

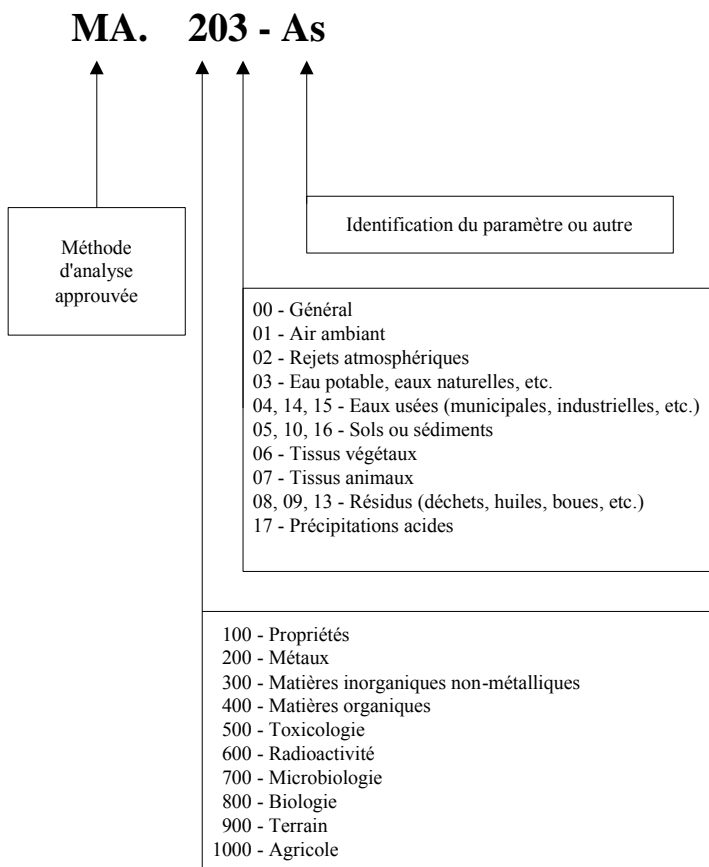
Méthode d'analyse



MA. 400 – SPE – BPC/Cibz/HAP 1.0

Détermination des biphényles polychlorés, des chlorobenzènes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques : extraction et purification sur phase solide (SPE) et dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse

Comment fonctionne la codification ?



Note – Les méthodes publiées avant le 14 janvier 2014 ont deux chiffres à la fin de la codification de la méthode (ex. : MA. 203 – As 3.4). Le premier chiffre désigne le numéro de la méthode (3) et le deuxième chiffre désigne le numéro de l'édition (4).

Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des biphényles polychlorés, des chlorobenzènes et des hydrocarbures aromatiques polycycliques : extraction et purification sur phase solide (SPE) et dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse*, MA. 400 – SPE – BPC/Clbz/HAP 1.0, rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques du Québec, 2015, 39 p.

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
2700, rue Einstein, bureau E.2.220
Québec (Québec) G1P 3W8

Téléphone : 418 643-1301
Télécopieur : 418 528-1091
Courriel : ceaeq@mddelcc.gouv.qc.ca

© Gouvernement du Québec, 2015

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	5
1. DOMAINE D'APPLICATION	5
2. PRINCIPE ET THÉORIE	5
3. FIABILITÉ	6
3.1. InterférenceS	6
3.2. Limites de détection méthodologique et limites de quantification méthodologique	6
4. CONSERVATION	6
5. APPAREILLAGE	7
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	7
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	16
7.1. Préparation spéciale de la verrerie	16
7.2. Ajout des étalons de recouvrement dans les échantillons	16
7.3. Conditionnement des cartouches SPE	19
7.4. Extraction et purification des échantillons	20
7.5. Élution des échantillons	20
7.6. Traitement des extraits	21
7.7. Dosage	24
7.8. Acquisition et quantification au spectromètre de masse	25
8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	35
8.1. Critères d'identification	35
8.2. Calculs	36
8.3. Expression des résultats	37
9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ DES ÉLÉMENTS DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ	38
10. BIBLIOGRAPHIE	38

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 – Composition de la solution mère des étalons de recouvrement de BPC	8
Tableau 2 – Composition de la solution mère des étalons volumétriques de BPC	9
Tableau 3 – Composition de la solution mère des étalons de recouvrement de Clbz	9
Tableau 4 – Composition de la solution mère des étalons de recouvrement de HAP	10
Tableau 5 – Composition de la solution mère des étalons volumétriques de HAP	10
Tableau 6 – Solutions étalons servant au dosage des BPC	11
Tableau 7 – Composition de la solution fenêtre pour les BPC	13
Tableau 8 – Composition de la solution mère des étalons de dosage des Clbz	13
Tableau 9 – Solutions étalons servant au dosage des HAP	14
Tableau 10 – Ajout des étalons de recouvrement	19
Tableau 11 – Ajout des étalons volumétriques et des volumes finaux visés pour les extraits	23
Tableau 12 – Volume à inscrire dans la section « miscellaneous information » du gabarit de calculs	23
Tableau 13 – Ions acquis pour les BPC	26
Tableau 14 – Ions acquis pour les Clbz	27
Tableau 15 – Ions acquis pour les HAP	28
Tableau 16 – Étalons de dosage des BPC associés à leurs étalons de recouvrement et à leurs étalons volumétriques	29
Tableau 17 – Étalons de dosage des Clbz associés à leurs étalons de recouvrement et à leurs étalons volumétriques	31
Tableau 18 – Étalons de dosage des HAP associés à leurs étalons de recouvrement et à leurs étalons volumétriques	31
Tableau 19 – Critères d'acceptabilité	38

INTRODUCTION

Les biphényles polychlorés (BPC) sont des composés synthétiques formés de deux noyaux benzéniques joints par un de leurs sommets 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 les condensateurs électriques.

Les chlorobenzènes (Clbz) sont des composés constitués d'un atome de benzène avec des atomes de chlore dont le nombre peut aller de un à six.

Les Clbz sont principalement utilisés dans la synthèse de pesticides et d'autres produits chimiques. Les trichlorobenzènes, et plus particulièrement les tétrachlorobenzènes, étaient autrefois utilisés surtout dans la confection de fluides diélectriques. L'hexachlorobenzène, quant à lui, est généré dans l'environnement à partir de différentes sources dont certains pesticides chlorés, des procédés de combustion incomplète et de vieux sites ayant servi à l'enfouissement de déchets domestiques.

Enfin, **les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)** sont des composés organiques constitués de deux ou de plusieurs noyaux benzéniques dont les deux noyaux benzéniques adjacents se partagent au moins deux atomes de carbone. Des hétérocycles et des portions alicycliques peuvent également être présents dans la structure. En général, les HAP se divisent en deux groupes : ceux à faible poids moléculaire (de 2 à 3 noyaux benzéniques) et ceux à poids moléculaire élevé (plus de 3 noyaux benzéniques). Ils se présentent sous forme de cristaux colorés avec des points de fusion et d'ébullition élevés, une faible pression de vapeur et une faible solubilité dans l'eau.

Les principales sources de rejet de HAP dans l'environnement sont les centrales thermiques, les alumineries, l'utilisation du bois comme combustible, les feux de forêt, l'incinération des déchets, les moteurs à combustion interne et l'industrie pétrochimique.

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode permet d'extraire et de purifier les BPC, les Clbz (tri, tétra, penta et hexachlorés) et une quarantaine de HAP dans les matières liquides aqueuses. Le dosage de ces composés est effectué par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse (GC-MS).

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Les BPC, les Clbz et les HAP contenus dans l'échantillon aqueux sont adsorbés au moment de la filtration sur une cartouche remplie d'adsorbant C18-E. La désorption s'effectue ensuite avec du dichlorométhane et l'extrait recueilli est concentré.

Les BPC sont dosés par GC-MS. Quarante et un BPC spécifiques sont rapportés individuellement. Les groupes homologues, soit les familles de BPC, des trichlorés au décachloré, sont aussi rapportés. Le paramètre « BPC totaux » est calculé grâce à la somme des groupes homologues.

Les Clbz sont dosés par GC-MS. La concentration des différents isomères de tri, tétra, penta et hexachlorobenzènes est rapportée individuellement.

Les HAP sont dosés par GC-MS et rapportés individuellement.

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 statistiques, soit la limite de détection méthodologique (LDM), la limite de quantification (LQM), la sensibilité, la répétabilité, la réplicabilité, la justesse et le pourcentage de récupération, ne sont pas détaillés dans cette méthode mais cette information est disponible pour les clients qui en font la demande. Les LDM et LQM sont cependant mentionnées au point 3.2 à titre indicatif.

3.1. INTERFÉRENCES

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.

Certains composés organiques peuvent interférer lors du dosage en GC-MS. La procédure d'extraction-purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer.

Les interférences causées par une contamination peuvent survenir lorsqu'un échantillon qui contient une faible concentration de contaminants est dosé immédiatement après un échantillon dont la concentration, pour ces mêmes contaminants, est plus élevée.

Plus spécifiquement, la photoréaction de certains HAP peut entraîner une sous-estimation de leur concentration initiale. Cet effet peut cependant être réduit si les contenants d'échantillons et la verrerie utilisée sont ambrés ou recouverts de papier d'aluminium.

Seules les matières liquides aqueuses ne contenant pas de phase organique (solvants et huiles) peuvent être traitées sur les cartouches SPE, car la présence de ces composés dans la phase aqueuse peut briser l'équilibre lors des phénomènes d'adsorption-désorption.

3.2. LIMITES DE DÉTECTION MÉTHODOLOGIQUE ET LIMITES DE QUANTIFICATION MÉTHODOLOGIQUE

Les limites de détection (LDM) pour chaque congénère de BPC sont de l'ordre de 0,001 à 0,008 µg/l, pour les HAP elles varient de 0,04 à 0,2 µg/l et pour les chlorobenzènes elles sont de l'ordre de 0,04 à 0,2 µg/l. Les limites de quantifications (LQM) sont 3 fois plus élevées.

4. CONSERVATION

Prélever les volumes requis et préserver selon les guides d'échantillonnage pertinents qui s'appliquent en fonction du type d'eau.

À titre d'exemple, les eaux usées 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. Agitateur rotatif de type « Rollacell »
- 5.2. Appareil de filtration sous vide des extraits pour cartouches SPE (« **Manifold** »)
- 5.3. Cartouches SPE, Strata C18-E (55 µm, 70A) 10 g/60 ml Giga Tubes

NOTE – Tout nouveau lot de cartouches SPE doit faire l'objet d'une vérification de la récupération des BPC, des chlorobenzènes et des HAP. Les solutions utilisées pour la vérification doivent contenir tous les différents composés analysés. Une cartouche peut être vérifiée simultanément pour les trois paramètres. Il est aussi recommandé de vérifier la contamination d'un nouveau lot avec un témoin.

- 5.4. Tubes à digestion en polypropylène de 60 ml
- 5.5. Colonnets de verre
- 5.6. Évaporateur rotatif de type « Rotavap »
- 5.7. Système d'évaporation sous jet d'azote de type « N-evap »
- 5.8. Agitateur vortex
- 5.9. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse de type quadrupole (GC-MS)
- 5.10. Colonne chromatographique de type **DB5-MS** ou l'équivalent dont les dimensions sont de 30 m × 0,25 mm Di × 0,25 µm phase stationnaire
- 5.11. Logiciel d'acquisition et de traitement des données

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 » ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs est de l'eau 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 sulfurique 50 % (V/V), H₂SO₄

Diluer avec précaution l'acide sulfurique dans des proportions 1:1 (V/V) avec de l'eau et laisser refroidir.

- 6.3. Hexane, C₆H₁₄ (CAS n° 110-54-3)
- 6.4. Dichlorométhane, CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)
- 6.5. Méthanol, CH₃OH (CAS n° 67-56-1)
- 6.6. Isooctane, (CH₃)₂CH(CH₂)₄CH₃ (CAS n° 540-84-1)
- 6.7. Acétone, CH₃COCH₃ (CAS n° 67-64-1)
- 6.8. **Benzène, C₆H₆ (CAS n° 71-43-2)**
- 6.9. **Mélange de dichlorométhane et de benzène 1:1 (V/V)**

Mélanger un volume de dichlorométhane et de benzène dans des proportions 1:1 (V/V) et bien homogénéiser.

- 6.10. Chlorure de sodium, NaCl (CAS n° 7647-14-5)
- 6.11. Solution saturée de chlorure de sodium

Dissoudre du chlorure de sodium dans de l'eau jusqu'à sursaturation visuelle.

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

Traiter le Na₂SO₄ en le chauffant à 650 °C pendant au moins 8 heures afin d'éliminer l'eau résiduelle et les impuretés d'origine organique.

- 6.13. Solution mère d'étalons de recouvrement (*surrogates*) de **BPC** à précisément environ **5 µg/ml** chacun

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

Tableau 1 – Composition de la solution mère des étalons de recouvrement de BPC

BPC « nature »	Concentration typique (µg/ml)	Légende
Cl-3 IUPAC n° 34	5	Cl - X = X nb d'atomes de chlore sur la molécule
Cl-5 IUPAC n° 109	5	IUPAC = International Union of Pure and Applied Chemistry
Cl-9 IUPAC n° 207	5	

- 6.14. Solution mère des étalons volumétriques (étalons internes) de **BPC** à précisément environ 5 µg/ml

Cette solution mère est préparée à partir des solutions commerciales individuelles de BPC « nature ». Ces solutions commerciales sont disponibles à diverses concentrations variant 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 2 décrit les BPC présents dans cette solution mère des étalons volumétriques.

Tableau 2 – Composition de la solution mère des étalons volumétriques de BPC

BPC « nature »	Concentration typique (µg/ml)
Cl-3 IUPAC n° 29	5
Cl-5 IUPAC n° 100	5
Cl-5 IUPAC n° 119	5
Cl-7 IUPAC n° 189	5

- 6.15. Solution mère d'étalons de recouvrement (*surrogates*) de **Clbz** à précisément environ 2 µg/ml chacun

Cette solution est préparée à partir d'une solution de 100 µg/ml de chacun des chlorobenzènes-¹³C₆ dans l'hexane (tableau 3).

Tableau 3 – Composition de la solution mère des étalons de recouvrement de Clbz

Famille	Concentration typique (µg/ml)
Trichlorobenzène- ¹³ C ₆	100
Tétrachlorobenzène- ¹³ C ₆	100
Pentachlorobenzène- ¹³ C ₆	100
Hexachlorobenzène- ¹³ C ₆	100

- 6.16. Solution mère de l'étalon volumétrique (étalon interne) de **Clbz** à précisément environ 4 µg/ml

Cette solution est soit obtenue à partir d'une solution de 3-bromobiphényle à 100 µg/ml dans l'hexane ou à partir du produit en poudre.

- 6.17. Solution mère d'étalons de recouvrement (*surrogates*) de **HAP** à 100 ng/µl

Une solution mère à environ 1 mg/ml de chacun des étalons de recouvrement est préparée dans un mélange de dichlorométhane et de benzène 1:1 (V/V) selon le tableau 4. Par la suite,

un mélange de ces solutions est préparé dans l'isooctane afin d'obtenir une concentration d'environ précisément 100 ng/μl de chacun des étalons de recouvrement.

Tableau 4 – Composition de la solution mère des étalons de recouvrement de HAP

Étalon de recouvrement	N° CAS	Pesée (mg)	CH ₂ Cl ₂ :benzène 1:1 (V/V) (ml)	Concentration initiale (mg/ml)	Concentration finale dans isooctane (ng/μl)
Acénaphène-D ₁₀	15067-26-2	25	25	1	100
Anthracène-D ₁₀	1719-06-8	25	25	1	100
Pyrène-D ₁₀	1718-52-1	25	25	1	100
Chrysène-D ₁₂	1719-03-5	25	25	1	100
Benzo(a)pyrène-D ₁₂	63466-71-7	25	25	1	100
Dibenzo(a,h)anthracène-D ₁₄	53-70-3	25	25	1	100

6.18. Solution mère d'étalons volumétriques (étalons internes) de **HAP** à 10 ng/μl

Une solution mère à environ 0,5 mg/ml de chacun des étalons volumétriques est préparée dans un mélange de dichlorométhane et de benzène 1:1 (V/V) selon le tableau 5. Par la suite, un mélange de ces solutions est préparé dans l'isooctane afin d'obtenir une concentration d'environ précisément 10 ng/μl de chacun des étalons volumétriques.

Tableau 5 – Composition de la solution mère des étalons volumétriques de HAP

Étalon volumétrique	N° CAS	Pesée (mg)	CH ₂ Cl ₂ :benzène 1:1 (V/V) (ml)	Concentration initiale (mg/ml)	Concentration finale dans isooctane (ng/μl)
Naphtalène-D ₈	1146-65-2	12,5	25	0,5	10
Acénaphthylène-D ₈	93951-97-4	12,5	25	0,5	10
Phénanthrène-D ₁₀	1517-22-2	12,5	25	0,5	10
Fluoranthène-D ₁₀	93951-69-0	12,5	25	0,5	10
Benzo(a)anthracène-D ₁₂	1718-53-2	12,5	25	0,5	10
Benzo(e)pyrène-D ₁₂	205440-82-0	12,5	25	0,5	10
Benzo(g,h,i)pérylène-D ₁₂	93951-66-7	12,5	25	0,5	10

6.19. Solution commerciale d'Aroclor[®] 1242 à précisément environ 100 μg/ml pour **BPC**

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

6.20. Solution commerciale d'Aroclor[®] 1254 à précisément environ 100 μg/ml pour **BPC**

6.21. Solution commerciale d'Aroclor[®] 1260 à précisément environ 100 μg/ml pour **BPC**

- 6.22. Solution d'Aroclor[®] 1242-1254-1260 à précisément environ 0,5 µg/ml chacun (1,5 µg/ml total) pour la validation de la macrocommande **BPC** et le gabarit utilisé pour les calculs finaux

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 500 pg/µl.

- 6.23. Solution mère DSJ des étalons de dosage à environ 2 000 pg/µl par congénère pour **BPC**

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. 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.

- 6.24. Solutions servant à la préparation de la table d'étalonnage et au dosage des **BPC** par congénère (tableau 6)

Préparer ces solutions à partir des solutions mères suivantes : étalons de recouvrement (*cf.* 6.13), étalons volumétriques (*cf.* 6.14) et DSJ (*cf.* 6.23).

Tableau 6 – Solutions étalons servant au dosage des BPC

Congénère spécifique	MS-1	MS-2	MS-3	MS-4	MS-5
Étalon de dosage	Concentration typique (pg/µl)				
Cl-3 IUPAC n ^{os} 18 + 17	25	125	625	1 250	2 500
Cl-3 IUPAC n ^{os} 28 + 31	35	175	875	1 750	3 500
Cl-3 IUPAC n ^o 33	20	100	500	1 000	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 52	20	100	500	1 000	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 49	20	100	500	1 000	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 44	20	100	500	1 000	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 74	20	100	500	1 000	2 000
Cl-4 IUPAC n ^o 70	20	100	500	1 000	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 95	10	50	250	500	1 000
Cl-5 IUPAC n ^o 101	20	100	500	1 000	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 99	20	100	500	1 000	2 000
+Cl-5 IUPAC n ^o 87	20	100	500	1 000	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 110	20	100	500	1 000	2 000
Cl-6 IUPAC n ^o 151	20	100	500	1 000	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 82	5	25	125	250	500
Cl-6 IUPAC n ^o 149	20	100	500	1 000	2 000
Cl-5 IUPAC n ^o 118	20	100	500	1 000	2 000

Congénère spécifique	MS-1	MS-2	MS-3	MS-4	MS-5
CI-6 IUPAC n° 153	20	100	500	1 000	2 000
CI-6 IUPAC n° 132	10	50	250	500	1 000
CI-5 IUPAC n° 105	5	25	125	250	500
CI-6 IUPAC n ^{os} 158 + 138	25	125	625	1 250	2 500
CI-7 IUPAC n° 187	20	100	500	1 000	2 000
CI-7 IUPAC n° 183	20	100	500	1 000	2 000
CI-6 IUPAC n° 128	20	100	500	1 000	2 000
CI-7 IUPAC n° 177	20	100	500	1 000	2 000
CI-7 IUPAC n° 171	20	100	500	1 000	2 000
CI-6 IUPAC n° 156	20	100	500	1 000	2 000
CI-7 IUPAC n° 180	20	100	500	1 000	2 000
CI-7 IUPAC n° 191	20	100	500	1 000	2 000
CI-6 IUPAC n° 169	20	100	500	1 000	2 000
CI-7 IUPAC n° 170	20	100	500	1 000	2 000
CI-8 IUPAC n° 199	15	75	375	750	1 500
CI-9 IUPAC n° 208	20	100	500	1 000	2 000
CI-8 IUPAC n° 195	20	100	500	1 000	2 000
CI-8 IUPAC n° 194	20	100	500	1 000	2 000
CI-8 IUPAC n° 205	20	100	500	1 000	2 000
CI-9 IUPAC n° 206	20	100	500	1 000	2 000
CI-10 IUPAC n° 209	20	100	500	1 000	2 000
Étalon de recouvrement	Concentration typique (pg/µl)				
CI-3 IUPAC n° 34	20	100	200	500	1 000
CI-5 IUPAC n° 109	20	100	200	500	1 000
CI-9 IUPAC n° 207	20	100	200	500	1 000
Étalon volumétrique	Concentration typique (pg/µl)				
CI-3 IUPAC n° 29	500	500	500	500	500
CI-5 IUPAC n° 100	500	500	500	500	500
CI-5 IUPAC n° 119	500	500	500	500	500
CI-7 IUPAC n° 189	500	500	500	500	500

6.25. Solution fenêtre permettant l'ajustement des temps d'acquisition pour les différents ions en spectrométrie de masse pour les **BPC**

Cette solution est préparée à partir d'une solution commerciale regroupant les différents BPC pertinents solubilisés dans l'hexane ou l'isooctane, mais le produit final est dans l'hexane. Les BPC et leur concentration typique sont présentés dans le tableau 7. Le premier et le dernier BPC de chaque groupe d'homologues sont énumérés dans l'ordre croissant d'éluion sur une colonne de type HP5-MS.

Tableau 7 – Composition de la solution fenêtre pour les BPC

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

6.26. Solution mère des étalons de dosage des **Clbz** à 250 μg/ml

Cette solution est obtenue à partir de chacun des étalons de dosage en poudre dissous dans l'hexane (tableau 8).

Tableau 8 – Composition de la solution mère des étalons de dosage des Clbz

Composé	N° CAS
1,3,5-trichlorobenzène	108-70-3
1,2,4-trichlorobenzène	120-82-1
1,2,3-trichlorobenzène	87-61-6
1,2,3,5-tétrachlorobenzène	634-90-2
1,2,4,5-tétrachlorobenzène	95-94-3
1,2,3,4-tétrachlorobenzène	634-66-2
Pentachlorobenzène	608-93-5
Hexachlorobenzène	118-74-1
Pentachloropyridine*	2176-62-7
Octachlorostyrène*	29082-74-4

* Ces composés sont dosés uniquement à titre semi-quantitatif et ne sont pas visés par une portée d'accréditation du laboratoire.

6.27. Solution intermédiaire des étalons de dosage des **Clbz** à 5 μg/ml

Cette solution est obtenue à partir de la solution mère des étalons de dosage à 250 μg/ml (cf. 6.26 dans l'hexane).

6.28. Solution servant à la préparation de la table d'étalonnage et au dosage des **Cibz**

À titre indicatif, des solutions de 5, 50, 200, 500 et 1 000 pg/μl sont préparées dans l'hexane à partir de la solution à 5 μg/ml (cf. 6.27).

6.29. Solution mère des étalons de dosage de **HAP** à 500 (ou 250) ng/μl

Cette solution est soit obtenue à l'aide d'un mélange de HAP disponible commercialement ou à partir des produits en poudre (tableau 9). Les HAP obtenus par des mélanges commerciaux sont à environ précisément 500 ng/μl chacun alors que les HAP obtenus à partir de poudre sont à environ précisément 250 ng/μl chacun dans la solution finale. Le solvant de la solution mère est un mélange de dichlorométhane-benzène 1:1 (V/V).

6.30. Solutions servant à la préparation de la table d'étalonnage et au dosage des **HAP**

Préparer cinq solutions à partir des solutions mères suivantes : solution étalon de recouvrement à 100 ng/μl (cf. 6.17), solution d'étalons volumétriques à 10 ng/μl (cf. 6.18) et solution mère des étalons de dosage à 500 ng/μl (cf. 6.29). Le solvant utilisé est l'isooctane. La concentration indiquée dans le tableau 9 pour les différents niveaux d'étalonnage est approximative et à titre indicatif. Chaque solution contient les étalons de dosage et les étalons de recouvrement aux concentrations indiquées. De plus, chaque solution contient 2,0 ng/μl de chacun des étalons volumétriques.

Tableau 9 – Solutions étalons servant au dosage des HAP

Étalon de dosage	N° CAS	Concentration (ng/μl)				
		0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Naphtalène	91-20-3	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2-méthylnaphtalène	91-57-6	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
1-méthylnaphtalène	90-12-0	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2-chloronaphtalène	91-58-7	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
1-chloronaphtalène	90-13-1	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
1,3-diméthylnaphtalène	575-41-7	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Acénaphtylène	208-96-8	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Acénaphène	83-32-9	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2,3,5-triméthylnaphtalène	2245-38-7	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Fluorène	86-73-7	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Phénanthrène	85-01-8	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Anthracène	120-12-7	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Carbazole	86-74-8	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Fluoranthène	206-44-0	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Pyrène	129-00-0	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2-méthylfluoranthène	33543-31-6	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(c)phénanthrène	195-19-7	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(c)acridine	225-51-4	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(a)anthracène	56-55-3	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Chrysène	218-01-9	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
3-méthylchrysène	3351-31-3	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
2-méthylchrysène	3351-32-4	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0

Étalon de dosage	N° CAS	Concentration (ng/µl)				
5-méthylchrysène	3697-24-3	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
6-méthylchrysène	1705-85-57	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
4-méthylchrysène	3351-30-2	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
1-nitropyrene	5522-43-0	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(b)fluoranthène	205-99-2	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(j)fluoranthène	205-82-3	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
7,12-diméthylbenzo(a)anthracène	57-97-6	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(k)fluoranthène	207-08-9	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(e)pyrène	192-97-2	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(a)pyrène	50-32-8	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Pérylène	198-55-0	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
3-méthylcholanthrène	56-49-5	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,h)acridine	226-36-8	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,j)anthracène	224-41-9	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	193-39-5	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,h)anthracène	53-70-3	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,c)anthracène	215-58-7	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
7H-dibenzo(c,g)carbazole	194-59-2	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(g,h,i)pérylène	191-24-2	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Anthanthrène	191-26-4	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,l)pyrène	191-30-0	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,e)fluoranthène	5385-75-1	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Coronène	191-07-1	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,e)pyrène	192-65-4	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,i)pyrène	189-55-9	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,h)pyrène	189-64-0	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Étalons de recouvrement						
Acénaphthène-D ₁₀	15067-26-2	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Anthracène-D ₁₀	1719-06-8	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Pyrène-D ₁₀	1718-52-1	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Chrysène-D ₁₂	1719-03-5	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Benzo(a)pyrène-D ₁₂	63466-71-7	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Dibenzo(a,h)anthracène-D ₁₄	53-70-3	0,1	0,2	0,5	2,0	5,0
Étalons volumétriques						
Naphtalène-D ₈	1146-65-2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Acénaphthylène-D ₈	93951-97-4	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Phénanthrène-D ₁₀	1517-22-2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Fluoranthène-D ₁₀	93951-69-0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Benzo(a)anthracène-D ₁₂	1718-53-2	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Benzo(e)pyrène-D ₁₂	205440-82-0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Benzo(g,h,i)pérylène-D ₁₂	93951-66-7	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques 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

Tout le matériel utilisé (verreries, pinces, laine de verre, Na₂SO₄, etc.) doit préalablement être décontaminé avec les solvants appropriés.

Tout nouveau lot de cartouches SPE doit faire l'objet d'une vérification du recouvrement des BPC, des chlorobenzènes et des HAP. Les solutions utilisées pour la vérification doivent contenir les différents composés. Une cartouche peut être vérifiée simultanément pour les trois paramètres. Les résultats de ces recouvrements sont consignés dans le formulaire désigné.

7.1.1. BPC

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. Chaque morceau de vaisselle réutilisable est identifié afin de pouvoir retracer les contaminations.

La verrerie des échantillons dont la teneur en BPC a été rapportée au-dessus de 10 pg/μl pour au moins un congénère, doit être rincée avec 3 portions d'environ 10 ml d'hexane. Lorsque les concentrations détectées sont beaucoup plus élevées, une procédure de nettoyage au Décon® et/ou à l'acide sulfochromique pourrait être nécessaire. Dans ces deux cas, 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. Le lecteur se référera à la méthode MA. 400 – BPC 1.0 pour les conditions analytiques au dosage par GC-ECD.

Lorsque la concentration en BPC est inférieure à 10 pg/μl pour chacun des congénères, la verrerie est mise au lave-vaisselle. Dans le cas contraire, il faut recommencer la procédure de décontamination.

7.1.2. HAP

La verrerie utilisée doit être ambrée ou recouverte de papier d'aluminium afin de minimiser l'exposition de certains HAP à la lumière.

7.2. AJOUT DES ÉTALONS DE RECOUVREMENT DANS LES ÉCHANTILLONS

Se référer au tableau 10 pour les volumes ajoutés d'étalons de recouvrement.

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

- Homogénéiser et prélever environ 800 ml d'échantillon dans une bouteille en verre ambrée à goulot étroit.

NOTE INTERNE – Les échantillons qui contiennent une phase organique apparente doivent être analysés à l'aide d'autres méthodes disponibles dans la division. Ceux qui contiennent des matières particulaires ou colloïdales peuvent être analysés à l'aide de la présente méthode. Par contre, le volume d'échantillon à filtrer doit être réduit afin de ne pas bloquer la cartouche.

Si l'analyse des HAP est requise, utiliser l'échantillon contenu dans le pot d'échantillonnage en verre ambré ou recouvert de papier d'aluminium.

- Marquer le niveau de liquide sur la bouteille d'extraction afin de pouvoir ensuite mesurer par comparaison le volume d'échantillon utilisé. Ce marquage est d'autant plus important dans le cas où il n'est pas possible de filtrer la totalité de l'échantillon.
- Acidifier l'échantillon à $\text{pH} \leq 2$ à l'aide de H_2SO_4 50 %.
- Ajouter 25 ml de la solution saturée de NaCl.
- Selon les paramètres demandés, ajouter les étalons de recouvrement appropriés.

NOTE – S'il y a plus d'un paramètre demandé, les différents étalons de recouvrement doivent être mélangés dans le même volume d'acétone.

Lors de l'ajout des étalons de recouvrement, prêter attention à ne pas utiliser plus d'environ 1 ml d'acétone total pour les échantillons et 500 µl pour les échantillons de contrôles de qualité (MR) afin de ne pas compromettre l'équilibre recherché sur les cartouches.

7.2.1. Cas où seulement les paramètres BPC et/ou Clbz sont demandés

- Dans une fiole conique jetable contenant environ 0,5 ml d'acétone, ajouter selon les paramètres demandés :
 - 20 µl de la solution mère des étalons de recouvrement de **BPC** à 5 µg/ml (cf. 6.13);
 - 125 µl de la solution mère des étalons de recouvrement de **Clbz** à 2 µg/ml (cf. 6.15).
- Transférer dans l'échantillon la totalité de la fiole et rincer celle-ci à deux reprises avec environ 250 µl d'acétone. Les concentrations finales visées sont de précisément environ :
 - 100 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement de **BPC** dans l'extrait (équivalent 1 ml final) ;
 - 250 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement de **Clbz** dans l'extrait (équivalent 1 ml final).
- Agiter manuellement les bouteilles d'extraction des échantillons pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S'assurer que le goulot des bouteilles est propre et sec.

- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant un minimum de 30 minutes.

7.2.2. Cas où seulement le paramètre HAP est demandé

- Dans une fiole conique jetable contenant environ 0,5 ml d'acétone, ajouter :
 - 12,5 µl de la solution mère d'étalons de recouvrement de **HAP** de 100 ng/µl (cf. 6.17).
- Transférer dans l'échantillon la totalité de la fiole et rincer celle-ci à deux reprises avec environ 250 µl d'acétone. La concentration finale visée est précisément environ :
 - 5 ng/µl pour chaque étalon de recouvrement de **HAP** dans l'extrait (250 µl final).
- Agiter manuellement les bouteilles d'extraction des échantillons pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S'assurer que le goulot des bouteilles est propre et sec.
- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant un minimum de 30 minutes.

7.2.3. Cas où les paramètres BPC et/ou Clbz sont combinés avec le paramètre HAP

- Dans une fiole conique jetable contenant environ 0,5 ml d'acétone, ajouter selon les paramètres demandés :
 - 20 µl de la solution mère des étalons de recouvrement de **BPC** à 5 µg/ml (cf. 6.13);
 - 125 µl de la solution mère des étalons de recouvrement de **Clbz** à 2 µg/ml (cf. 6.15);
 - 25 µl de la solution mère d'étalons de recouvrement de **HAP** de 100 ng/µl (cf. 6.17).
- Transférer dans l'échantillon la totalité de la fiole et rincer celle-ci à deux reprises avec environ 250 µl d'acétone. Les concentrations finales visées sont de précisément environ :
 - 100 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement de **BPC** dans l'extrait (équivalent 1 ml final);
 - 250 pg/µl pour chaque étalon de recouvrement de **Clbz** dans l'extrait (équivalent 1 ml final);
 - 5 ng/µl pour chaque étalon de recouvrement de **HAP** dans l'extrait (équivalent 500 µl final).
- Agiter manuellement les bouteilles d'extraction des échantillons pendant environ 10 secondes, puis enlever la surpression. S'assurer que le goulot des bouteilles est propre et sec.

- Déposer les bouteilles sur l'agitateur rotatif, ajuster la vitesse de rotation à environ 12 tr/min et laisser tourner pendant un minimum de 30 minutes.

Tableau 10 – Ajout des étalons de recouvrement

Paramètre(s)	Volume des étalons de recouvrement (µl)	Concentration des étalons de recouvrement	Volume final (µl)	Facteur de dilution	Concentration visée des étalons de recouvrement
BPC et/ou Clbz	20	5 µg/ml	1000	1	100 pg/µl
	125	2 µg/ml			250 pg/µl
HAP	12,5	100 ng/µl	250	1	5 ng/µl
BPC et/ou Clbz avec HAP	20	5 µg/ml	1000	1	100 pg/µl
	125	2 µg/ml	1000	1	250 pg/µl
	25	100 ng/µl	1000	0,5	5 ng/µl

7.3. CONDITIONNEMENT DES CARTOUCHES SPE

Tout nouveau lot de cartouches SPE doit faire l'objet d'une vérification de **la récupération** des BPC, chlorobenzènes et HAP. Les solutions utilisées pour la vérification doivent contenir tous les différents composés analysés. Une cartouche peut être vérifiée simultanément pour les trois paramètres. Les résultats de ces recouvrements sont consignés dans le formulaire désigné. **Il est aussi recommandé de vérifier la contamination d'un nouveau lot avec un témoin.**

NOTE – Lors du conditionnement, les cartouches ne doivent jamais venir à sec. S'il advenait qu'une cartouche vienne à sec, il faudra recommencer l'étape en question, puis refaire les précédentes dans l'ordre inverse. Le conditionnement peut alors être recommencé.

- Placer la valve de façon que le vide soit actif **et positionner la valve « déchets solvants » à la position « on ».**
- Fermer les robinets du **« Manifold »** et y installer les cartouches bien identifiées.

NOTE – Vérifier le niveau d'huile de la pompe.

- **Démarrer la pompe à un débit d'environ 5 ml/min.**
- Ajouter **une première fraction de 50 ml de dichlorométhane** à chacune des cartouches.
- Ouvrir les robinets et laisser passer le solvant. Lorsque le niveau du fritté est presque atteint, **ajouter une deuxième portion de 50 ml de dichlorométhane sans jamais laisser venir à sec.**
- **Répéter avec une troisième portion de 50 ml de dichlorométhane et laisser passer la totalité du solvant sans laisser les cartouches venir à sec.**

- Ajouter **3 x 50 ml de méthanol** et laisser passer le solvant. Lorsque le niveau du fritté est presque atteint, fermer les robinets.
- Laisser le vide actif, mais **fermer la valve du côté des « déchets solvants »** et positionner maintenant la valve du côté des « déchets aqueux » à « on ».
- Ajouter **3 x 50 ml d'eau déminéralisée** aux cartouches et ouvrir les robinets. Lorsque le niveau du fritté est presque atteint, fermer les robinets.

7.4. EXTRACTION ET PURIFICATION DES ÉCHANTILLONS

- Filtrer la totalité des échantillons sur leur cartouche respective. Ne **jamais** laisser les cartouches venir à sec.

NOTE – Si la totalité de l'échantillon, qui a été dopé en étalons de recouvrement, ne peut être filtrée, il faut en tenir compte dans le calcul de récupération de ces étalons. De même, il faut tenir compte du volume de solution saturée en NaCl ajouté lors de la mesure du volume final d'échantillon filtré.

- Rincer les pots avec **une première fraction de 30 ml d'eau déminéralisée** et l'ajouter aux cartouches sans laisser venir à sec.
- Répéter le rinçage avec **une nouvelle portion de 30 ml d'eau déminéralisée**, puis laisser la totalité du liquide s'évacuer.
- **Laisser la pompe et les robinets ouverts pour au moins 30 minutes afin de s'assurer que les cartouches deviennent complètement sèches.**
- **Garder les bouteilles pour la prochaine étape.**

7.5. ÉLUTION DES ÉCHANTILLONS

- Identifier les tubes à digestion et les placer dans la **boîte du « Manifold »**. Il est recommandé d'utiliser un crayon à mine parce que les vapeurs de dichlorométhane pourraient effacer les inscriptions au crayon feutre.
- S'assurer que les robinets du « **Manifold** » sont fermés.
- Prendre environ **25 ml de dichlorométhane** pour rincer les bouteilles d'extraction et transférer ces volumes dans les cartouches correspondantes.
- Laisser le solvant en contact 5 minutes avec les cartouches afin de favoriser l'extraction des matières particulaires.
- Ouvrir la pompe et activer le vide.
- Ouvrir les robinets et laisser éluer presque jusqu'au fritté **en respectant un débit < 5 ml/min (débit goutte-à-goutte visuel).**

NOTE – Si la cartouche est bloquée et que l'éluion ne se fait pas ou se fait très lentement, utiliser un piston jetable (attention aux contaminations possibles) qui permettra de pousser le solvant au travers de la cartouche. Le piston ne doit pas être poussé trop violemment, car le solvant pourrait utiliser un chemin préférentiel sur les parois de la cartouche.

Un dernier recours consiste à couvrir la cartouche avec du papier d'aluminium et de laisser le dichlorométhane en contact avec la cartouche, sans vide, jusqu'à quelques heures. Il faut dans ce cas s'assurer qu'une bonne quantité de dichlorométhane ait passé au travers de la cartouche plutôt que de s'être évaporée (en ajouter au besoin). Ne pas laisser le solvant qui est dans le tube de digestion s'évaporer à sec.

- Rincer de nouveau les bouteilles d'extraction avec des portions de **25 ml de dichlorométhane** et les ajouter aux cartouches.

NOTE – Lorsque l'analyse des BPC ou des Clbz est demandée, il faut rincer les bouteilles avec 2 portions de 50 ml de dichlorométhane pour bien récupérer ces contaminants qui sont plus adsorbés sur les parois de la bouteille d'échantillonnage. Dans ces cas, il faut utiliser 2 tubes de digestion pour chaque cartouche.

- Lorsque le solvant est presque arrivé au fritté, rincer les parois de la cartouche avec une faible portion de dichlorométhane.
- Laisser s'égoutter complètement le dichlorométhane.
- Fermer les robinets, briser le vide et fermer la pompe.
- Retirer les cartouches du « **Manifold** ».
- Ouvrir de nouveau les robinets du « **Manifold** » et rincer ceux-ci avec une faible quantité de dichlorométhane.
- Soulever le couvercle du « **Manifold** » et rincer aussi les tiges d'écoulement.
- **Mesurer par comparaison et noter le volume réel d'échantillon filtré.**

7.6. TRAITEMENT DES EXTRAITS

- Assécher les extraits en les faisant passer à travers une colonnette de Na₂SO₄ et les récupérer dans des ballons à évaporation de 250 ml.
- Rincer la colonnette avec une faible quantité de dichlorométhane).
- À l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas environ 26 °C, évaporer les extraits jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 ml.
- Traiter les extraits selon les paramètres demandés.
- Les volumes d'étalons volumétriques ajoutés aux extraits sont décrits dans le tableau 11.
- Les renseignements qui doivent être inscrits dans la section « *miscellaneous information* » des gabarits servant aux calculs sont présentés dans le tableau 12.

7.6.1. Cas où seulement les paramètres BPC et/ou Clbz sont demandés

- Transférer quantitativement les extraits avec de l'hexane dans des tubes jetables en verre préalablement jaugés à 1 ml.
- Réduire le volume sous jet d'azote à environ 750 µl.
- Selon les paramètres demandés, ajouter :
 - 100 µl de la solution mère d'étalons volumétriques de BPC à précisément environ 5 µg/ml (cf. 6.14) ;
 - 100 µl de la solution mère d'étalons volumétriques de Clbz à précisément environ 4 µg/ml (cf. 6.16).
- Compléter à 1 ml avec de l'hexane et agiter au vortex.

7.6.2. Cas où seulement le paramètre HAP est demandé

- Transférer quantitativement les extraits avec du dichlorométhane dans des tubes ambrés préalablement jaugés à 250 µl.
- Réduire le volume sous jet d'azote à environ 175 µl.
- Ajouter 50 µl de la solution d'étalons volumétriques de HAP à précisément environ 10 ng/µl (cf. 6.18).
- Compléter à 250 µl avec de l'isooctane et agiter au vortex.

7.6.3. Cas où les paramètres BPC et/ou Clbz sont combinés avec le paramètre HAP

- Transférer quantitativement les extraits avec du dichlorométhane dans des tubes jetables en verre de 10 ml préalablement jaugés à 500 µl et à 1 ml.
- Réduire le volume sous jet d'azote et compléter à 1 ml avec du dichlorométhane.
- Prélever précisément 500 µl des tubes de 10 ml et transférer dans des vials ambrés préalablement jaugés à 250 µl.
- Réduire le volume des vials sous jet d'azote à environ 175 µl.
- Ajouter 50 µl de la solution d'étalons volumétriques de HAP à précisément environ 10 ng/µl (cf. 6.18).
- Compléter les vials à 250 µl avec de l'isooctane et agiter au vortex.
- Réduire le volume de la portion restante de 500 µl dans les tubes de 10 ml sous jet d'azote à environ 350 µl.
- Selon les paramètres demandés, ajouter :

- 50 µl de la solution mère d'étalons volumétriques de BPC à précisément environ 5 µg/ml (cf. 6.14) ;
- 50 µl de la solution mère d'étalons volumétriques de Clbz à précisément environ 4 µg/ml (cf. 6.16).
- Compléter à 500 µl avec de l'hexane et agiter au vortex.

Tableau 11 – Ajout des étalons volumétriques et des volumes finaux visés pour les extraits

Paramètre(s)	Volume des étalons volumétriques (µl)	Concentration des étalons volumétriques	Volume final de l'extrait (µl)
BPC et/ou Clbz	100	5 µg/ml	1 000
	100	4 µg/ml	
HAP	50	10 ng/µl	250
BPC et/ou Clbz avec HAP	50	5 µg/ml	500
	50	4 µg/ml	
	50	10 ng/µl	

Tableau 12 – Volume à inscrire dans la section « *miscellaneous information* » du gabarit de calculs

Paramètre(s)	Volume échantillon (ml)	Volume final (µl)	Facteur de dilution	Correctif à l'ajout (<i>surrogates</i>)
BPC et/ou Clbz	800	1 000	1	1
HAP	800	250	1	1
BPC et/ou Clbz avec HAP	800	1000	0,5	0,5

7.7. DOSAGE

7.7.1. Conditions instrumentales

BPC

Injecteur :	Mode splitless, Isotherme 280 °C
Colonne :	DB5-MS (ou l'équivalent) d'une longueur de 30 m × 0,25 mm Di avec une phase stationnaire de 0,25 µm Gaz vecteur : Hélium Débit visé : 1,0 ml/min (38 cm/s)
Programmation du four :	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 10 minutes
Détecteur SM :	Quadrupole en mode ions sélectifs (SIM) Température de l'interface : 280 °C Température de la source : 230 °C Température du quadrupole : 150 °C Mode d'ionisation : impact électronique à 70 eV
Volume d'injection :	1 µl

Clbz

Injecteur :	Mode splitless, Isotherme 280 °C
Colonne :	DB5-MS (ou l'équivalent) d'une longueur de 30 m × 0,25 mm Di avec une phase stationnaire de 0,25 µm Gaz vecteur : Hélium Débit visé : 1,0 ml/min (38 cm/s)
Programmation du four :	Température initiale : 60 °C durant 1 minute 1 ^{er} palier de programmation Taux : 6 °C/min Final : 220 °C durant 0 minute 2 ^e palier de programmation Taux : 40 °C/min Final : 310 °C durant 2 minutes Quadrupole en mode ions sélectifs (SIM)

Détecteur SM :

Température de l'interface : 280 °C
Température de la source : 230 °C
Température du quadropole : 150 °C
Mode d'ionisation : impact électronique à 70 eV

Volume d'injection : 1 µl

HAP

Injecteur : On column, Isotherme 280 °C

Colonne : DB-5 MS (ou l'équivalent) d'une longueur de 30 m × 0,25 mm
Di avec une phase stationnaire de 0,25 µm
Gaz vecteur : Hélium
Débit visé : 1,0 ml/min (38 cm/s)

Programmation : Température initiale : 90 °C durant 1 minute
1^{er} palier de programmation
Taux : 10 °C/min
Final : 180 °C durant 0 minute
2^e palier de programmation
Taux : 5 °C/min
Final : 310 °C durant 10 minutes

Détecteurs MS : Quadropole en mode ions sélectifs (SIM)
Température de l'interface : 280 °C
Température de la source : 300 °C
Température du quadropole : 175 °C
Mode d'ionisation : impact électronique à 70 eV

Volume d'injection : 1 µl

7.7.1.1 Vérification de la performance de la colonne chromatographique

Normalement, les mélanges d'étalons injectés ainsi que les éléments de contrôle de la qualité suffisent à déterminer si la colonne chromatographique réagit adéquatement. Cependant, lorsqu'un doute subsiste, l'analyste compare des paires de pics chromatographiques pour un mélange étalon typique afin d'évaluer si la résolution est adéquate. Les paires de pics sont choisies parmi des pics normalement résolus et d'autres résolus partiellement. Cet exercice est à faire au besoin.

7.8. ACQUISITION ET QUANTIFICATION AU SPECTROMÈTRE DE MASSE

7.8.1. Calibration du spectromètre de masse

La calibration 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. Cette vérification est faite avant chaque séquence et est répétée si celle-ci excède 24 heures.

7.8.1.1 Acquisition des ions

Les tableaux 15 à 17 présentent les ions de quantification et de confirmation acquis et utilisés pour la quantification.

7.8.1.1.1 BPC

Avant toute séquence d'analyse, la solution fenêtre (cf. 6.25) est injectée en mode SIM afin de vérifier les fenêtres d'acquisition des différents ions. Dans le cas où certains ions ne seraient plus acquis, la solution fenêtre est injectée en mode balayage complet (SCAN) afin d'ajuster les fenêtres d'acquisition visées par les groupes homologues présentés dans le tableau 13.

Tableau 13 – Ions acquis pour les BPC

Famille de BPC (groupe homologue)	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Ion de confirmation (« qualifier ») (m/z)	Rapport isotopique théorique* (« qualifier/target »)
Cl-3 ou Trichlorobiphényle	255,96 (M)	257,96 (M + 2)	97,1
Cl-4 ou Tétrachlorobiphényle	289,92 (M)	291,92 (M + 2)	128,2
Cl-5 ou Pentachlorobiphényle	325,88 (M + 2)	327,88 (M + 4)	64,5
Cl-6 ou Hexachlorobiphényle	359,84 (M + 2)	361,84 (M + 4)	80,6
Cl-7 ou Heptachlorobiphényle	393,80 (M + 2)	395,80 (M + 4)	96,2
Cl-8 ou Octochlorobiphényle	427,76 (M + 2)	429,76 (M + 4)	112,4
Cl-9 ou Nonachlorobiphényle	461,72 (M + 2)	463,72 (M + 4)	128,2
Cl-10 ou Décachlorobiphényle	497,68 (M + 4)	499,68 (M + 6)	84,7

* L'écart acceptable pour le rapport isotopique théorique est de $\pm 20\%$.

Comme les étalons volumétriques et les étalons de recouvrement utilisés pour ce paramètre sont naturels, ceux-ci sont acquis en même temps que les BPC de leur groupe homologue respectif. Le lecteur se référera au tableau 16 à la fin de cette section pour les temps de rétention typique des composés présents dans la table d'étalonnage ainsi que leurs relations avec les étalons volumétriques et les étalons de recouvrement.

7.8.1.1.2 Clbz

Les composés ciblés pour le paramètre Clbz sont acquis selon le tableau ci-dessous.

Tableau 14 – Ions acquis pour les Clbz

Composé	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Ion de confirmation (« qualifier ») (m/z)	Rapport isotopique* (« qualifier/target »)
3-bromobiphényle	234,0	232,0	102
1,3,5-trichlorobenzène	180,0	182,0	96,2
Trichlorobenzène- ¹³ C ₆	190,0	188,0	314
1,2,4-trichlorobenzène	180,0	182,0	96,1
1,2,3-trichlorobenzène	180,0	182,0	96,1
1,2,3,5-tétrachlorobenzène	216,0	214,0	81,8
Tétrachlorobenzène- ¹³ C ₆	224,0	222,0	218
1,2,4,5-tétrachlorobenzène	216,0	214,0	76,0
1,2,3,4-tétrachlorobenzène	216,0	214,0	78,4
Pentachloropyridine**	248,8	250,8 252,8	160,6 102,6
Pentachlorobenzène- ¹³ C ₆	258,0	256,0	166
Pentachlorobenzène	250,0	248,0	62,6
Hexachlorobenzène- ¹³ C ₆	294,0	292,0 290,0	238 330
Hexachlorobenzène	284,0	286,0	79,3
Octachlorostyrène**	379,7	377,7 307,8	91,0 131,0

* L'écart acceptable pour le rapport isotopique est de $\pm 20\%$.

** Ces composés sont dosés uniquement à titre semi-quantitatif et ne sont pas visés par une portée d'accréditation du laboratoire.

Le lecteur se référera au tableau 17 pour les temps de rétention typique des composés présents dans la table d'étalonnage ainsi que leurs relations avec les étalons volumétriques et les étalons de recouvrement.

7.8.1.1.3 HAP

Les composés ciblés pour le paramètre HAP sont acquis selon le tableau ci-dessous.

Tableau 15 – Ions acquis pour les HAP

Composé	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Ion de confirmation (« qualifier ») (m/z)	Rapport ionique* (« qualifier/target »)
Naphtalène-D₈	136,20	134,20	9,00
Naphtalène	128,10	127,10	12,6
2-méthylnaphtalène	142,10	141,10	89,10
1-méthylnaphtalène	142,10	141,10	92,30
2-chloronaphtalène	162,10	164,10	32,50
1-chloronaphtalène	162,10	164,10	32,60
Acénaphthylène-D₈	160,20	158,20	15,10
1,3-diméthylnaphtalène	156,00	155,00 141,00	25,30 95,30
Acénaphtylène	152,10	150,10	13,90
Acénaphène-D₁₀	164,20	162,20	102,30
Acénaphène	153,10	154,10	87,70
2,3,5-triméthylnaphtalène	170,10	155,10	89,30
Fluorène	166,10	165,10	98,00
Phénanthrène-D₁₀	188,20	184,20	13,70
Phénanthrène	178,10	176,10	18,70
Anthracène-D₁₀	188,20	184,20	12,70
Anthracène	178,10	176,10	18,20
Carbazole	167,10	166,10	21,20
Fluoranthène-D₁₀	212,20	208,20	16,60
Fluoranthène	202,10	200,10	20,10
Pyrène-D₁₀	212,20	208,10	16,90
Pyrène	202,10	200,10	20,40
2-méthylfluoranthène	216,10	215,10	86,40
Benzo(a)anthracène-D₁₂	240,20	236,20	23,70
Benzo(c)phénanthrène	228,10	226,10	54,80
Benzo(c)acridine	229,10	228,10	28,80
Benzo(a)anthracène	228,10	226,10	26,50
Chrysène-D₁₂	240,20	236,20	25,00
Chrysène	228,10	226,10	29,30
3-méthylchrysène	242,10	241,20	29,30
2-méthylchrysène	242,10	241,20	28,90
4+5+6-méthylchrysène	242,10	241,10	50,60
1-nitropyrène	247,10	201,10 217,10	181,70 110,00
Benzo(e)pyrène-D₁₂	264,20	260,20	24,20
Benzo(b)+(j)fluoranthène**	252,10	250,10	25,50
7,12-diméthylbenzo(a)anthracène	256,20	241,10	53,20
Benzo(k)fluoranthène**	252,10	250,10	22,50
Benzo(e)pyrène	252,10	250,10	29,10
Benzo(a)pyrène-D₁₂	264,20	260,20	19,20
Benzo(a)pyrène	252,10	250,10	23,50
Pérylène	252,10	250,10	27,80
3-méthylcholanthrène	268,20	252,10	42,40
Benzo(g,h,i)pérylène-D₁₂	288,20	284,20	18,10

Composé	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Ion de confirmation (« qualifier ») (m/z)	Rapport ionique* (« qualifier/target »)
Dibenzo(a,h)acridine	279,10	278,10	20,30
Dibenzo(a,j)anthracène	278,10	276,10	23,70
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène,	276,10	274,10	21,60
Dibenzo(a,h)anthracène-D₁₄	292,20	288,20	19,40
Dibenzo(a,c)+(a,h)anthracène	278,10	276,10	25,10
7H-dibenzo(c,g)carbazole	267,10	265,10	39,70
Benzo(g,h,i)pérylène	276,10	274,10	21,90
Anthanthrène	276,10	274,10	21,00
Dibenzo(a,l)pyrène	302,10	300,10	47,60
Dibenzo(a,e)fluoranthène	302,10	300,10	27,00
Coronène	298,10	300,10***	469,00
Dibenzo(a,e)pyrène	302,10	300,10***	130,00
Dibenzo(a,i)pyrène	302,10	300,10	18,80
Dibenzo(a,h)pyrène	302,10	300,10	19,50

* L'écart acceptable pour le rapport ionique est de $\pm 25\%$ à l'exception du 1-nitropyrène.

** Ces HAP sont rapportés ensemble sur le certificat d'analyse.

*** Cet ion ne sert qu'à la confirmation et ne peut servir à la quantification, puisqu'il est commun au coronène et au dibenzo(a,e)pyrène, composés dont les temps de rétention sont quasi identiques. Le rapport ionique de l'ion de quantification par rapport à cet ion ne sera pas nécessairement acceptable si le coronène et le dibenzo(a,e)pyrène sont présents dans l'extrait. Dans ce cas, l'analyste ne doit pas appliquer un critère d'acceptabilité sur les rapports ioniques des ions ciblés pour ces deux composés.

Le lecteur se référera au tableau 16 à la fin de cette section pour les temps de rétention typique des composés présents dans la table d'étalonnage ainsi que leurs relations avec les étalons volumétriques et les étalons de recouvrement.

Tableau 16 – Étalons de dosage des BPC associés à leurs étalons de recouvrement et à leurs étalons volumétriques

Congénère spécifique	Étalon de recouvrement utilisé	Étalon volumétrique utilisé	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Temps rétention approximatif (min)
	-	Cl-3 IUPAC n° 29	256,0 (M)	8,16
Cl-3 IUPAC n° ^{OS} 18 + 17	Cl-3 IUPAC n° 34	Idem	Idem	7,61 + 7,65
Cl-3 IUPAC n° 34 surr.	-	Idem	Idem	8,07
Cl-3 IUPAC n° ^{OS} 28 + 31	Cl-3 IUPAC n° 34	Idem	Idem	8,38 + 8,42
Cl-3 IUPAC n° 33	Idem	Idem	Idem	8,60
	Idem	Cl-5 IUPAC n° 100	325,9 (M + 2)	10,12
Cl-4 IUPAC n° 52	Idem	Idem	289,9 (M)	9,09
Cl-4 IUPAC n° 49	Idem	Idem	Idem	9,19
Cl-4 IUPAC n° 44	Idem	Idem	Idem	9,54
Cl-4 IUPAC n° 74	Idem	Idem	Idem	10,35
Cl-4 IUPAC n° 70	Cl-3 IUPAC n° 34	Idem	Idem	10,43
Cl-5 IUPAC n° 95	Cl-5 IUPAC n° 109	Idem	325,9 (M + 2)	10,55
Cl-5 IUPAC n° 101	Cl-5 IUPAC n° 109	Idem	Idem	11,09
Cl-5 IUPAC n° 99	Idem	Idem	Idem	11,23

Congénère spécifique	Étalon de recouvrement utilisé	Étalon volumétrique utilisé	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Temps rétention approximatif (min)
	-	CI-5 IUPAC n° 119	Idem	11,40
CI-5 IUPAC n° 109 surr.	-	Idem	Idem	11,53
CI-5 IUPAC n° 87	CI-5 IUPAC n° 109	Idem	Idem	11,80
CI-5 IUPAC n° 110	Idem	Idem	Idem	12,06
CI-5 IUPAC n° 82	Idem	Idem	Idem	12,38
CI-6 IUPAC n° 151	Idem	Idem	359,9 (M + 2)	12,39
CI-6 IUPAC n° 149	Idem	Idem	Idem	12,71
CI-5 IUPAC n° 118	Idem	Idem	325,9 (M + 2)	12,76
CI-6 IUPAC n° 153	Idem	Idem	359,9 (M + 2)	13,39
CI-6 IUPAC n° 132	Idem	Idem	Idem	13,48
CI-5 IUPAC n° 105	Idem	Idem	325,9 (M + 2)	13,52
CI-6 IUPAC n° ^{os} 158 + 138	CI-5 IUPAC n° 109	Idem	359,9 (M + 2)	14,21 + 14,29
	-	CI-7 IUPAC n° 189	393,8 (M + 2)	18,06
CI-7 IUPAC n° 187	CI-9 IUPAC n° 207	Idem	Idem	14,70
CI-7 IUPAC n° 183	Idem	Idem	Idem	14,85
CI-6 IUPAC n° 128	CI-5 IUPAC n° 109	Idem	359,9 (M + 2)	15,03
CI-7 IUPAC n° 177	CI-9 IUPAC n° 207	Idem	393,8 (M + 2)	15,58
CI-7 IUPAC n° 171	Idem	Idem	Idem	15,71
CI-6 IUPAC n° 156	CI-5 IUPAC n° 109	Idem	359,9 (M + 2)	15,74
CI-7 IUPAC n° 180	CI-9 IUPAC n° 207	Idem	393,8 (M + 2)	16,24
CI-7 IUPAC n° 191	Idem	Idem	Idem	16,46
CI-6 IUPAC n° 169	CI-5 IUPAC n° 109	Idem	359,9 (M + 2)	16,90
CI-7 IUPAC n° 170	CI-9 IUPAC n° 207	Idem	393,8 (M + 2)	17,17
CI-8 IUPAC n° 199	Idem	Idem	427,8 (M + 2)	17,44
CI-9 IUPAC n° 208	Idem	Idem	461,7 (M + 2)	18,49
CI-8 IUPAC n° 195	Idem	Idem	427,8 (M + 2)	18,54
CI-9 IUPAC n° 207 surr.	-	Idem	461,7 (M + 2)	18,75
CI-8 IUPAC n° 194	CI-9 IUPAC n° 207	Idem	427,8 (M + 2)	19,17
CI-8 IUPAC n° 205	Idem	Idem	Idem	19,35
CI-9 IUPAC n° 206	Idem	Idem	461,7 (M + 2)	20,35
CI-10 IUPAC n° 209	Idem	Idem	497,7 (M + 4)	21,31

Tableau 17 – Étalons de dosage des Clbz associés à leurs étalons de recouvrement et à leurs étalons volumétriques

Famille	Étalon de recouvrement utilisé	Étalon volumétrique utilisé	Ion de quantification (« target ») (m/z)	Temps de rétention approximatif (min)
		3-Bromobiphényle	234,0	20,40
	Trichlorobenzène- ¹³ C ₆	Idem	190,0	10,12
1,3,5-trichlorobenzène	Idem	Idem	180,0	9,08
1,2,4-trichlorobenzène	Idem	Idem	180,0	10,11
1,2,3-trichlorobenzène	Idem	Idem	180,0	10,94
	Tétrachlorobenzène- ¹³ C ₆	Idem	224,0	13,56
1,2,3,5-tétrachlorobenzène	Idem	Idem	216,0	13,52
1,2,4,5-tétrachlorobenzène	Idem	Idem	216,0	13,56
1,2,3,4-tétrachlorobenzène	Idem	Idem	216,0	14,62
	Pentachlorobenzène- ¹³ C ₆	Idem	258,0	17,57
Pentachlorobenzène	Idem	Idem	250,0	17,57
	Hexachlorobenzène- ¹³ C ₆	Idem	294,0	21,21
Hexachlorobenzène	Idem	Idem	284,0	21,22
Pentachloropyridine	Non corrigé	Semi-quantitatif	248,8	17,32
Octachlorostyrène	Non corrigé	Semi-quantitatif	379,7	26,83

Tableau 18 – Étalons de dosage des HAP associés à leurs étalons de recouvrement et à leurs étalons volumétriques

Composé	Étalon de recouvrement utilisé	Étalon volumétrique utilisé	Ion de quantification (« target ») (m/z)		Temps de rétention approximatif (min)
		Naphtalène-D ₈	136,20	134,20	5,32
	Acénaphène-D ₁₀	Idem	164,20	162,20	9,06
Naphtalène	Idem	Idem	128,10	127,10	5,36
2-méthylnaphtalène	Idem	Idem	142,10	141,10	6,76
1-néthylnaphtalène	Idem	Idem	142,10	141,10	6,96
2-chloronaphtalène	Idem	Idem	162,10	164,10	7,81
1-chloronaphtalène	Idem	Idem	162,10	164,10	7,85
		Acénaphylène-D ₈	160,20	158,20	8,69
Acénaphylène	Idem	Idem	152,10	150,10	8,72
1,3-diméthylnaphtalène	Idem	Idem	156,00	155,00	8,32
Acénaphène	Idem	Idem	153,10	154,10	9,13
2,3,5-triméthylnaphtalène	Idem	Idem	170,10	155,10	10,07
Fluorène	Idem	Idem	166,10	165,10	10,35
		Phénanthrène-D ₁₀	188,20	184,20	12,91
	Anthracène-D ₁₀	Idem	188,20	184,20	13,09
Phénanthrène	Idem	Idem	178,10	176,10	12,98
Anthracène	Idem	Idem	178,10	176,10	13,14
Carbazole	Idem	Idem	167,10	166,10	13,75

Composé	Étalon de recouvrement utilisé	Étalon volumétrique utilisé	Ion de quantification (« target ») (m/z)		Temps de rétention approximatif (min)
		Fluoranthène-D ₁₀	212,20	208,20	17,10
	Pyrène-D ₁₀	Idem	212,20	208,10	17,94
Fluoranthène	Idem	Idem	202,10	200,10	17,17
Pyrène	Idem	Idem	202,10	200,10	18,01
2-méthylfluoranthène	Idem	Idem	216,10	215,10	19,05
		Benzo(a)anthracène-D ₁₂	240,20	236,20	23,09
	Chrysène-D ₁₂	Idem	240,20	236,20	23,21
Benzo(c)phénanthrène	Idem	Idem	228,10	226,10	22,26
Benzo(c)acridine	Idem	Idem	229,10	228,10	22,44
Benzo(a)anthracène	Idem	Idem	228,10	226,10	23,18
Chrysène	Idem	Idem	228,10	226,10	23,32
3-méthylchrysène	Idem	Idem	242,10	241,20	25,07
2-méthylchrysène	Idem	Idem	242,10	241,20	25,20
4+5+6-méthylchrysène	Idem	Idem	242,10	241,10	25,37
1-nitropyrene	Idem	Idem	247,10	201,10	25,39
		Benzo(e)pyrène-D ₁₂	264,20	260,20	28,63
	Benzo(a)pyrène-D ₁₂	Idem	264,20	260,20	28,84
Benzo(b+j)fluoranthène*	Idem	Idem	252,10	250,10	27,72
Benzo(k)fluoranthène*	Idem	Idem	252,10	250,10	27,82
7,12-diméthyl benzo(a)anthracène	Idem	Idem	256,20	241,10	27,78
Benzo(e)p/yrène	Idem	Idem	252,10	250,10	28,73
Benzo(a)pyrène	Idem	Idem	252,10	250,10	28,92
Pérylène	Idem	Idem	252,10	250,10	29,25
3-méthylcholanthrène	Idem	Idem	268,20	252,10	30,40
		Benzo(g,h,i)pérylène-D ₁₂	288,20	284,20	33,69
	Dibenzo(a,h)anthracène-D ₁₄	Idem	292,20	288,20	33,03
Dibenzo(a,h)acridine	Idem	Idem	279,10	278,10	32,31
Dibenzo(a,j)anthracène	Idem	Idem	278,10	276,10	32,72
Indéno(1,2,3-c,d)pyrène	Idem	Idem	276,10	274,10	32,95
Dibenzo(a,c)+(ah)anthracène	Idem	Idem	278,10	276,10	33,12
7H-dibenzo(c,g)carbazole	Idem	Idem	267,10	265,10	33,69
Benzo(g,h,i)pérylène	Idem	Idem	276,10	274,10	33,77
Anthanthrène	Idem	Idem	276,10	274,10	34,18
Dibenzo(a,l)pyrène	Idem	Idem	302,10	300,10	37,47
Dibenzo(a,e)fluoranthène	Idem	Idem	302,10	300,10	37,64
Coronène	Idem	Idem	298,10	300,10**	38,65
Dibenzo(a,e)pyrène	Idem	Idem	302,10	300,10**	38,71
Dibenzo(a,i)pyrène	Idem	Idem	302,10	300,10	39,20
Dibenzo(a,h)pyrène	Idem	Idem	302,10	300,10	39,46

* Ces HAP sont rapportés ensemble sur le certificat d'analyse.

** Cet ion ne sert qu'à la confirmation et ne peut servir à la quantification, puisqu'il est commun au coronène et au dibenzo(a,e)pyrène, composés dont les temps de rétention sont quasi identiques. Le rapport ionique de l'ion de

quantification par rapport à cet ion ne sera pas nécessairement acceptable si le coronène et le dibenzo(a,e)pyrène sont présents dans l'extrait. Dans ce cas, l'analyste ne doit pas appliquer un critère d'acceptabilité sur les rapports ioniques des ions ciblés pour ces deux composés.

7.8.1.2 Étalonnage de départ ou lors de changements majeurs

Les solutions étalons sont d'abord injectées afin d'obtenir les courbes d'étalonnage des composés visés pour chacun des paramètres. Plus d'un GC-MS est utilisé pour la quantification des BPC, des Clbz et des HAP.

Les courbes de régression linéaire sont faites lors de l'implantation de la méthode d'analyse, lors de tout changement chromatographique de nature à changer ces courbes d'étalonnage ou lorsque les étalons de vérification ne répondent plus aux critères d'acceptabilité. Les courbes pour chaque composé sont considérées comme acceptables si le coefficient de corrélation est d'au moins 0,995 pour les BPC et les Clbz alors que ce critère est fixé à 0,99 pour au moins 90 % des composés pour les HAP. À noter que les points doivent être le plus près possible de la droite de régression et qu'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 est de 20 % et moins pour chaque composé de type BPC ou Clbz. Dans le cas des HAP, au moins 90 % des composés doivent respecter le critère de 25 %, les autres composés devant se trouver entre 25 et 30 %. 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 utiliser un minimum de quatre points pour la régression quadratique.

7.8.1.3 Vérification des étalons en inconnu et dosage

Les étalons, échantillons et éléments de contrôle de la qualité sont injectés selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est élaborée à titre indicatif. À noter que la sensibilité du détecteur à spectrométrie de masse (SM) est vérifiée à l'aide de l'étalon de niveau 1 (bas de courbe) pour chacun des composés d'un paramètre donné. Les étalons sont injectés de façon à vérifier la courbe d'étalonnage actuelle pour un composé donné. Cette validation avec des étalons permet souvent d'éviter de refaire au complet les courbes d'étalonnage.

NOTE – Lorsque les critères ne sont pas respectés, il n'est pas nécessaire de refaire toutes les courbes, mais il faut refaire celles des composés qui n'ont pas été validés et qui sont présents dans les échantillons analysés.

- 1- Solvant des étalons
- 2- Étalon de niveau 3 (injecter deux fois si nécessaire)
- 3- Étalon de niveau 1
- 4- Blanc de méthode
- 5- Élément de contrôle de la qualité (matériau de référence, duplicata, réplikat, etc.)
- 6- Extraits des échantillons (maximum 10 en incluant le blanc et les éléments de contrôle de la qualité)
- 7- Étalon (autre niveau que ceux précédemment utilisés)
- 8- Extraits des échantillons (maximum 10)

9- Fin de séquence : étalon ou MR si tous les étalons ont été injectés au moins une fois

De façon générale, lorsque les étalons sont validés sur l'ensemble de la séquence, la courbe d'étalonnage de la méthode en cours d'utilisation sert pour l'ensemble des échantillons (incluant les éléments d'assurance et de contrôle de la qualité).

Un étalon de niveau 1 est injecté à la suite des étalons de niveau 3 surtout afin de s'assurer que le détecteur spectromètre de masse a une sensibilité adéquate lors du dosage. L'étalon de niveau 1 dosé en inconnu doit générer une réponse suffisante (écart acceptable de 30 % par rapport à la valeur de préparation, sauf pour les HAP où cet écart peut être supérieur). L'analyste peut choisir d'intégrer ou non l'étalon de niveau 1 dans la courbe d'étalonnage.

Dans le cas où l'étalon de niveau « x » qui suit 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 série de 10 injections qui précède le niveau « x » invalidé.

7.8.1.3.1 BPC

Un minimum de 32 des 38 composés du mélange étalon doit correspondre aux valeurs attendues à 20 % près pour une des deux premières injections de l'étalon de niveau 3. 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. Lorsque cela n'est pas possible, il faut refaire les courbes d'étalonnage à l'aide des solutions étalons.

La solution des Aroclor[®] 1242, 1254 et 1260 (*cf.* 6.22) 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. Le résultat obtenu en BPC total pour cette solution doit être à $\pm 25\%$ de la valeur attendue.

7.8.1.3.2 Clbz

La valeur de la concentration de l'étalon injecté entre chaque série d'échantillons doit se situer à $\pm 20\%$ de la valeur attendue pour 90 % de l'ensemble des composés présents dans le mélange étalon. Ce critère ne s'applique pas à l'étalon de niveau 1.

7.8.1.3.3 HAP

La valeur de la concentration de l'étalon injecté entre chaque série d'échantillons doit se situer à $\pm 25\%$ de la valeur attendue pour 85 % de l'ensemble des composés présents dans le mélange étalon à l'exception du 1-nitropyrene, du coronène et du dibenzo(a,e)pyrene. Ce critère ne s'applique pas non plus à l'étalon de niveau 1.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION

8.1.1. BPC

Le temps de rétention de l'ion de quantification en GC-MS doit correspondre à 2,4 secondes (0,04 minute) près de l'ion de confirmation correspondant. De plus, le rapport isotopique d'un ion de quantification donné par rapport à son ion de confirmation majeur (normalement deuxième ion de quantification) ne doit pas différer de plus de 30 % par rapport à la valeur inscrite dans la table d'étalonnage de la méthode instrumentale (tableau 13). Le gabarit final de calculs ramène par la suite ce critère à 20 % et élimine ainsi les ions dont les rapports isotopiques demeurent entre 20 % et 30 % malgré leur réintégration.

La solution fenêtre décrite précédemment permet de déterminer les plages de temps d'acquisition à l'intérieur desquelles chaque BPC d'un groupe homologue donné se retrouve et est identifié. Ces plages de temps de rétention déterminent le début et la fin des temps d'acquisition des ions de quantification et de confirmation de chacun des groupes homologues. Cet exercice préalable est donc essentiel afin d'acquérir adéquatement les différents ions, mais aussi parce que certains groupes homologues ont en commun une partie de la même plage de temps d'acquisition. Enfin, certains BPC de groupes homologues génèrent, lors de leur fragmentation, des ions communs à d'autres groupes homologues et ont de surcroît des temps de rétention très semblables. Le gabarit de calculs permet d'identifier ces coélutions potentielles d'ions communs provenant de deux groupes homologues différents.

8.1.2. Clbz

Le temps de rétention de l'ion de quantification en GC-MS doit correspondre à 2,4 secondes (0,04 minute) près de l'ion de confirmation correspondant. De plus, le rapport isotopique d'un ion de quantification donné par rapport à son ion de confirmation majeur (normalement deuxième ion de quantification) ne doit pas différer de plus de 20 % par rapport à la valeur inscrite dans la table d'étalonnage de la méthode instrumentale (tableau 14).

8.1.3. HAP

Le temps de rétention de l'ion de quantification en GC-MS doit correspondre à 2,4 secondes (0,04 minute) près de l'ion de confirmation correspondant. De plus, le rapport ionique d'un ion de quantification donné par rapport à son ion de confirmation majeur (normalement deuxième ion de quantification) ne doit pas différer de plus de 25 % par rapport à la valeur inscrite dans la table d'étalonnage de la méthode instrumentale à l'exception du 1-nitropyrene (tableau 15). Le critère d'acceptabilité ne peut non plus s'appliquer aux rapports ioniques de l'ion de confirmation commun au coronène et au dibenzo(a,e)pyrène lorsque les deux composés sont présents dans l'extrait.

8.2. CALCULS

Lorsque le logiciel de calcul utilise la régression linéaire, l'équation utilisée est la suivante :

$$Y = mX + b$$

où

- Y : réponse du détecteur pour le composé / réponse du détecteur pour l'étalon volumétrique*;
- X : concentration du composé / concentration de l'étalon volumétrique;
- b : ordonnée à l'origine;
- m : pente de la droite de régression.

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

Les produits sont dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues par l'analyse des solutions étalons appropriées. La réponse des différents composés parmi les solutions étalons est comparée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique et est corrigée en fonction du taux de récupération d'un étalon de recouvrement spécifique. La récupération des étalons de recouvrement est rapportée en sus des résultats corrigés. Les tableaux 16, 17 et 18 associent les composés respectifs des paramètres BPC, Clbz et HAP avec leurs étalons volumétriques et leurs étalons de recouvrement respectifs.

Le certificat d'analyse pour ces trois paramètres doit spécifier si les résultats sont corrigés ou non. À l'occasion de dilutions élevées de l'extrait, il peut arriver que la détermination des étalons de recouvrement ne soit pas possible. Dans ce cas, les résultats de chaque composé sont rapportés non corrigés et une mention est inscrite sur le certificat d'analyse. Des interférences au dosage des étalons de recouvrement peuvent aussi faire en sorte que la correction ne puisse être faite.

8.2.1. Calculs particuliers concernant les BPC

8.2.1.1 Calcul des 41 congénères spécifiques

NOTE – Il est à noter que les 41 congénères spécifiques sont dosés à l'aide de la table d'étalonnage et représentent 38 « pics-composés » en GC-MS. Afin d'alléger le texte, il ne sera fait mention que des « 41 congénères » dans cette section.

La réponse des différents congénères parmi les solutions étalons est relativisée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique. Le tableau 16 décrit les congénères spécifiques et leurs étalons volumétriques correspondants. Quatre groupes sont distingués selon les quatre étalons volumétriques utilisés.

Les 41 congénères potentiellement présents dans un échantillon sont quantifiés par rapport à la courbe d'étalonnage disponible pour chacun des congénères.

8.2.1.2 Calcul des BPC pour chaque groupe homologue

Un facteur de réponse moyen pour un groupe homologue donné (FRRg) est calculé à l'aide de la moyenne de tous les facteurs de réponse (FRR) de chacun des BPC étalonnés d'un groupe

homologue spécifique. Par exemple, le FRRg du groupe homologue Trichlorobiphényles (Cl-3) sera calculé en faisant la moyenne des FRR des BPC IUPAC n^{os} 18, 17, 28, 31 et 33 (tableau 16).

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. Par la suite, la somme de tous les BPC, étalonnés et non étalonnés, est faite pour chaque groupe homologue.

La macrocommande BPC en conjonction avec la méthode instrumentale sert à la génération de ces FRR moyens et des FRRg ainsi qu'aux calculs qui en découlent.

8.2.1.3 Calcul des BPC totaux

Les BPC totaux consistent en la sommation des valeurs totales de chaque groupe homologue (entre 3 et 10 atomes de chlore).

8.3. EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats pour chacun des composés sont rapportés avec leur LDM. Lorsque le résultat se situe entre la LDM et la LQM, une mention vis-à-vis de ce composé indique « Détecté, non quantifié », puisque le résultat se situant dans cette plage est entaché d'une erreur plus élevée que pour les résultats quantitatifs égaux ou supérieurs à la LQM.

Tous les résultats sont corrigés en fonction des étalons de recouvrement (tableaux 16, 17 et 18) sauf indication contraire sur le certificat d'analyse.

Voici un exemple d'équation utilisée pour les échantillons liquides aqueux où les résultats sont exprimés en µg/l :

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

où

- C : concentration des composés contenus dans l'échantillon (µg/l);
- A : concentration des composés contenus dans l'extrait injecté (ng/µl);
- V : volume final de l'extrait analysé (ml);
- Q : volume d'échantillon analysé (l);
- F : facteur de dilution.

8.3.1. BPC

Les BPC totaux sont rapportés corrigés puisqu'ils sont la somme des congénères spécifiques et de tous les autres BPC non étalonnés, eux-mêmes corrigés par les étalons de recouvrement.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ DES ÉLÉMENTS DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

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

Tableau 19 – Critères d'acceptabilité

Blanc de méthode	≤ LQM
Matériaux de référence (MR)	Chartes de contrôle ($\pm 2 \sigma$)
Duplicata	$\pm 30\%$ pour 80 % des contaminants si le résultat $\geq 10 \times$ LQM
Étalons volumétriques (étalons internes)	$\pm 30\%$ entre les injections
Étalons de recouvrement (<i>surrogates</i>)	10 – 110 %

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des biphényles polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse – méthode par congénère et groupe homologue*, MA. 400 – BPC 1.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA400BPC10.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des chlorobenzènes : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse*, MA. 400 – Clbz 1.0, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA400Clbz10.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Détermination des hydrocarbures aromatiques polycycliques; Dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse*. MA. 400 – HAP 1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA400HAP11.pdf>]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf]

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 du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage/dr09_01.pdf]

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, DR-12-VMC, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, Édition courante. [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12VMC_protocole_val_chimie.pdf]

MINISTÈRE DE L'ENVIRONNEMENT ET DE LA FAUNE DU QUÉBEC, *Guide de caractérisation des échantillons contaminés par des biphényles polychlorés*, Direction des laboratoires, 1996. [http://www.mddep.gouv.qc.ca/sol/terrains/politique/Guide_caract_BPC.pdf]

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, *Test Methods for Evaluating Solid Waste - Physical/Chemical Methods*, Method 8270, SW-846, 1986