



---

## **CARP-2**

### **Matériau de référence de carpe entière broyée pour les composés organochlorés**

---

Ce matériau de référence remplace le matériau CARP-1, dont les réserves sont épuisées. Chaque unité de CARP-2 contient six ampoules scellées individuellement.

Ce matériau de référence est destiné principalement à l'étalonnage de marches à suivre et l'élaboration de méthodes employées pour l'analyse des BPC, PCDD et PCDF et pesticides dans les matières biologiques.

#### **Préparation du matériau CARP-2**

Le matériau a été préparé à partir de carpe entière broyée (*Cyprinus carpio*), récoltée en mars 1994 près de la décharge d'eau chaude de la centrale Consumer's Power, à Saginaw Bay (Lac Huron). Il a été congelé à -30 °C et expédié à Canadian Institute for Fisheries Technology pour des traitements supplémentaires. Il a été haché finement quatre fois, et on lui a rajouté un antioxydant (éthoxyquine en poudre) et de l'eau distillée pour augmenter sa teneur en eau à 85 %. Ce mélange a été passé quatre fois dans un homogénéisateur haute pression et séparé en aliquotes de 10 g dans des ampoules de verre rincées à l'azote et scellé. Les flacons ont été stérilisés à la chaleur dans une chaudière de distillation à vapeur pendant 11 minutes à 118 °C.

Sauf pour l'ajout d'eau et d'un antioxydant, le matériau CARP-2 est entièrement naturel et biologique. La teneur en lipides déterminée par extraction de liquides sous pression (PFE) est d'approximativement 7 %.

#### **Entreposage**

Il est recommandé que le matériau de référence soit entreposé dans un lieu frais et propre. Les ampoules ne doivent être ouvertes qu'immédiatement avant leur utilisation. Ce matériau a été entreposé à 22 °C depuis son emballage.

#### **Manipulation du matériau avant l'extraction**

La procédure suivante est recommandée pour le pesage et le transfert quantitatifs du matériau CARP-2 avant l'extraction. Peser l'ampoule, le laisser dans un bain d'ultrasons pendant quinze minutes. Briser le sceau au col et transférer autant de matériau que possible de l'ampoule. Laver l'intérieur de l'ampoule et le couvercle avec une petite quantité du solvant d'extraction et transférer le liquide de lavage de manière quantitative. Peser l'ampoule vide, le couvercle et les éclats de verre. Calculer le poids du mélange de CARP-2 par différence. Utiliser le contenu entier de l'ampoule pour faire l'analyse.

**Concentrations certifiées de congénères de biphényles polychlorés (BPC) choisis dans le matériau CARP-2.**

Congénère (No. IUPAC)	µg/kg, (par ampoule pleine)
18	27.3 ± 4.0
28	34.0 ± 7.2
44	86.6 ± 25.9
52	138 ± 43
118	148 ± 33
128	20.4 ± 4.4
153	105 ± 22
180	53.3 ± 13.0
194	10.9 ± 3.1
206	4.4 ± 1.1

Les résultats certifiés sont exprimés sous forme de la valeur moyenne ± l'incertitude élargie. Ces résultats proviennent de quatre contributions :

1) l'analyse du CNRC, 2) la moyenne de trois méthodes employées par le NIST, 3) la

valeur recommandée découlant de la comparaison du NIST/NOAA [3] et 4) la moyenne de trois résultats obtenus par un laboratoire externe.

**Concentrations de référence pour des congénères de biphényles polychlorés (BPC) et pesticides choisis dans le matériau CARP-2.**

Ces concentrations sont fournies à titre de valeurs de référence parce que 1) la variance de méthodes multiples était supérieure à ce que l'on souhaitait pour les valeurs certifiées ou 2) dans le cas des BPC, les données sur les quantités relatives de congénères coéluants étaient limitées.

Congénère (No. IUPAC)	µg/kg, (par ampoule pleine)	Pesticides	µg/kg, (par ampoule pleine)
8	4.8 ± 1.8	gamma-chlordane	4.5 ± 0.7
66/95	174 ± 52	2,4'-DDE	2.9 ± 0.5
101/90	145 ± 48	trans-nonachlor	11.0 ± 0.9
105	53.2 ± 15.6	dieldrin	8.3 ± 0.8
138/163/164	103 ± 30	4,4'-DDE	158 ± 14
170/190	20.6 ± 2.9	2,4'-DDD	21.8 ± 0.7
187/182	37.1 ± 6.3	4,4'-DDD	90.9 ± 8.5
209	4.6 ± 2.0		

Les résultats sont exprimés sous forme de la valeur moyenne ± l'incertitude élargie. Les résultats de référence pour les BPC proviennent de quatre contributions : 1) l'analyse du CNRC, 2) la moyenne de trois méthodes employées par le NIST, 3) la valeur recommandée découlant de la

comparaison du NIST/NOAA [3] et 4) la moyenne de trois résultats obtenus par un laboratoire externe. Les résultats de référence pour les pesticides proviennent des procédés 1, 2 et 3 seulement.

## Concentrations de référence pour des PCDF et PCDD choisis dans le matériau CARP-2.

Le tableau suivant indique les congénères de dibenzo-*p*-dioxine polychloré (PCDD) et de dibenzofuranne polychloré (PCDF) pour lesquels on a établi des valeurs de référence pour le matériau CARP-2. Ces concentrations sont fournies à titre de valeurs de référence en raison du manque de données pour la certification.

Congénères	ng/kg, (par ampoule pleine)	
<b>Polychlorinated dibenzofuran (PCDF)</b>		
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzofuran	18.2	± 1.6
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzofuran	5.6	± 0.3
<b>Polychlorinated dibenzo-<i>p</i>-dioxin (PCDD)</b>		
2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	7.4	± 0.7
1,2,3,7,8-Pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	5.3	± 1.3
1,2,3,4,7,8-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	1.6	± 0.3
1,2,3,6,7,8-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	5.8	± 0.8
1,2,3,7,8,9-Hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	0.78	± 0.12
1,2,3,4,6,7,8-Heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	6.4	± 0.9
Octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxin	9.4	± 1.7

Les résultats sont exprimés sous forme de la valeur moyenne  $\pm$  l'incertitude élargie. Le résultat de référence est la moyenne de cinq analyses indépendantes effectuées au CNRC.

On a jugé que les résultats utilisés pour calculer les valeurs certifiées et les valeurs de référence dans le matériau CARP-2 étaient des mesures indépendantes. L'incertitude de ces valeurs est égale à  $U = k u_c$ , où  $u_c$  est

l'incertitude normalisée combinée, calculée selon le guide de l'ISO [2] et  $k$  est le facteur de couverture. La valeur de  $u_c$  représente au niveau d'un écart type l'effet combiné de toutes les incertitudes dans la valeur certifiée ou de référence. Ici,  $u_c$  est l'erreur normalisée de la moyenne des analyses. Le facteur de couverture,  $k$ , est la valeur de test de Student pour un intervalle de confiance de 95 % avec les degrés de liberté appropriés.

### Méthodes analytiques employées au CNRC

**BPC :** (Méthode 1a, b) Extraction Soxhlet par acétone/hexane 1:1 suivie de Florisil et épuration sur colonne de florisil et d'alumine. Mesure par GC-ECD et GC/MS sur colonne de silice fondue DB5 (30 m x diamètre intérieur de 0,25 mm x couche de 0,25  $\mu$ m).

**BPC et pesticides chlorés :** (Méthode 2) Extraction par liquide sous pression à l'aide de dichlorométhane avec de l'alumine dans la cellule d'extraction. Des tubes de SPE à la silice ont été utilisés pour la dernière étape d'épuration. On a ajouté aux échantillons des PCB étiquetés au carbone-13 et des pesticides étiquetés au carbone-13 ou au deutérium avant l'extraction. L'analyse finale a été faite par GC/HRMS à l'aide d'une colonne de silice fondue HT8 (50 m x diamètre intérieur de 0,22 mm x couche de 0,25  $\mu$ m).

**PCDD et PCDF :** On a analysé le matériau CARP-2 en employant cinq combinaisons de techniques d'extraction et d'épuration différentes suivies de GC/HRMS. On a analysé les échantillons de CARP-1 en même temps en employant les mêmes techniques pour valider les méthodes. Les étapes d'extraction comprenaient soit Soxhlet (acétone/hexane 1:1) [4], soit l'agitation avec de l'acétonitrile ou le traitement en bain d'ultrasons avec du HCl. On a employé une étape d'agitation avec de l'acide sulfurique pour l'élimination des lipides en vrac, au besoin. Les étapes d'épuration finales ont été complétées à l'aide soit de colonnes de verre préparées à l'interne (silice acide-base, Florisil, carbone), soit de tubes SPE de verre disponibles dans le commerce (C-18, SCX, SAX, SiOH, Florisil, alumine). Dans toutes

ces méthodes, on a ajouté aux échantillons un mélange de PCDD et de PCDF étiquetés au carbone-13 avant l'étape d'extraction. Le GC/HRMS a été effectué à une résolution de 5000 ou 10000. On a employé une colonne de silice fondue DB5 (50 m x diamètre interne de 0,25 mm x couche de 0,1 µm) pour déterminer ces composés.

Des détails supplémentaires concernant ces méthodes sont disponibles sur demande.

### Homogénéité et stabilité

Le matériau CARP-1 a été contrôlé au CNRC pendant une période de douze ans. Il n'y a eu aucun signe d'inhomogénéité ou d'instabilité et on prévoit que le matériau CARP-2 présentera une stabilité semblable en ce qui a trait à son contenu organochloré.

### Certification

La majorité des travaux d'analyse et de certification a été effectuée à l'Institut des étalons nationaux de mesure du Conseil national de recherches du Canada. On a également utilisé des résultats pour certains composés analysés de vingt et un laboratoires qui ont participé à un exercice de comparaison coordonné par R. Parris et S. Wise [3] du National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (Maryland).

### Remerciements

Les membres suivants du personnel de l'Institut des étalons nationaux de mesure du Conseil national de recherches du Canada, à Ottawa (Ontario), ont participé aux analyses et à la certification : C.A. Fraser, G.J. Gardner, R. Guevremont, P.S. Maxwell et S.N. Willie.

T. Kubiak et L. Williams du U.S. Fish and Wildlife Service, à East Lansing (Michigan), ont fourni gratuitement les carpes récoltées.

Nous reconnaissons avec gratitude la coopération des personnes suivantes pour la préparation et l'analyse de ce matériau :

S.A. Wise, R.M. Parris, M.M. Schantz et W. E. May, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg (Maryland, États-Unis).

C. Hotton, I.J. Britt, D.S. Singer et T.A. Gill, Canadian Institute of Fisheries Technology, Technical University of Nova Scotia, Halifax (Nouvelle-Écosse).

J. McAnally, ville de San Diego, Laboratoire EMTS, La Mesa (Californie).

### Références

[1] C.A. Fraser, G.J. Gardner, P.S. Maxwell, C. Kubwabo, R. Guevremont, K.W.M. Siu and S.S. Berman, "Preparation and certification of a biological reference material (CARP-1) for polychlorinated dibenzo-p-dioxin and dibenzofuran congeners," *Fresenius J Anal Chem*, 352, 143-147, 1995.

[2] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISBN 92-67-10188-9, 1st ed. ISO, Geneva, Switzerland (1993).

[3] 1995 NIST Intercomparison Exercise Program for Organic Contaminants in the Marine Environment, Fish Homogenate III, QA95FSH3. R. Parris, S. Wise, M. Schantz.

[4] J.J. Ryan, P.Y. Lau, J.C. Pilon, D. Lewis, H.A. McLeod, and A. Gervais; Incidence and Levels of 2,3,7,8-TCDD in Lake Ontario Commercial Fish., *Environ. Sci. Technol.*, 18, 719-721, 1984.

**Date de délivrance :** Le 1<sup>er</sup> juillet 2001  
**Date d'expiration :** Le 30 juillet 2013

On prévoit que les valeurs de référence soient mises à jour et/ou certifiées, et que des valeurs soient assignées à d'autres composés, quand on aura accès à d'autres données. Ces mises à jour seront transmises à tous les utilisateurs de ce matériau de référence.

### **Les commentaires, renseignements et demandes de renseignements doivent être envoyés à :**

R.E. Sturgeon, Ph. D.  
Conseil national de recherches du  
Canada  
Institut des étalons nationaux de mesure  
Édifice M-12  
1200, chemin de Montréal  
Ottawa (Ontario) K1A 0R6  
Canada

Tél. (613) 993-2359  
Télé. (613) 993-2451  
Courriel crm.inms@nrc-cnrc.gc.ca

*Also available in English on request.*