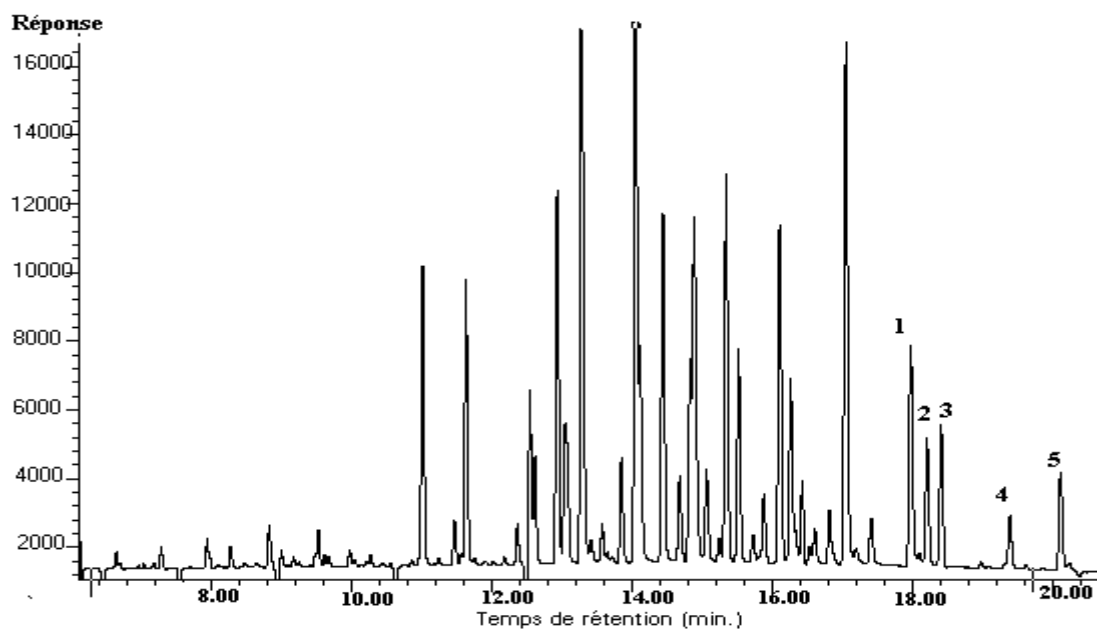


Figure 4 - Chromatogramme de l'Aroclor 1248

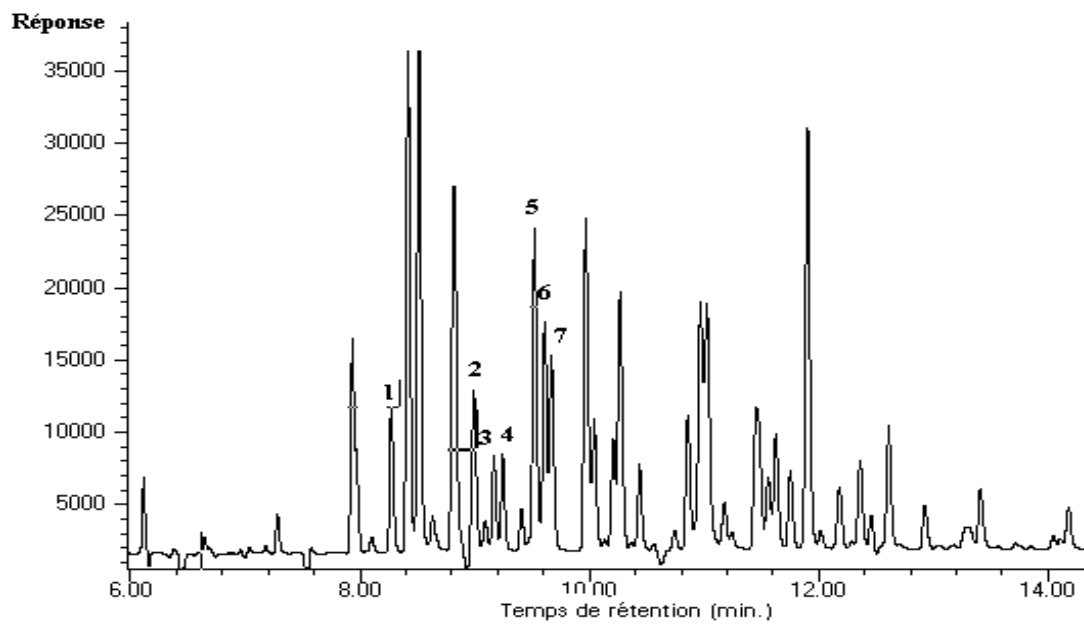


Figure 5 - Chromatogramme des Aroclor 1242 & 1260

