

PAR COURRIEL

Québec, le 7 juillet 2021

Objet : Demande d'accès n° 2021-06-068 – Lettre de réponse

Madame,

La présente fait suite à votre demande d'accès, reçue le 23 juin dernier, concernant les révisions du document *Détermination des dibenzodioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés*.

Les documents suivants sont accessibles. Il s'agit de :

1. Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés révision 2, 28 pages;
2. Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés révision 3, 28 pages;
3. Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés révision 4, 22 pages;
4. Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés révision 5, 22 pages.

Conformément à l'article 51 de la Loi, nous vous informons que vous pouvez demander la révision de cette décision auprès de la Commission d'accès à l'information. Vous trouverez, en pièce jointe, une note explicative concernant l'exercice de ce recours ainsi qu'une copie des articles précités de la Loi.

Pour obtenir des renseignements supplémentaires, vous pouvez communiquer avec M^{me} Tamima Derhem Gosselin, analyste responsable de votre dossier, à l'adresse courriel tamima.derhemgosselin@environnement.gouv.qc.ca, en mentionnant le numéro de votre dossier en objet.

... 2

Veillez agréer, Madame, l'expression de nos sentiments les meilleurs.

La directrice,

Original signé par

Chantale Bourgault

p. j. 5

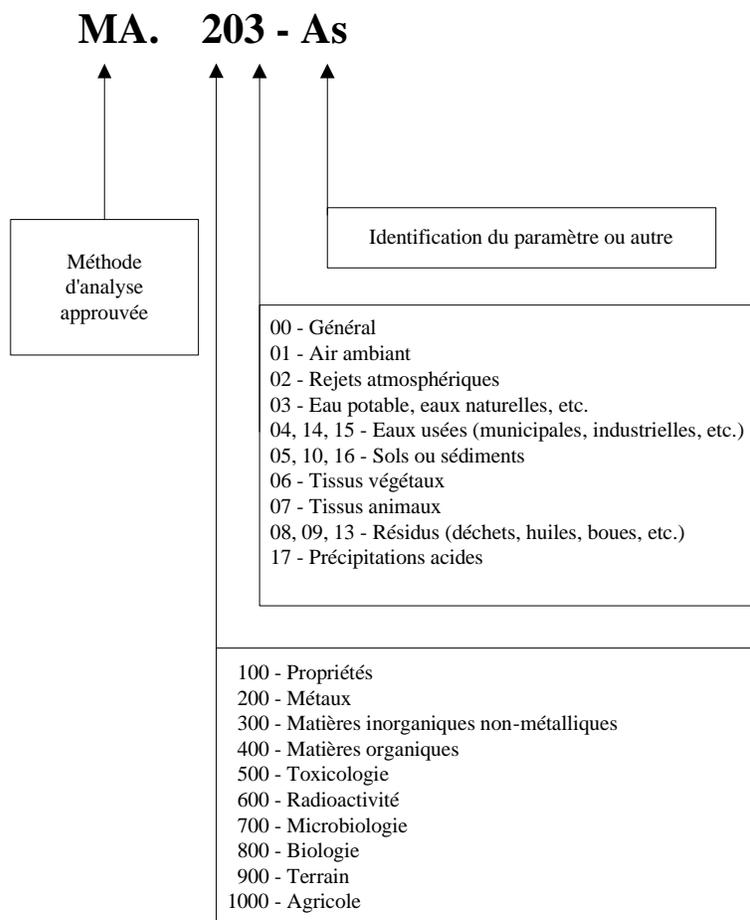
Méthode d'analyse



MA. 400 – D.F. 1.1

Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé 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).

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse, MA. 400 – D.F. 1.1, rév. 2, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2017, 28 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, 2017

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|----|
| INTRODUCTION | 4 |
| 1. DOMAINE D'APPLICATION | 4 |
| 2. PRINCIPE ET THÉORIE | 5 |
| 3. INTERFÉRENCES | 5 |
| 4. CONSERVATION | 6 |
| 5. APPAREILLAGE | 6 |
| 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS | 7 |
| 7. PROTOCOLE D'ANALYSE | 11 |
| 7.1 Préparation spéciale de la verrerie | 12 |
| 7.2 Extraction | 12 |
| 7.3 Purification | 17 |
| 7.4 Dosage des dibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes polychlorés | 21 |
| 8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS | 24 |
| 8.1 Critères d'identification des substances recherchées | 24 |
| 8.2 Méthode de quantification avec une solution étalon volumétrique | 24 |
| 8.3 Détermination des limites de détection | 27 |
| 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ | 28 |

INTRODUCTION

Les polychlorodibenzo-p-dioxines et polychlorodibenzofuranes (PCDD-PCDF) sont deux groupes de composés aromatiques chlorés planaires possédant des propriétés physico-chimiques semblables et agissant par conséquent sur les systèmes biologiques de façon très similaire. Il existe 75 congénères de PCDD et 135 congénères de PCDF. Les congénères substitués aux quatre positions latérales 2,3,7 et 8 sont les congénères les plus toxiques et la 2,3,7,8-T4CDD est reconnue comme la plus toxique d'entre eux. Ces composés sont produits de façon accidentelle soit lors de synthèse industrielle de composés organiques en présence de chlore, ou simplement lors de la combustion de composés organiques chlorés. Parmi les principales sources connues d'émissions de dioxines et furanes, on compte les usines de pâtes et papiers utilisant le traitement de blanchiment de la pâte au chlore, les incinérateurs municipaux et biomédicaux, les fonderies, les usines de synthèse de composés chlorés (pesticides, PCP, etc.) et les usines de traitement du bois au pentachlorophénol. Un récent rapport de l'EPA identifie les rejets à l'atmosphère des incinérateurs municipaux et médicaux comme les principales sources d'émission de dioxines et furanes aux États-Unis.

On trouve ainsi des dioxines et furanes à l'état de trace dans pratiquement tous les milieux de l'environnement dont l'air, l'eau, les sols et la végétation, de même que chez les animaux et les humains. La principale voie d'exposition des humains à ces contaminants est par l'ingestion de nourriture contaminée comme les poissons et les produits laitiers. Une deuxième voie d'exposition est l'inhalation d'air contaminé. Les niveaux de concentration de dioxines et furanes dans l'air sont relativement faibles par rapport aux niveaux que l'on trouve dans d'autres compartiments de l'environnement (tissus biologiques), mais le transport atmosphérique joue un rôle important dans la redistribution de ces contaminants dans l'environnement.

Les dioxines et furanes sont présentement régis sévèrement par deux règlements.

Selon le Règlement sur les matières dangereuses, section « matière toxique », alinéa 2 : «... toute matière qui contient plus de 5 microgrammes par kilogramme d'équivalent de la 2,3,7,8-T4CDD (calculés selon les facteurs internationaux d'équivalence de la toxicité) est considérée comme toxique. »

Selon le Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers, «... aucun effluent ne doit contenir une concentration totale de dioxines chlorées et de furanes chlorés supérieure à 15 picogrammes par litre exprimée en équivalent toxique à la 2,3,7,8-T4CDD. »

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode d'analyse est utilisée pour mesurer la concentration des dioxines et furanes chlorés possédant de 4 à 8 atomes de chlore. Cette méthode est applicable aux eaux usées, aux eaux de surface, à l'eau potable, aux effluents industriels, aux déchets liquides aqueux, aux sols, aux sédiments, aux déchets solides, à l'air ambiant, aux tissus biologiques et aux végétaux. Le domaine d'étalonnage des congénères par GC/MS est de 0,25 à 25 pg/µl.

Lors des analyses des dioxines et furanes par haute résolution, la limite de détection de la méthode doit être évaluée pour chacun des congénères ciblés, et ce, pour chaque échantillon. L'évaluation de la limite de détection s'effectue selon la procédure décrite à la section 8.3.

De façon générale, les limites de détection varient de 0,5 à 2 pg/l en fonction des congénères et du niveau de concentration des coextractants pour les échantillons aqueux, entre 0,5 et 4,0 pg/g en fonction des congénères pour les échantillons solides (sols, boues, sédiments) et les tissus biologiques. Pour les échantillons d'air ambiant, ces limites varient entre 5 fg/m³ et 40 fg/m³ en fonction des congénères pour des volumes d'air de l'ordre de 1500 m³. La présence d'interférences peut faire augmenter ces limites.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Chaque échantillon est fortifié avec une solution de PCDD et de PCDF marquée au carbone 13 (¹³C) (étalon de recouvrement) avant le début des manipulations. Les échantillons aqueux sont extraits sous forme liquide-liquide avec le dichlorométhane. Les sédiments, sols et déchets solides sont séchés sous la hotte puis extraits au soxhlet avec le toluène comme solvant. Les échantillons d'air ambiant sont constitués de deux mousses de polyuréthane (PUF) et d'un filtre en fibre de verre recouvert de téflon; ce système permet ainsi de capter les contaminants associés aux particules sur le filtre et les contaminants à l'état gazeux sont adsorbés sur les mousses. Les filtres et les mousses sont extraits ensemble au soxhlet avec le toluène comme solvant. Les tissus biologiques sont extraits au soxhlet ou selon la technique « Quechers » et purifiés par chromatographie par perméation de gel (GPC).

Les extraits sont ensuite purifiés sur une colonne multicouche et une colonne d'alumine (dans le cas de certaines matrices, un traitement préliminaire à l'acide sulfurique peut être nécessaire). Ces colonnes enlèvent, par réaction et adsorption sélective, la plupart des composés organiques coextraits avec les dioxines et furanes. L'extrait résultant est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif et sous un jet d'azote jusqu'à ce qu'il soit sec.

L'extrait est alors dissous avec une solution étalon pour injection (étalon volumétrique) et injecté dans un système de chromatographie en phase gazeuse [couplé à un spectromètre de masse haute résolution](#). Les concentrations trouvées sont corrigées pour la récupération des étalons de recouvrement ajoutés au début des manipulations.

3. 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 doivent être régulièrement vérifiés par l'analyse de blanc de procédure. D'autres composés organiques coextraits peuvent interférer lors du dosage des dioxines et des furanes. La procédure de purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer. Cependant, il existe une possibilité d'interférence au niveau de la limite de détection en dépit de la procédure de purification utilisée lorsqu'il demeure une trop grande quantité de coextractants ou certains composés comme les polychloro-diphényles éthers qui génèrent les mêmes ions que les furanes par isomérisation à l'intérieur de la source d'ionisation. Dans de rares cas, lorsque la

concentration en dioxines ou en furanes est extrêmement élevée, il peut y avoir saturation du détecteur, ce qui peut nuire à la détermination de la concentration des composés marqués.

4. CONSERVATION

Les renseignements sur la conservation des échantillons sont présentés dans les cahiers du *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales*.

Les données ci-après sont présentées à titre de renseignement seulement.

Tableau 1 : Conservation des échantillons

| Échantillon | Volume ou poids échantillonné | Volume ou poids analysé | Conservation | Délai de conservation |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------|
| <u>Aqueux</u> | | | | |
| eau usée | 800 ml | 800 ml | Environ 4 °C | 28 jours |
| eau souterraine | 800 ml | 800 ml | Environ 4 °C | 14 jours |
| résidu liquide | 800 ml | 10 - 800 ml | Environ 4 °C | 6 mois |
| <u>Solide</u> | | | | |
| sol, sédiment, résidu solide | 100 – 500 g | 1 – 20 g sec | Congélateur Environ 4 °C | Indéfiniment 6 mois |
| <u>Tissu biologique</u> | 20 - 50 g | 10 - 20 g humide | Congélateur | Indéfiniment |
| <u>Tissu végétal</u> | 20 - 50 g | 5 - 10 g sec | Congélateur | Indéfiniment |
| <u>Air ambiant</u> | 200 - 2 000 m ³ | entier | Congélateur | Indéfiniment |

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse haute résolution, (HRMS)
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 60 m × 0,25 mm Di, de type DB-5, dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 µm
- 5.3. Colonne chromatographique capillaire de type RTX-Dioxin d'une longueur de 60 m
- 5.4. Colonnes en verre de 20 mm Di × 230 mm (purifications multicouches)
- 5.5. Colonnes en verre de 10 mm Di × 115 mm (alumine 3 fractions)
- 5.6. Colonne en verre de 2,5 cm Di × 30 cm (purification alumine 3 fractions grand format)
- 5.7. Colonnes en verre pour le sulfate de sodium anhydre
- 5.8. Système d'évaporation sous jet d'azote
- 5.9. Évaporateur rotatif

- 5.10. Bain circulant réfrigérant
- 5.11. Four à moufle
- 5.12. Colonne à reflux, gaine chauffante et rhéostat
- 5.13. Filtre de type GF/C
- 5.14. Extracteur soxhlet d'une capacité de 500 ml
- 5.15. Extracteur soxhlet d'une capacité de 1 000 ml pour la décontamination des mousses de polyuréthane (PUF)
- 5.16. Système de filtration sous vide
- 5.17. Étuve à température contrôlée
- 5.18. Plaques agitatrices
- 5.19. Balance analytique dont la sensibilité est de 0,01 g
- 5.20. Bain à ultrasons
- 5.21. Verrerie (ballons, cylindres et autres)
- 5.22. Dessiccateur
- 5.23. Agitateur rotatif (de type « Rollacell »)
- 5.24. Lyophilisateur
- 5.25. Agitateur culbuteur (de type « Réax »)

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

L'eau utilisée doit être déminéralisée.

Les gaz utilisés (azote, hélium) sont de qualité grade zéro, ou l'équivalent, ou de qualité supérieure.

Solvants

Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide (distillés dans le verre) ou l'équivalent.

Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

- 6.1. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)
- 6.2. Solution d'hydroxyde de sodium 1,0 M, NaOH (CAS n° 1310-73-2)

Dissoudre, par exemple, 4 g de NaOH dans environ 80 ml d'eau déminéralisée tout en agitant, laisser refroidir et compléter à 100 ml avec de l'eau.

6.3. Nitrate d'argent, AgNO_3 (CAS n° 7761-88-8)

6.4. Sulfate de sodium anhydre, Na_2SO_4 (CAS n° 7757-82-6)

Dans un creuset, introduire du Na_2SO_4 granulaire anhydre et chauffer au four à environ 650 °C pendant une nuit. Laisser refroidir à la température ambiante au dessiccateur et transférer dans une bouteille opaque.

6.5. Laine de verre traitée

Dans un bécher, mettre de la laine de verre et la laver avec deux portions successives d'hexane dont le volume de chaque portion équivaut au double du volume occupé par la laine. Après décantation, laver de nouveau avec deux portions successives de dichlorométhane dont le volume est semblable à celui utilisé pour l'hexane et décanter. Laisser sécher dans la hotte et recouvrir le bécher avec un papier d'aluminium traité avec de l'hexane et du dichlorométhane. Sécher à l'étuve à 40 – 50 °C pendant une nuit.

6.6. Silice (CAS n° 112926-00-8)

La silice utilisée est une silice neutre dont la granulométrie est de 100 à 200 Mesh (Selecto Scientific, ou l'équivalent).

6.7. Silice purifiée

Dans une colonne de verre, transférer environ 500 g de silice et la laver avec deux portions successives d'hexane dont le volume de chaque portion équivaut au double du volume occupé par le gel de silice. Après élution, laver de nouveau avec deux portions successives de dichlorométhane dont le volume est semblable à celui utilisé pour l'hexane et décanter. Laisser sécher dans la hotte et recouvrir le bécher avec un papier d'aluminium traité avec de l'hexane et du dichlorométhane. Placer à l'étuve à environ 50 °C et augmenter graduellement la température jusqu'à environ 115 °C sur une période de 5 heures. Conditionner à l'étuve à environ 500 °C pendant 48 heures. Laisser refroidir à la température ambiante et placer au dessiccateur.

6.8. Silice imprégnée de nitrate d'argent 10 % (P/P)

Dans un bécher, peser 5,6 g de nitrate d'argent (AgNO_3) et ajouter 21,5 ml d'eau déminéralisée pour le dissoudre. Dans une bouteille opaque munie d'un bouchon avec garniture de téflon, peser 50 g de silice purifiée. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par petites portions la solution de nitrate d'argent, agiter après chaque addition afin d'uniformiser la distribution du nitrate d'argent sur la silice. Utiliser une tige de verre pour briser les agglomérats présents dans le mélange. Lorsque tout le nitrate d'argent est ajouté, laisser reposer pendant 30 minutes. Par la suite, placer à l'étuve à environ 30 °C et augmenter graduellement la température de l'étuve jusqu'à environ 115 °C sur une période de 5 heures. Conditionner à l'étuve à environ 115 °C pendant une nuit. Laisser refroidir à la température ambiante et mettre au dessiccateur.

6.9. Silice imprégnée d'hydroxyde de sodium 1,0 M 33 % (P/P NaOH : Silice)

Dans une bouteille de verre ambré munie d'un bouchon avec garniture de téflon, peser 50 g de silice purifiée. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par petites portions 24,6 g de la solution de NaOH 1,0 M, agiter après chaque addition afin d'uniformiser la distribution du NaOH 1,0 M sur la silice. Utiliser une tige de verre pour briser les agglomérats présents dans le mélange.

6.10. Gel de silice imprégné d'acide sulfurique 44 % (P/P H₂SO₄ : Silice)

Dans un bécher, peser 78,6 g de H₂SO₄. Dans une bouteille de verre ambré munie d'un bouchon avec garniture de téflon, peser 100 g de gel de silice purifié. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par portion d'environ 5 ml de H₂SO₄, agiter après chaque addition afin d'uniformiser la distribution du H₂SO₄ sur le gel de silice. Utiliser une tige de verre pour briser les agglomérats présents dans le mélange.

6.11. Oxyde d'aluminium 90 Activité 1 (CAS n° 1344-28-1)

Cette alumine est un oxyde d'aluminium dont la granulométrie est de 70-230 Mesh (EMD). Elle est utilisée telle que reçue et conservée au dessiccateur après la première utilisation.

6.12. Hexane, C₆H₁₄ (CAS n° 110-54-3)

6.13. Toluène, C₆H₅CH₃ (CAS n° 108-88-3)

6.14. Dichlorométhane, CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)

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

6.16. Isooctane, (CH₃)₃CCH₂CH(CH₃)₂ (CAS n° 540-84-1)

Étalons et solutions de travail

NOTE – On peut se procurer, auprès de la Cambridge Isotope Laboratories de Woburn (MA) ou Wellington Laboratories de Guelph (Ontario), des solutions étalons certifiées de PCDD et de PCDF « naturels », des étalons marqués au carbone 13 ainsi que des mélanges servant à la définition des fenêtres des temps de rétention chromatographiques et à l'évaluation de la performance des colonnes.

NOTE – Lors de la préparation de toutes ces solutions, placer l'ampoule dans le bain à ultrasons afin de s'assurer que le composé est bien dissout.

Solution étalon de recouvrement à 12,5 pg/μl dans l'isooctane ([¹³C₁₂ - 2,3,7,8 - T₄CDD](#), [¹³C₁₂ - 2,3,7,8 - T₄CDF](#), [¹³C₁₂ - 1,2,3,7,8 - P₅CDD](#), [¹³C₁₂ - 1,2,3,7,8 - P₅CDF](#), [¹³C₁₂ - 1,2,3,6,7,8 - H₆CDD](#), [¹³C₁₂ - 1,2,3,6,7,8 - H₆CDF](#), [¹³C₁₂ - 1,2,3,4,6,7,8 - H₇CDD](#), [¹³C₁₂ - 1,2,3,4,6,7,8 - H₇CDF](#), [¹³C₁₂ - OCDD](#)).

– Congeler cette solution dans un vial en verre vissé muni d'une garniture de téflon.

6.17. Solution étalon volumétrique à 50 pg/μl dans l'isooctane ($^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4 - T₄CDD, $^{13}\text{C}_{12}$ - 2,3,4,7,8 - P₅CDF, $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8,9 - H₆CDD, $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4,7,8,9 - H₇CDF)

– Congeler cette solution dans un vial en verre vissé muni d'une garniture de téflon.

6.18. Solutions étalons de calibration de 0,25 à 25 pg/μl dans l'isooctane

Tableau 2: Composition des solutions étalons de calibration

| Solutions étalons de calibration | Concentration visée (pg/μl) | | | |
|---|-----------------------------|------|------|------|
| | CS1* | CS2* | CS3* | CS4* |
| (a) étalons « nature » | | | | |
| 2,3,7,8 - T ₄ CDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 2,3,7,8 - T ₄ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,7,8 - P ₅ CDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,7,8 - P ₅ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 2,3,4,7,8 - P ₅ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,4,7,8 - H ₆ CDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,6,7,8 - H ₆ CDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,7,8,9 - H ₆ CDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,4,7,8 - H ₆ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,6,7,8 - H ₆ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,7,8,9 - H ₆ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 2,3,4,6,7,8 - H ₆ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,4,6,7,8 - H ₇ CDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,4,6,7,8 - H ₇ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,4,7,8,9 - H ₇ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| OCDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| OCDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| (b) étalons de recouvrement | | | | |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 2,3,7,8 - T ₄ CDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 2,3,7,8 - T ₄ CDF | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8 - P ₅ CDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8 - P ₅ CDF | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,6,7,8 - H ₆ CDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,6,7,8 - H ₆ CDF | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4,6,7,8 - H ₇ CDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4,6,7,8 - H ₇ CDF | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - OCDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| (c) étalons volumétriques | | | | |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4 - T ₄ CDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 2,3,4,7,8 - P ₅ CDF | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8,9 - H ₆ CDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4,7,8,9 - H ₇ CDF | 50 | 50 | 50 | 50 |

* : CS1, CS2, CS3, CS4 réfèrent aux différents types de solutions de calibration (CS) requis dans le protocole d'analyse (voir la section 7).

- Congeler ces solutions dans des vials en verre vissés munis d'une garniture de téflon.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

Le traitement des échantillons est fonction de la nature de ceux-ci et des paramètres qui devront être analysés. Ainsi, afin d'optimiser le temps et le coût des analyses, un protocole analytique multiparamètre a été élaboré pour l'ensemble des matrices traitées. Le logigramme présenté ci-dessous résume l'ensemble de ce protocole multi-paramètre. L'analyste adoptera une séquence d'opération analytique en fonction de la nature de l'échantillon et des paramètres demandés.

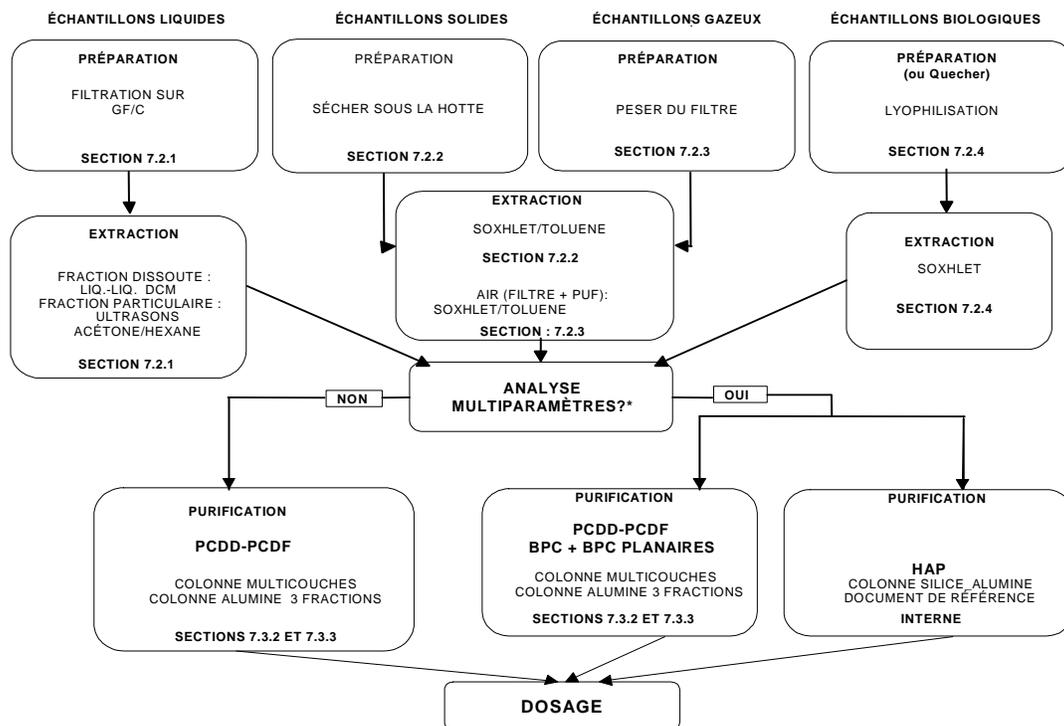


Figure 1 – Logigramme : analyse organique multi-paramètre

* Si l'analyse des HAP est requise, diviser l'extrait en deux. L'extrait peut être divisé en plus de deux fractions si d'autres paramètres sont à analyser.

7.1 PRÉPARATION SPÉCIALE DE LA VERRERIE

Toute la verrerie utilisée pour l'ensemble de ces procédures doit être préalablement décontaminée selon la procédure suivante :

- Après utilisation, rincer la vaisselle à l'acétone et laisser tremper dans la solution de DECON (2 - 4 %) ou l'équivalent pendant une nuit.
- Laver au lave-vaisselle.
- Juste avant de l'utiliser, la verrerie doit être rincée à l'hexane et au dichlorométhane.

NOTE – Pour éviter la contamination des blancs et des échantillons, la vaisselle utilisée à l'exception de celle pour l'analyse par grand volume, est traitée à l'acide sulfochromique au minimum pendant 2 heures avant d'être lavée au lave-vaisselle.

7.2 EXTRACTION

Pour des matrices aqueuses, le blanc sera constitué de 150 ml de dichlorométhane enrichi avec une solution d'étalons de recouvrement, et un filtre enrichi avec une solution d'étalons de recouvrement est également extrait. Pour des matrices solides, le blanc sera constitué uniquement des réactifs normalement utilisés dans cette série. Pour les échantillons d'air ambiant, le blanc sera constitué d'une mousse de polyuréthane et d'un filtre.

7.2.1 Extraction des liquides aqueux

1^{re} étape : Préparation de l'échantillon

- De façon générale, les échantillons aqueux (800 ml) sont prélevés en duplicata et transférés au laboratoire dans des bouteilles de 1 litre en verre ambré. Conserver le duplicata de l'échantillon pour une reprise d'analyse au besoin.
- Le volume nécessaire à la réalisation d'une analyse doit être mesuré à l'aide d'un cylindre gradué préalablement décontaminé, à moins que le volume de l'échantillon corresponde exactement au trait de jauge soit 800 ml. Avant de mesurer ce volume, agiter l'échantillon pendant 1 à 2 minutes. Noter le volume précis d'échantillon dans le cahier de laboratoire et retransférer l'échantillon dans sa bouteille originale ou dans une bouteille de 1 litre en verre ambré. Le volume d'eau peut aussi être mesuré seulement après l'extraction lors de la séparation de la phase organique.
- Acidifier l'échantillon à $\text{pH} \leq 2$ à l'aide de H_2SO_4 .
- Préparer la solution de fortification de l'échantillon en ajoutant, dans un tube jetable de 15 ml, 1 ml d'acétone et 100 (ou 200 μl si une division d'échantillon est prévue) des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF (12,5 $\text{pg}/\mu\text{l}$).

- À l'aide d'une pipette Pasteur, transférer la solution de fortification à l'échantillon et rincer le tube avec deux portions successives d'acétone d'environ 1 ml.
- Introduire un barreau magnétique décontaminé recouvert de téflon et débiter l'agitation. Laisser agiter pendant 30 minutes.

2^e étape : Filtration de l'échantillon et extraction du filtrat et du filtre

- Préparer un appareil à filtration avec un Büchner de 10 cm muni d'un filtre en fibre de verre dont la porosité est de 1,2 µm et d'un erlenmeyer à vide. Bien décontaminer la verrerie.
- Filtrer l'échantillon sous vide et récupérer le filtre ou les filtres dans une fiole à centrifugation et immerger le filtre (50 à 75 ml) avec une solution hexane-acétone 50 : 50 (V/V). Changer de filtre si la vitesse de filtration ralentit à cause de l'obturation des pores du filtre.

NOTE – Attendre que le filtre soit sec avant de le retirer du Büchner.

- Extraire les filtres au bain à ultrasons pendant 2 minutes.
- Répéter l'extraction deux autres fois avec une portion fraîche d'hexane-acétone 50 : 50 (V/V).
- Récupérer ces trois portions (extractions) dans un ballon de 500 ml et concentrer l'extrait à l'aide d'un évaporateur rotatif à la température ambiante jusqu'à un volume d'environ 3 ml.
- Récupérer le filtrat dans sa bouteille de verre ambré.
- Rincer le Büchner et l'erlenmeyer à vide avec environ 150 ml de dichlorométhane, et transférer ce dichlorométhane dans la bouteille de verre ambré.
- Placer la bouteille de verre ambré contenant le filtrat et le dichlorométhane sur une plaque agitatrice et laisser agiter au minimum 1 heure. Lors de l'agitation, s'assurer que le vortex est suffisamment fort pour bien mélanger ensemble le dichlorométhane et l'eau. Cette étape peut être omise si l'échantillon aqueux est exempt de particules.
- Placer ensuite cette bouteille sur un agitateur rotatif pour la nuit.

3^e étape : Séparation du filtrat et combinaison des phases particulières et dissoutes

- Placer un ballon de 500 ml sous une colonnette de sulfate de sodium. Rincer le ballon ainsi que le sulfate de sodium avec environ 30 ml de dichlorométhane.
- Transférer l'extrait de 3 ml de la phase particulière dans la colonnette de sulfate de sodium. Rincer le ballon avec 3 portions d'hexane et transférer le solvant de rinçage dans la colonnette.

- Transférer la phase dichlorométhane contenue dans la bouteille de verre ambré à l'aide d'une pipette jetable de 25 ml sur la colonnette de sulfate de sodium qui a servie à l'assèchement de la phase particulaire.

Note – La phase particulaire (extrait de 3 ml) ainsi que la phase dissoute sont asséchées dans la même colonnette de sulfate de sodium (si possible) et sont récupérées dans le même ballon de 500 ml.

- Ajouter 70 ml de dichlorométhane dans la bouteille de verre ambré, placer sur une plaque agitatrice pour environ 10 minutes et remettre à l'agitateur rotatif pour un minimum de 2 heures.
- Séparer de nouveau la phase organique comme il est mentionné plus haut et combiner ce deuxième extrait au premier après l'avoir asséché sur la colonnette de sulfate de sodium. Ajouter alors 20 ml d'hexane pour le transfert de solvant.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif (température ambiante).
- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

NOTE – Conserver cet extrait dans l'hexane pour les étapes de purification sur colonne (se reporter à la section 7.3).

7.2.2 Extraction des solides

1^{re} étape : Préparation de l'échantillon

- L'échantillon solide est déposé dans un vase de Pétri préalablement décontaminé (environ 30 - 40 grammes d'échantillon) et placé sous la hotte pour une période de 24 heures ou jusqu'à l'obtention d'un poids constant, soit une différence acceptable de 0,5 mg entre 2 pesées effectuées à environ 2 heures d'intervalle. Prendre note du poids de l'échantillon humide et sec (première et deuxième pesée) dans le cahier de laboratoire afin de pouvoir évaluer le pourcentage d'humidité de l'échantillon.
- Une fois sec, l'échantillon peut être broyé finement si de gros agrégats sont visibles.

2^e étape : Extraction des solides

- Les cartouches pour extracteur en cellulose (33 mm × 118 mm) sont traitées de la façon suivante avant usage : introduire dans le soxhlet la cartouche pour extracteur et un volume de 300 ml de toluène; laisser refluer pendant toute une nuit.
- Retirer la cartouche du soxhlet, la déposer dans un bécher et laisser sécher sous la hotte avant d'introduire l'échantillon à extraire. Rejeter le toluène ayant servi au prétraitement.
- Introduire entre environ 5 g du solide broyé dans la cartouche préalablement traité. Noter le poids sec extrait dans le cahier de laboratoire (le poids peut varier selon les besoins).
- Introduire la cartouche dans le soxhlet préalablement décontaminé à reflux au dichlorométhane.

- Ajouter directement sur le solide broyé 100 µl (ou 200 µl si une division d'échantillon est prévue) des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF (12,5 pg/µl).
- Verser environ 300 ml de toluène dans le soxhlet.
- Compléter le montage de l'appareil à reflux et extraire l'échantillon durant une nuit au rythme de 3 à 5 cycles/heure.
- Après la nuit, laisser refroidir et récupérer le maximum de solvant possible dans le ballon.
- Démontez l'appareil et siphonner le solvant qui reste dans le soxhlet.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif (environ 30 °C).

NOTE – Dans le cas où l'échantillon n'est pas mis sous évaporateur rotatif immédiatement, conserver l'échantillon au congélateur.

- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 à 3 ml.
- Changer de solvant en ajoutant environ 20 ml d'hexane et reprendre l'étape de concentration, jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

NOTE – L'échantillon est maintenant prêt pour la purification (se reporter à la section 7.3).

7.2.3 Extraction des échantillons d'air ambiant

1^{re} étape : Préparation de l'échantillon

- À la réception des échantillons, vérifier l'identification de chacune des composantes. Le filtre, comme les deux mousses de polyuréthane, devraient être reçus emballés dans des feuilles d'aluminium préalablement décontaminées.
- Ouvrir le papier aluminium contenant le filtre et laisser sécher celui-ci au dessiccateur durant un minimum de 6 heures avant de procéder à l'extraction. Une fois sec, si le poids des particules est demandé par le client, peser le filtre et noter ce poids sur l'enveloppe de réception du filtre afin d'évaluer le poids des particules.

2^e étape : Extraction du filtre et des mousses de polyuréthane

- Introduire les mousses de polyuréthane et le filtre dans le soxhlet préalablement décontaminé à reflux au dichlorométhane.
- Ajouter de façon uniforme directement sur le filtre 100 µl (ou 200 µl si une division d'échantillon est prévue) des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF (12,5 pg/µl).
- Verser environ 300 ml de toluène dans le soxhlet.
- Compléter le montage de l'appareil à reflux.

- Extraire l'échantillon pendant une nuit au rythme de 3 à 5 cycles/heure.
- Laisser refroidir et récupérer le maximum de solvant dans le ballon.
- Démonter l'appareil et siphonner le solvant qui reste dans le soxhlet.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif (environ 30 °C)

NOTE – Si l'échantillon n'est pas mis sous évaporateur rotatif immédiatement, conserver l'échantillon au congélateur.

- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 ml. Ajouter environ 20 ml d'hexane.
- Fixer le ballon à l'évaporateur.
- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

NOTE – L'échantillon est maintenant prêt pour la purification (se reporter à la section 7.3).

7.2.4 Extraction des échantillons biologiques et des tissus végétaux [selon la méthode soxhlet](#)

NOTE – Les tissus biologiques peuvent aussi être extraits selon la technique « Quechers » et purifiés par GPC.

1^{re} étape : Préparation de l'échantillon

- L'échantillon, préalablement homogénéisé, est déposé dans un plat de Pétri préalablement décontaminé (environ 10 - 15 grammes d'échantillon) et placé au lyophilisateur pour une période de 48 heures pour les tissus biologiques et de 60 heures pour les tissus végétaux. Prendre note du poids de l'échantillon humide dans le cahier de laboratoire.
- Pour les tissus biologiques, une fois secs, couper l'échantillon en morceaux à l'aide d'un scalpel décontaminé.

2^e étape : Extraction des tissus biologiques et des tissus végétaux

- Les cartouches pour extracteur en cellulose (33 mm × 118 mm) sont traitées de la façon suivante avant usage : introduire dans le soxhlet la cartouche pour extracteur et un volume de 300 ml de toluène; laisser refluer pendant toute une nuit.
- Retirer la cartouche pour extracteur, la déposer dans un bécher et laisser sécher sous la hotte avant d'introduire l'échantillon à extraire. Rejeter le toluène ayant servi au prétraitement.
- Introduire tout l'échantillon lyophilisé pour les tissus biologiques et entre 5 et 10 g pour les tissus végétaux dans la cartouche pour extracteur préalablement traité.

- Introduire la cartouche dans un soxhlet préalablement décontaminé à reflux au dichlorométhane.
- Ajouter directement sur l'échantillon lyophilisé 100 µl (ou 200 µl si une division d'échantillon est prévue) des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF (12,5 pg/µl).
- Verser environ 300 ml de toluène dans le soxhlet.
- Compléter le montage de l'appareil à reflux et éviter l'exposition aux rayons ultraviolets.
- Extraire l'échantillon durant une nuit au rythme de 3 à 5 cycles/heure.
- Laisser refroidir et récupérer le maximum de solvant possible dans le ballon.
- Démontez l'appareil et siphonner le reste de solvant de l'extracteur.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif (environ 30 °C).

NOTE – Si l'échantillon n'est pas mis sous évaporateur rotatif immédiatement, conserver l'échantillon au congélateur.

- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 - 3 ml.
- Changer de solvant en ajoutant environ 20 ml d'hexane et reprendre l'étape de concentration, jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 à 3 ml.

7.3 PURIFICATION

7.3.1 Purification par traitement à l'acide

Certains échantillons, tels que les tissus biologiques, les végétaux et certains sols fortement organiques, nécessitent un traitement à l'acide. Le blanc et le matériel de référence doivent suivre le même traitement.

- Transférer l'extrait à être traité à l'acide dans un tube à centrifugation de 25 ml préalablement décontaminé (jaugé à 6 ml) et rincer le ballon avec trois portions successives d'environ 2 ml d'hexane.
- Ajuster à 6 ml avec de l'hexane.
- Ajouter 15 ml d'acide sulfurique concentré.
- Brasser sur un agitateur culbuteur « de type Réax » durant une nuit.
- Centrifuger pendant environ 10 minutes.
- Extraire la partie organique (phase supérieure) et transférer dans un tube à centrifuger décontaminé et jaugé à 1 ml.

- Évaporer sous jet d'azote le tube contenant la partie organique jusqu'à un volume de 1 ml.
- L'échantillon est maintenant prêt pour la purification sur colonne silice multicouche.

7.3.2 Purification sur colonne silice multicouche

Préparation de la colonne

- Utiliser une colonne de 20 mm Di × 230 mm préalablement décontaminée.
- Ajouter comme indiqué dans la figure 2 :
 - un tampon de laine de verre traitée
 - 0,75 g de silice imprégnée de AgNO_3 10 %
 - 0,5 g de silice purifiée
 - 1,0 g de silice imprégnée de NaOH 1,0 M 33 %
 - 0,5 g de silice purifiée
 - 4,0 g de silice imprégnée de H_2SO_4 44 %
 - 2,0 g de silice purifiée
 - 4,0 g ou 1 cm de Na_2SO_4

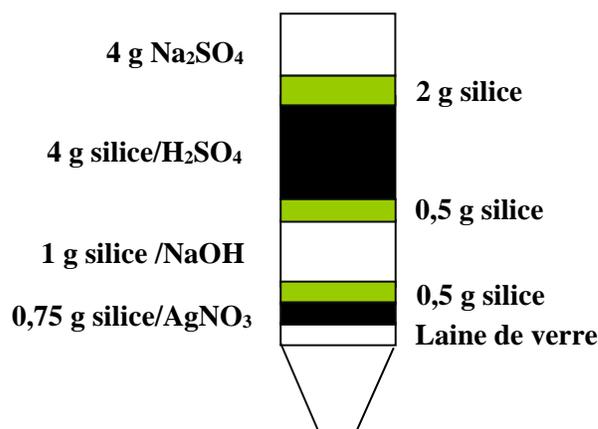


Figure 2 - *Colonne multicouche*

- Frapper le long de la paroi de la colonne entre chaque addition afin de tasser et d'obtenir des couches planes.
- Pour chacune des colonnes, préparer 100 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane).
- Laver cette colonne avec 35 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane).
- Placer un ballon à évaporation de 125 ml sous la colonne et transférer l'extrait avec une pipette Pasteur sur la colonne. Rincer le ballon contenant l'extrait concentré avec trois portions successives de 5 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane).

- Éluer la colonne avec 50 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane). Le volume total d'élution équivaut à 65 ml.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif. Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

NOTE – Réserver l'extrait pour la purification subséquente.

7.3.3 Purification sur colonne d'alumine 3 fractions

Préparation de la colonne

Dans une colonne décontaminée (Di 6 -7 mm), ajouter dans l'ordre :

- un peu de laine de verre purifiée
- 2 g d'alumine gardée au dessiccateur
- 0,5 cm de Na₂SO₄
- Décontaminer un tube de 15 ml et deux ballons de 125 ml pour chaque extrait à purifier.
- Jauger le tube à 500 µl précisément.

Purification sur la colonne

- Si nécessaire, concentrer sous azote les tubes d'extrait à 1 ml avant la purification sur colonne.
- Pour chacune des colonnes, préparer : 19 ml de dichlorométhane/hexane (1 % de dichlorométhane); 20 ml de dichlorométhane/hexane (5 % de dichlorométhane) et 25 ml de dichlorométhane/hexane (50 % de dichlorométhane).
- Rincer la colonne avec 8 ml de dichlorométhane/hexane 1 % juste avant d'ajouter l'extrait.
- Ajouter l'extrait et rincer le tube trois fois à partir du 11 ml de dichlorométhane 1% utilisé pour la F1.
- Récupérer les fractions d'éluat comme suit :
 - F1 : 11 ml de dichlorométhane/hexane 1 % + 1 ml d'échantillon (tube de 15 ml);
 - F2 : 20 ml de dichlorométhane/hexane 5 % (ballon de 125 ml);
 - F3 : 25 ml de dichlorométhane/hexane 50 % (ballon de 125 ml).
- La fraction F1 contient la majorité des congénères de BPC. La fraction F2 contient les congénères de BPC planaires. La **fraction F3** contient l'ensemble des congénères de dioxines et furanes chlorés. Cette fraction F3 est alors concentrée à l'évaporateur sous vide jusqu'à environ 1 - 2 ml. Ensuite, elle est transférée dans un tube de 15 ml et concentrées par évaporation sous jet d'azote jusqu'à environ 50 µl.

- Si l'analyse des BPC planaires et coplanaires est requise, la fraction F-1 est modifiée de la façon suivante : le premier 8 ml est récupéré dans le tube de 15 ml et le 3 ml suivant est récupéré dans le ballon avec la fraction F-2

7.3.4 Purification sur colonne d'alumine 3 fractions grand format

NOTE – Certains extraits nécessitent une purification sur une colonne d'alumine de grand format. Cette étape supplémentaire peut être effectuée en remplacement de la purification 3 fractions, ou encore par la suite si la F3 n'est pas assez purifiée.

Préparation de la colonne

Dans une colonne de 2,5 cm Di × 30 cm préalablement décontaminée, ajouter dans l'ordre :

- un peu de laine de verre purifiée
- 40 ml de dichlorométhane/hexane (1% de dichlorométhane)
- 25 g d'alumine gardée au dessiccateur. Taper légèrement la colonne afin d'obtenir une surface plane et un volume uniforme de l'adsorbant. Laisser ensuite le dichlorométhane/hexane s'écouler jusqu'à l'égalité de l'alumine.
- Décontaminer un tube de 15 ml et un ballon de 500 ml pour chaque extrait à purifier.

Purification sur la colonne

- Si nécessaire, concentrer sous azote les tubes d'extrait à 1 ml avant la purification sur colonne.
- Pour chacune des colonnes, préparer : 110 ml de dichlorométhane/hexane (1 % de dichlorométhane); 200 ml de dichlorométhane/hexane (5 % de dichlorométhane) et 250 ml de dichlorométhane/hexane (50 % de dichlorométhane).
- Ajouter l'extrait et rincer le tube trois fois à partir du 110 ml de dichlorométhane 1 % utilisé pour la F1.
- Éluer comme suit :
 - F1 : 110 ml de dichlorométhane/hexane 1 % + 1 ml d'échantillon (au rebut)
 - F2 : 200 ml de dichlorométhane/hexane 5 % (au rebut)
 - F3 : 250 ml de dichlorométhane/hexane 50 % (ballon de 500 ml).
- La fraction F3 contient l'ensemble des congénères de dioxines et furanes chlorés. Cette fraction F3 est alors concentrée à l'évaporateur sous vide jusqu'à environ 1 - 2 ml. Ensuite, elle est transférée dans un tube de 15 ml et concentrée par évaporation sous jet d'azote jusqu'à environ 50 µl. Combiner les fractions F1 et F2 et conserver au cas où la purification devrait être reprise.

7.3.5 Mise en vial

- La fraction F3 contenant les PCDD-PCDF est transférée dans un microtube de verre, suivie de deux portions de rinçage à l'hexane, et évaporée à sec. On ajoutera immédiatement 25 µl de la solution étalon volumétrique pour le dosage des PCDD-PCDF (50 pg/µl dans l'isooctane).

NOTE – Conserver les vials au congélateur jusqu'à l'étape du dosage (se reporter à la section 7.4).

7.4 DOSAGE DES DIBENZO-P-DIOXINES ET DIBENZOFURANES POLYCHLORÉS

Analyser les solutions étalons et les échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse opérant à une résolution statique d'au moins 10 000, en mode d'ions sélectifs, en mesurant la largeur du pic du PFK à la masse 331 (ou toute autre masse appropriée) à 5 % de sa hauteur.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

- INJECTEUR :** on column
Température initiale : 100 °C pendant 0 min
Programmation : 60 °C/min jusqu'à 315 °C et maintenir 20 min
Volume d'injection : 1 µl
- COLONNE :** DB-5 de 60 m × 0,25 mm Di, avec une phase stationnaire de 0,25 µm d'épaisseur
Température initiale : 100 °C pendant 1,0 min
Rampe n° 1 : 40 °C/min
Température : 200 °C pendant 0,0 min
Rampe n° 2 : 3 °C/min
Température : 235 °C pendant 10 min
Rampe n° 3 : 8 °C/min
Température : 315°C pendant 9 min
- COLONNE :** RTX-Dioxin de 60 m × 0,25 mm Di, avec une phase stationnaire de 0,15 µm d'épaisseur, ou équivalent pour confirmer la concentration en 2,3,7,8-TCDF.
Température initiale : 100 °C pendant 0,0 min
Rampe n° 1 : 40 °C/min
Température : 200 °C pendant 0,0 min
Rampe n° 2 : 3 °C/min
Température : 235 °C pendant 10 min
Rampe n° 3 : 8 °C/min
Température : 315°C pendant 9 min
- GAZ VECTEUR :** Hélium avec un débit constant de 1 ml/min

Les conditions du spectromètre de masse sont les suivantes :

Mode d'ionisation : production d'ions radicalaires
Temps de balayage : 1 s ou moins
Temps de séjour : 50 ms/ion pour les PCDF, les PCDD et
50 ms/ion pour les PCDE
Énergie d'ionisation : environ 35 eV (peut être optimisé au besoin)

La résolution de l'appareil doit être vérifiée avant toute série d'analyse. Des copies papier de la forme et de la largeur des pics doivent être disponibles.

L'analyse des PCDD et PCDF se fait en mode de balayage d'ions sélectifs en séparant les congénères en cinq groupes. L'aimant de l'appareil doit se situer à une masse légèrement plus basse que le premier ion à doser, puis le voltage d'accélération doit être calibré de façon à enregistrer tous les ions de ce groupe qui se trouvent dans le [tableau 4](#).

Au début, ou lors de tout changement aux conditions chromatographiques, un mélange contenant le premier et le dernier isomère de chaque groupe à éluer du système chromatographique doit être injecté de façon à définir les domaines d'acquisition des cinq groupes (voir le [tableau 4](#)). Un mélange permettant de vérifier les performances de la colonne chromatographique doit également être injecté. Ce mélange contient la 2,3,7,8-T4CDD et ses plus proches voisins en concentration égale. Sur une colonne DB5 de 60 mètres, la hauteur de la vallée entre la 2,3,7,8-T4CDD et son isomère voisin ne doit pas excéder 25 % de la hauteur de la 2,3,7,8-T4CDD.

La colonne DB5 de 60 mètres ne permet pas de distinguer la 2,3,7,8-T4CDF de ses isomères voisins (1,2,4,9-, 2,3,4,8- et 2,3,4,6-T4CDF). Si la concentration de 2,3,7,8-T4CDF peut être égale ou supérieure au niveau admissible, alors il faudra avoir recours à une colonne [de confirmation](#).

L'intensité de chaque masse d'ancrage doit être enregistrée et ne doit pas avoir de variations soudaines importantes à l'intérieur de sa propre fenêtre. Plusieurs variations soudaines peuvent être indicatrices de la présence d'interférents, ce qui peut réduire substantiellement la sensibilité de l'instrument. La réinjection de cet échantillon à cette étape ne résoudra pas le problème; la seule option viable est de purifier davantage l'extrait, jusqu'à ce que l'intensité de la masse d'ancrage demeure à l'intérieur des limites acceptables. Ces enregistrements doivent être conservés et disponibles pour consultation ultérieure.

Tableau 3 : Ordre d'élution des constituants d'un mélange de PCDD et de PCDF selon cette procédure.

| Dioxine furane | 1 ^{er} isomère à éluer | Dernier isomère à éluer | Temps de rétention approximatif (min) |
|--------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| TCDD | 1,3,6,8- | 1,2,8,9- | 25,0 - 29,7 |
| TCDF | 1,3,6,8- | 1,2,8,9- | 23,4 - 29,7 |
| P ₅ CDD | 1,2,4,6,8/1,2,4,7,9- | 1,2,3,8,9- | 31,5 - 34,0 |
| P ₅ CDF | 1,3,4,6,8- | 1,2,3,8,9- | 30,0 - 34,2 |
| H ₆ CDD | 1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9- | 1,2,3,4,6,7- | 35,6 - 37,3 |
| H ₆ CDF | 1,2,3,4,6,8- | 1,2,3,4,8,9- | 35,1 - 37,8 |
| H ₇ CDD | 1,2,3,4,6,7,8- | 1,2,3,4,6,7,9- | 39,5 - 40,7 |
| H ₇ CDF | 1,2,3,4,6,7,8- | 1,2,3,4,7,8,9- | 39,5 - 41,3 |
| OCDD | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 47,0 |
| OCDF | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 47,3 |

Tableau 4 : Masses ioniques pour l'analyse des PCDD et des PCDF

| Composé | Ion de quantification | | Rapport isotopique | Limites de contrôle acceptables |
|---|-----------------------|----------|--------------------|---------------------------------|
| | m1 | m2 | | |
| Groupe 1 | | | | |
| T ₄ CDF | 303,9016 | 305,8987 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| ¹³ C ₁₂ -T ₄ CDF | 315,9419 | 317,9389 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| T ₄ CDD | 319,8965 | 321,8936 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| ¹³ C ₁₂ -T ₄ CDD | 331,9368 | 333,9339 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| H ₆ CDE* | 375,8364 | | M+2 | |
| PFK | 316,9824 | | Ancrage | |
| Groupe 2 | | | | |
| P ₅ CDF | 339,8597 | 341,8567 | M+2/M+4 | 1,32 - 1,78 |
| ¹³ C ₁₂ -P ₅ CDF | 351,9000 | 353,8970 | M+2/M+4 | 1,32 - 1,78 |
| P ₅ CDD | 353,8576 | 355,8546 | M/M+2 | 0,53 - 0,71 |
| ¹³ C ₁₂ -P ₅ CDD | 367,8949 | 369,8919 | M+2/M+4 | 1,32 - 1,78 |
| H ₇ CDE* | 409,7974 | | M+2 | |
| PFK | 366,9792 | | Ancrage | |
| Groupe 3 | | | | |
| H ₆ CDF | 373,8208 | 375,8178 | M+2/M+4 | 1,05 - 1,43 |
| ¹³ C ₁₂ -H ₆ CDF | 383,8639 | 385,8610 | M/M+2 | 0,43 - 0,59 |
| H ₆ CDD | 389,8157 | 391,8127 | M+2/M+4 | 1,05 - 1,43 |
| ¹³ C ₁₂ -H ₆ CDD | 401,8559 | 403,8529 | M+2/M+4 | 1,05 - 1,43 |
| O ₈ CDE* | 445,7555 | | M+4 | |
| PFK | 380,9760 | | Ancrage | |
| Groupe 4 | | | | |
| H ₇ CDF | 407,7818 | 409,7789 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| ¹³ C ₁₂ -H ₇ CDF | 419,8220 | 421,8191 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| H ₇ CDD | 423,7766 | 425,7737 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| ¹³ C ₁₂ -H ₇ CDD | 435,8169 | 437,8140 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| N ₉ CDE* | 479,7165 | | M+4 | |
| PFK | 430,9728 | | Ancrage | |
| Groupe 5 | | | | |
| OCDF | 441,7428 | 443,7398 | M+2/M+4 | 0,76 - 1,02 |
| OCDD | 457,7378 | 459,7348 | M+2/M+4 | 0,76 - 1,02 |
| ¹³ C ₁₂ -OCDD | 469,7780 | 471,7750 | M+2/M+4 | 0,76 - 1,02 |
| D ₁₀ CDE* | 513,6775 | | M+4 | |
| PFK | 454,9728 | | Ancrage | |

* Le signal de cet ion doit être absent, ou jugé négligeable, lors de la détermination des PCDF, car le rapport isotopique est identique à celui du furane.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données.

8.1 CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES SUBSTANCES RECHERCHÉES

Les constituants sont reconnus comme des PCDD et des PCDF si les résultats de la GC-MS satisfont aux critères suivants :

1. Le signal obtenu pour chacun des deux ions choisis, ou la somme des deux ions de chacun des composés, doit être au moins trois fois plus élevé que le bruit de fond (rapport signal/bruit > 3).
2. Le rapport isotopique des ions choisis ne doit pas s'écarter de plus de 15 % du rapport obtenu pour le composé correspondant dans la solution étalon ou le rapport isotopique calculé théoriquement.
3. Le temps de rétention pour les deux ions de quantification correspond à 3 secondes près.
4. La réponse pour l'ion PCDE doit être absente ou faible par rapport aux pics des analytes pour la détermination des PCDF (voir le [tableau 4](#)).
5. Le temps de rétention des PCDD et PCDF nature coïncide à 2 secondes près avec le temps de rétention du même isomère marqué (normalement, le temps de rétention de l'isomère marqué est inférieur de 1 à 2 secondes à celui de la molécule non marquée).

8.2 MÉTHODE DE QUANTIFICATION AVEC UNE SOLUTION ÉTALON VOLUMÉTRIQUE

Cette méthode (aussi appelée méthode de normalisation interne) est basée sur la linéarité des mesures du spectromètre de masse dans les intervalles séparant une série de quatre points ou plus sur une courbe d'étalonnage. La méthode de la solution étalon volumétrique est facilement intégrée à l'expression automatisée des résultats d'analyse.

Dans ce cas, les coefficients de réponse obtenus par le dosage des inconnus non marqués sont corrélés aux coefficients de réponse obtenus pour le dosage des ajouts marqués (utilisés comme étalons analogues) qui leur correspondent. Ces coefficients de réponse relatifs (RRF) restent constants pour tout l'intervalle de linéarité du spectromètre de masse. En utilisant conjointement ces coefficients de réponse relatifs et les résultats des étalons de recouvrement, mesurés dans l'échantillon lors de l'analyse, il est possible de calculer directement les concentrations de PCDD et de PCDF sans avoir, au préalable, calculé le pourcentage de recouvrement de ces étalons ajoutés à l'échantillon. Ce pourcentage de recouvrement doit néanmoins être calculé séparément et communiqué, car il donne une indication de la qualité des résultats publiés.

Les résultats de la courbe d'étalonnage qui servent à établir les coefficients de réponse relatifs doivent être d'une qualité suffisante et définissable. L'écart type relatif (RSD) des coefficients relatifs moyens établis pour les quatre ou cinq points de la courbe d'étalonnage doit être inférieur à $\pm 20\%$. Cette dernière valeur correspond effectivement à un critère de linéarité. Pour des cas exceptionnels mais explicables, il est possible d'enlever un point d'étalonnage pour un analyte particulier si au moins trois points de courbe de bonne qualité existent toujours pour cet analyte.

Les coefficients de réponse relatifs pour les étalons nature (RRF_{nat}) et les étalons de recouvrement (RRF_{surr}) se calculent à l'aide des équations suivantes:

$$RRF_{nat} = \frac{A_{nat.} \times C_{surr.}}{A_{surr.} \times C_{nat.}} \quad \text{et} \quad RRF_{surr} = \frac{A_{surr.} \times C_{istd.}}{A_{istd.} \times C_{surr.}}$$

où

RRF_{nat} : coefficient de réponse relatif (étalon nature sur étalon de recouvrement);

RRF_{surr} : coefficient de réponse relatif (étalon de recouvrement sur étalon volumétrique);

A_{nat.} : aire(s) du ou des pic(s) produit(s) par le ou les ion(s) de quantification de l'étalon nature;

A_{surr.} : aire(s) du ou des pic(s) produit(s) par le ou les ion(s) de quantification de l'étalon de recouvrement approprié;

A_{istd.} : aire(s) du ou des pic(s) produit(s) par le ou les ion(s) de quantification (étalon volumétrique);

C_{nat.} : concentration de l'étalon nature (pg/μl);

C_{surr.} : concentration de l'étalon de recouvrement (pg/μl);

C_{istd.} : concentration de la solution étalon volumétrique (pg/μl).

Au moyen des coefficients de réponse relatifs (RRFs), il est possible de calculer, à l'aide des équations qui suivent, les teneurs en PCDD et en PCDF dans les échantillons et le taux de recouvrement des étalons marqués ajoutés.

$$C(X) = \frac{A_x \times Q_{surr.}}{A_{surr.} \times RRF_{nat.} \times V} \quad \text{et} \quad \% R(X) = \frac{A_{surr.} \times Q_{istd.} \times 100}{A_{istd.} \times Q_{surr.} \times RRF_{surr.}}$$

où

RRF_{nat} : coefficient de réponse relatif (étalon nature sur étalon de recouvrement);

RRF_{surr} : coefficient de réponse relatif (étalon de recouvrement sur étalon volumétrique);

- C(X) : concentration du groupe d'homologue X ou du congénère spécifique, corrigé en fonction du taux de recouvrement de l'étalon de recouvrement correspondant, en pg/l (ou gramme pour échantillon solide) d'échantillon; (x = 1 isomère pour l'analyse par congénères spécifiques);
- A_x : la sommation des aires des K pics produits pour l'ion de quantification pour les n isomères du groupe homologue X (n = 1 pour l'analyse de congénère spécifique);
- Q_{surr.} : quantité, en pg, de l'étalon de recouvrement X ajouté à l'échantillon;
- A_{surr.} : aire(s) du ou des pic(s) produit(s) par l'ion de quantification de l'étalon de recouvrement mesuré dans l'échantillon;
- V : volume de l'échantillon en litre ou poids en gramme pour échantillon solide;
- % R(X) : taux de recouvrement de l'étalon de recouvrement X;
- Q_{istd.} : quantité, en pg, de l'étalon volumétrique ajouté à l'extrait d'échantillon;
- A_{istd.} : aire du ou des pic(s) produit(s) par les ions de l'étalon volumétrique présent dans l'extrait.

Pour un analyte faisant partie de la classe des groupes homologues et n'ayant pas de RRF spécifique, le RRF utilisé est le facteur de réponse relatif moyen des congénères ayant le même nombre d'atomes de chlore. La somme des concentrations des congénères spécifiques pour ce groupe donne la concentration totale pour ce groupe homologue.

Calcul sous forme d'équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD

La toxicité des mélanges de dioxines et furanes peut être évaluée par l'application d'un système que l'on appelle « facteur d'équivalence de toxicité ». Un facteur d'équivalence de toxicité est attribué à chacun des congénères substitués aux positions 2,3,7 et 8. Pour obtenir la concentration totale en équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD, il suffit de multiplier la concentration obtenue pour chacun de ces congénères par le facteur qui lui est assigné (voir [en exemple](#) le tableau ci-dessous) et de faire la sommation des 17 résultats. Cette sommation représente donc une concentration exprimée sous la forme d'équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD. [Il importe de vérifier quel facteur s'applique à tout projet.](#)

Tableau 5 : Quelques uns des facteurs internationaux d'équivalence de toxicité

| Composé | Facteur d'équivalence OTAN 1988 | Facteur d'équivalence Van den Berg 1998 |
|----------------------------------|---------------------------------|---|
| 2,3,7,8-T ₄ CDD | 1,0 | 1,0 |
| 1,2,3,7,8-P ₅ CDD | 0,5 | 1,0 |
| 1,2,3,4,7,8-H ₆ CDD | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDD | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDD | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDD | 0,01 | 0,01 |
| OCDD | 0,001 | 0,0001 |
| 2,3,7,8-T ₄ CDF | 0,1 | 0,1 |
| 2,3,4,7,8-P ₅ CDF | 0,5 | 0,5 |
| 1,2,3,7,8-P ₅ CDF | 0,05 | 0,05 |

| Composé | Facteur d'équivalence OTAN 1988 | Facteur d'équivalence Van den Berg 1998 |
|----------------------------------|---------------------------------|---|
| 1,2,3,4,7,8-H ₆ CDF | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,7,8,9-H ₆ CDF | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,6,7,8-H ₆ CDF | 0,1 | 0,1 |
| 2,3,4,6,7,8-H ₆ CDF | 0,1 | 0,1 |
| 1,2,3,4,6,7,8-H ₇ CDF | 0,01 | 0,01 |
| 1,2,3,4,7,8,9-H ₇ CDF | 0,01 | 0,01 |
| OCDF | 0,001 | 0,0001 |

8.3 DÉTERMINATION DES LIMITES DE DÉTECTION

Pour le dosage des PCDD et des PCDF, le seuil de détection se définit comme la concentration minimale d'une substance qui produira un pic bien défini correspondant au rapport isotopique acceptable et dont le rapport signal/bruit ne sera pas inférieur à 3.

Les variables comme la matrice de l'échantillon, la quantité d'échantillon utilisée, le volume de l'extrait final, le volume d'injection, le taux de recouvrement des étalons marqués, la performance de la colonne de chromatographie, les paramètres utilisés, le bruit électronique ainsi que la sensibilité de l'appareil peuvent tous influencer directement le seuil de détection de la méthode.

Le seuil de détection doit être corrigé en fonction du taux de recouvrement des étalons marqués ajoutés et peut se calculer comme suit :

$$LDM = \frac{3 \times N \times A / H \times Q_{surr.}}{A_{surr.} \times RRF_n \times V}$$

où

- N : bruit de fond exprimé en hauteur de pic;
- A/H : rapport entre la surface et la hauteur du pic produit par l'ion de quantification de l'étalon marqué;
- Q_{surr.} : quantité, en pg, de l'étalon de recouvrement ajouté à l'échantillon;
- A_{surr.} : aire du pic produit par l'ion de quantification de l'étalon de recouvrement;
- RRF_n : coefficient de réponse relatif (étalon nature sur étalon de recouvrement)
- V : volume de l'échantillon en litre ou poids en gramme pour échantillon solide.

Lorsqu'il y a lieu, le bruit pour chaque groupe d'isomères doit être déterminé à partir des chromatogrammes réels de l'échantillon. Cependant, lorsque la trace d'un ion de quantification renferme un large pic qui empêche l'observation du bruit, le bruit mesuré pour la trace du même ion, provenant de la solution témoin analysée le même jour, peut être utilisé à titre de valeur par défaut.

La sensibilité minimale acceptable pour l'instrument, basée sur un rapport signal/bruit ≥ 3, doit être supérieure à 0,25 pg pour les TCDD et 1,0 pg pour l'OCDD. Pour chaque tranche de 8 à 12 heures où des échantillons sont analysés, un mélange CS3 doit être injecté afin de vérifier la courbe de calibration, ou un mélange CS1 afin de calculer la limite de détection.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

[Tableau 6](#) : Critères d'acceptabilité

| | |
|---|--|
| Blanc de méthode | \leq LQM, sinon il est soustrait |
| Courbe d'étalonnage | L'écart type relatif (RSD) doit être \leq à 20 % |
| Étalons de vérification | ± 20 %, sauf CS1 ± 25 % pour 80 % des composés |
| Matériaux de référence (MR) | Chartes de contrôle ($\pm 3 \sigma$) |
| Duplicata | ± 30 % si les résultats $\geq 10 \times$ LQM |
| Étalons de recouvrement (<i>surrogates</i>) | 40 - 130 % |

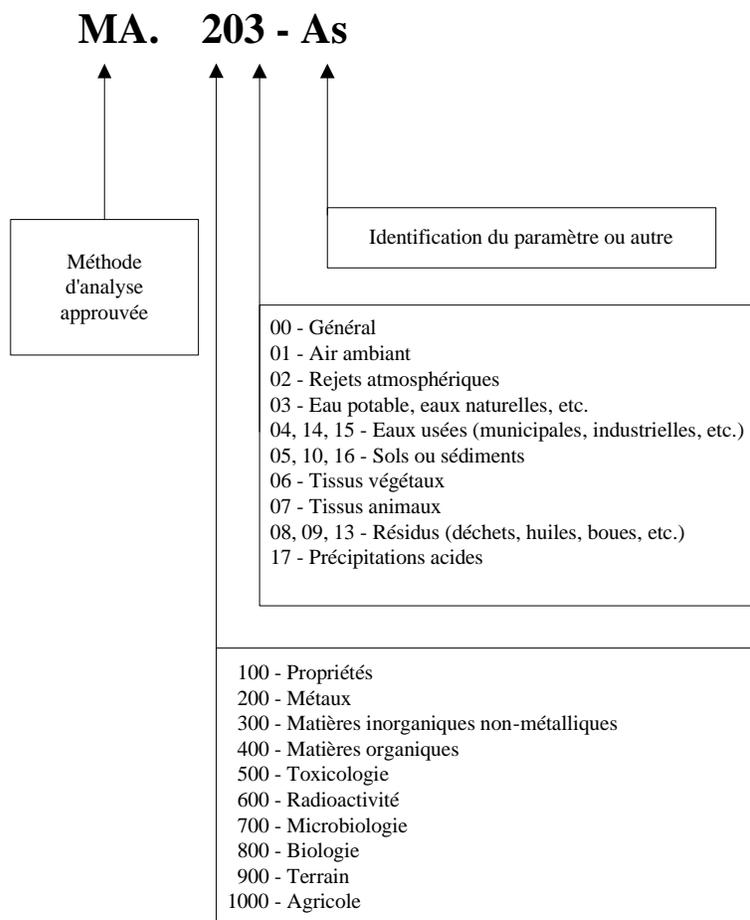
Méthode d'analyse



MA. 400 – D.F. 1.1

Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé 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).

Ce document doit être cité de la façon suivante :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse, MA. 400 – D.F. 1.1, rév. 3, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2018, 28 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, 2018

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|---|-----------|
| INTRODUCTION | 4 |
| 1. DOMAINE D'APPLICATION | 4 |
| 2. PRINCIPE ET THÉORIE | <u>4</u> |
| 3. INTERFÉRENCES | 5 |
| 4. CONSERVATION | 6 |
| 5. APPAREILLAGE | 6 |
| 6. RÉACTIFS ET ÉTALONS | <u>6</u> |
| 7. PROTOCOLE D'ANALYSE | <u>10</u> |
| 7.1 Préparation spéciale de la verrerie | <u>10</u> |
| 7.2 Extraction | <u>11</u> |
| 7.3 Purification | 17 |
| 7.4 Dosage des dibenzo-p-dioxines et dibenzofuranes polychlorés | 21 |
| 8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS | 24 |
| 8.1 Critères d'identification des substances recherchées | 24 |
| 8.2 Méthode de quantification avec une solution étalon volumétrique | <u>25</u> |
| 8.3 Détermination des limites de détection | 27 |
| 9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ | <u>27</u> |

INTRODUCTION

Les polychlorodibenzo-p-dioxines et polychlorodibenzofuranes (PCDD-PCDF) sont deux groupes de composés aromatiques chlorés planaires possédant des propriétés physico-chimiques semblables et agissant par conséquent sur les systèmes biologiques de façon très similaire. Il existe 75 congénères de PCDD et 135 congénères de PCDF. Les congénères substitués aux quatre positions latérales 2,3,7 et 8 sont les congénères les plus toxiques et la 2,3,7,8-TCDD est reconnue comme la plus toxique d'entre eux. Ces composés sont produits de façon accidentelle soit lors de synthèse industrielle de composés organiques en présence de chlore, ou simplement lors de la combustion de composés organiques chlorés. Parmi les principales sources connues d'émissions de dioxines et furanes, on compte les usines de pâtes et papiers utilisant le traitement de blanchiment de la pâte au chlore, les incinérateurs municipaux et biomédicaux, les fonderies, les usines de synthèse de composés chlorés (pesticides, PCP, etc.) et les usines de traitement du bois au pentachlorophénol. Un récent rapport de l'EPA identifie les rejets à l'atmosphère des incinérateurs municipaux et médicaux comme les principales sources d'émission de dioxines et furanes aux [Etats-Unis](#).

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode d'analyse est utilisée pour mesurer la concentration des dioxines et furanes chlorés possédant de 4 à 8 atomes de chlore. Cette méthode est applicable aux eaux usées, aux eaux de surface, à l'eau potable, aux effluents industriels, aux déchets liquides aqueux, aux sols, aux sédiments, aux déchets solides, à l'air ambiant, [aux rejets à l'atmosphère](#), aux tissus biologiques et aux végétaux. Le domaine d'étalonnage des congénères par GC/MS est de 0,25 à 25 pg/µl.

Lors des analyses des dioxines et furanes par haute résolution, la limite de détection de la méthode doit être évaluée pour chacun des congénères ciblés, et ce, pour chaque échantillon. L'évaluation de la limite de détection s'effectue selon la procédure décrite à la section 8.3.

De façon générale, les limites de détection varient de 0,5 à 2 pg/l en fonction des congénères et du niveau de concentration des coextractants pour les échantillons aqueux, entre 0,5 et 4,0 pg/g en fonction des congénères pour les échantillons solides (sols, boues, sédiments) et les tissus biologiques. Pour les échantillons d'air ambiant, ces limites varient entre 5 fg/m³ et 40 fg/m³ en fonction des congénères pour des volumes d'air de l'ordre de 1500 m³. La présence d'interférences peut faire augmenter ces limites.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Chaque échantillon est fortifié avec une solution de PCDD et de PCDF marquée au carbone 13 (¹³C) (étalon de recouvrement) avant le début des manipulations. Les échantillons aqueux sont extraits sous forme liquide-liquide avec le dichlorométhane. Les sédiments, sols et déchets solides sont séchés sous la hotte puis extraits au soxhlet avec le toluène comme solvant. Les échantillons d'air ambiant sont constitués de deux mousses de polyuréthane (PUF) et d'un filtre en fibre de verre recouvert de téflon; ce système permet ainsi de capter les contaminants associés aux particules sur le filtre et les contaminants à l'état gazeux sont adsorbés sur les

mousses. Les filtres et les mousses sont extraits ensemble au toluène. Les tissus biologiques sont extraits par soxhlet ou par « Quechers » et purifiés par chromatographie par perméation de gel (GPC).

Les extraits sont ensuite purifiés sur une colonne multicouche et une colonne d'alumine (dans le cas de certaines matrices, un traitement préliminaire à l'acide sulfurique peut être nécessaire). Ces colonnes enlèvent, par réaction et adsorption sélective, la plupart des composés organiques coextraits avec les dioxines et furanes. L'extrait résultant est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif et sous un jet d'azote jusqu'à ce qu'il soit sec.

L'extrait est alors dissous avec une solution étalon pour injection (étalon volumétrique) et injecté dans un système de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse haute résolution. Les concentrations trouvées sont corrigées pour la récupération des étalons de recouvrement ajoutés au début des manipulations.

Un train d'échantillonnage de rejets à l'atmosphère est constitué d'une buse et sonde, d'un filtre, d'une résine et d'un barboteur. Les composantes sont extraites séparément selon la matrice et combinées avant le dosage.

3. 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 doivent être régulièrement vérifiés par l'analyse de blanc de procédure. D'autres composés organiques coextraits peuvent interférer lors du dosage des dioxines et des furanes. La procédure de purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer. Cependant, il existe une possibilité d'interférence au niveau de la limite de détection en dépit de la procédure de purification utilisée lorsqu'il demeure une trop grande quantité de coextractants ou certains composés comme les polychloro-diphényles éthers qui génèrent les mêmes ions que les furanes par isomérisation à l'intérieur de la source d'ionisation. Dans de rares cas, lorsque la concentration en dioxines ou en furanes est extrêmement élevée, il peut y avoir saturation du détecteur, ce qui peut nuire à la détermination de la concentration des composés marqués.

4. CONSERVATION

Les renseignements sur la conservation des échantillons sont présentés dans les cahiers du *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales*.

Les données ci-après sont présentées à titre de renseignement seulement.

Tableau 1 : Conservation des échantillons

| Échantillon | Volume ou poids échantillonné | Volume ou poids analysé | Conservation | Délai de conservation |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------|
| <u>Aqueux</u> | | | | |
| eau usée | 800 ml | 800 ml | Environ 4 °C | 28 jours |
| eau souterraine | 800 ml | 800 ml | Environ 4 °C | 14 jours |
| résidu liquide | 800 ml | 10 - 800 ml | Environ 4 °C | 6 mois |
| <u>Solide</u> | | | | |
| sol, sédiment, résidu solide | 100 – 500 g | 1 – 20 g sec | Congélateur Environ 4 °C | Indéfiniment 6 mois |
| <u>Tissu biologique</u> | 20 - 50 g | 10 - 20 g humide | Congélateur | Indéfiniment |
| <u>Tissu végétal</u> | 20 - 50 g | 5 - 10 g sec | Congélateur | Indéfiniment |
| <u>Air ambiant</u> | 200 - 2 000 m ³ | entier | Congélateur | Indéfiniment |

5. APPAREILLAGE

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse haute résolution, (HRMS)
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire d'une longueur de 60 m × 0,25 mm Di, de type DB-5, dont la phase est d'une épaisseur de 0,25 µm
- 5.3. Colonne chromatographique capillaire de type RTX-Dioxin₂ d'une longueur de 60 m
- 5.4. Colonnes en verre de 20 mm Di × 230 mm (purifications multicouches)
- 5.5. Colonnes en verre de 10 mm Di × 115 mm (alumine 3 fractions)
- 5.6. Colonne en verre de 25 mm Di × 300 mm (purification alumine 3 fractions grand format)

~~5.6-5.7.~~ Système d'extraction à solvant pressurisé (ASE)

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

L'eau utilisée doit être déminéralisée.

Les gaz utilisés (azote, hélium) sont de qualité grade zéro, ou l'équivalent, ou de qualité supérieure.

Solvants

Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide (distillés dans le verre) ou l'équivalent.

Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

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

6.2. Solution d'hydroxyde de sodium 1,0 M, NaOH (CAS n° 1310-73-2)

Dissoudre, par exemple, 4 g de NaOH dans environ 80 ml d'eau déminéralisée tout en agitant, laisser refroidir et compléter à 100 ml avec de l'eau.

6.3. Nitrate d'argent, AgNO_3 (CAS n° 7761-88-8)

6.4. Sulfate de sodium anhydre, Na_2SO_4 (CAS n° 7757-82-6)

Dans un creuset, introduire du Na_2SO_4 granulaire anhydre et chauffer au four à environ 650 °C pendant une nuit. Laisser refroidir à la température ambiante au dessiccateur et transférer dans une bouteille opaque.

6.5. Laine de verre traitée

Dans un bécher, mettre de la laine de verre et la laver avec deux portions successives d'hexane dont le volume de chaque portion équivaut au double du volume occupé par la laine. Après décantation, laver de nouveau avec deux portions successives de dichlorométhane dont le volume est semblable à celui utilisé pour l'hexane et décanter. Laisser sécher dans la hotte et recouvrir le bécher avec un papier d'aluminium traité avec de l'hexane et du dichlorométhane. Sécher à l'étuve à 40 – 50 °C pendant une nuit.

6.6. Silice (CAS n° 112926-00-8)

La silice utilisée est une silice neutre dont la granulométrie est de 100 à 200 Mesh (Selecto Scientific, ou l'équivalent).

6.7. Silice purifiée

Dans une colonne de verre, transférer environ 500 g de silice et la laver avec deux portions successives d'hexane dont le volume de chaque portion équivaut au double du volume occupé par le gel de silice. Après élution, laver de nouveau avec deux portions successives de dichlorométhane dont le volume est semblable à celui utilisé pour l'hexane et décanter. Laisser sécher dans la hotte et recouvrir le bécher avec un papier d'aluminium traité avec de l'hexane et du dichlorométhane. Placer à l'étuve à environ 50 °C et augmenter graduellement la température jusqu'à environ 115 °C sur une période de 5 heures. Conditionner à l'étuve à environ 500 °C pendant 48 heures. Laisser refroidir à la température ambiante et placer au dessiccateur.

6.8. Silice imprégnée de nitrate d'argent 10 % (P/P)

Dans un bécher, peser 5,6 g de nitrate d'argent (AgNO_3) et ajouter 21,5 ml d'eau déminéralisée pour le dissoudre. Dans une bouteille opaque munie d'un bouchon avec garniture de téflon, peser 50 g de silice purifiée. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par petites portions la solution de nitrate d'argent, agiter après chaque addition afin d'uniformiser la distribution du nitrate d'argent sur la silice. Utiliser une tige de verre pour briser les agglomérats présents dans le mélange. Lorsque tout le nitrate d'argent est ajouté, laisser reposer pendant 30 minutes. Par la suite, placer à l'étuve à environ 30 °C et augmenter graduellement la température de l'étuve jusqu'à environ 115 °C sur une période de 5 heures. Conditionner à l'étuve à environ 115 °C pendant une nuit. Laisser refroidir à la température ambiante et mettre au dessiccateur.

6.9. Silice imprégnée d'hydroxyde de sodium 1,0 M 33 % (P/P NaOH : Silice)

Dans une bouteille de verre ambré munie d'un bouchon avec garniture de téflon, peser 50 g de silice purifiée. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par petites portions 24,6 g de la solution de NaOH 1,0 M, agiter après chaque addition afin d'uniformiser la distribution du NaOH 1,0 M sur la silice. Utiliser une tige de verre pour briser les agglomérats présents dans le mélange.

6.10. Gel de silice imprégné d'acide sulfurique 44 % (P/P H_2SO_4 : Silice)

Dans un bécher, peser 78,6 g de H_2SO_4 . Dans une bouteille de verre ambré munie d'un bouchon avec garniture de téflon, peser 100 g de gel de silice purifié. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par portion d'environ 5 ml de H_2SO_4 , agiter après chaque addition afin d'uniformiser la distribution du H_2SO_4 sur le gel de silice. Utiliser une tige de verre pour briser les agglomérats présents dans le mélange.

6.11. Oxyde d'aluminium 90 [Activité 1](#) (CAS n° 1344-28-1)

Cette alumine est un oxyde d'aluminium dont la granulométrie est de 70-230 Mesh (EMD). Elle est utilisée telle que reçue et conservée au dessiccateur après la première utilisation.

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

6.13. Toluène, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (CAS n° 108-88-3)

6.14. Dichlorométhane, CH_2Cl_2 (CAS n° 75-09-2)

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

6.16. Isooctane, $(\text{CH}_3)_3\text{CCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (CAS n° 540-84-1)

Étalons et solutions de travail

NOTE – On peut se procurer, auprès de la Cambridge Isotope Laboratories de Woburn (MA) ou Wellington Laboratories de Guelph (Ontario), des solutions étalons certifiées de PCDD et de PCDF « naturels », des étalons marqués au carbone 13 ainsi

que des mélanges servant à la définition des fenêtres des temps de rétention chromatographiques et à l'évaluation de la performance des colonnes.

NOTE – Lors de la préparation de toutes ces solutions, placer l'ampoule dans le bain à ultrasons afin de s'assurer que le composé est bien dissout.

Solution étalon de recouvrement à 12,5 pg/μl dans l'isooctane ($^{13}\text{C}_{12}$ - 2,3,7,8 - T₄CDD, $^{13}\text{C}_{12}$ - 2,3,7,8 - T₄CDF, $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8 - P₅CDD, $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8 - P₅CDF, $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,6,7,8 - H₆CDD, $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,6,7,8 - H₆CDF, $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4,6,7,8 - H₇CDD, $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4,6,7,8 - H₇CDF, $^{13}\text{C}_{12}$ - OCDD).

– Congeler cette solution dans un vial en verre vissé muni d'une garniture de téflon.

6.17. Solution étalon volumétrique à 50 pg/μl dans l'isooctane ($^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4 - T₄CDD, $^{13}\text{C}_{12}$ - 2,3,4,7,8 - P₅CDF, $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8,9 - H₆CDD, $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,4,7,8,9 - H₇CDF)

– Congeler cette solution dans un vial en verre vissé muni d'une garniture de téflon.

6.18. Solutions étalons de calibration de 0,25 à 25 pg/μl dans l'isooctane

Tableau 2: Composition des solutions étalons de calibration

| Solutions étalons de calibration | Concentration visée (pg/μl) | | | |
|---|-----------------------------|------|------|------|
| | CS1* | CS2* | CS3* | CS4* |
| (a) étalons « nature » | | | | |
| 2,3,7,8 - T ₄ CDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 2,3,7,8 - T ₄ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,7,8 - P ₅ CDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,7,8 - P ₅ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 2,3,4,7,8 - P ₅ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,4,7,8 - H ₆ CDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,6,7,8 - H ₆ CDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,7,8,9 - H ₆ CDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,4,7,8 - H ₆ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,6,7,8 - H ₆ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,7,8,9 - H ₆ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 2,3,4,6,7,8 - H ₆ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,4,6,7,8 - H ₇ CDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,4,6,7,8 - H ₇ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| 1,2,3,4,7,8,9 - H ₇ CDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| OCDD | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| OCDF | 0,25 | 1 | 5 | 25 |
| (b) étalons de recouvrement | | | | |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 2,3,7,8 - T ₄ CDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 2,3,7,8 - T ₄ CDF | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8 - P ₅ CDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,7,8 - P ₅ CDF | 50 | 50 | 50 | 50 |
| $^{13}\text{C}_{12}$ - 1,2,3,6,7,8 - H ₆ CDD | 50 | 50 | 50 | 50 |

| Solutions étalons de calibration | Concentration visée (pg/μl) | | | |
|--|-----------------------------|------|------|------|
| | CS1* | CS2* | CS3* | CS4* |
| ¹³ C ₁₂ - 1,2,3,6,7,8 - H ₆ CDF | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,6,7,8 - H ₇ CDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,6,7,8 - H ₇ CDF | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C ₁₂ - OCDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| (c) étalons volumétriques | | | | |
| ¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4 - T ₄ CDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C ₁₂ - 2,3,4,7,8 - P ₅ CDF | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C ₁₂ - 1,2,3,7,8,9 - H ₆ CDD | 50 | 50 | 50 | 50 |
| ¹³ C ₁₂ - 1,2,3,4,7,8,9 - H ₇ CDF | 50 | 50 | 50 | 50 |

* : CS1, CS2, CS3, CS4 réfèrent aux différents types de solutions de calibration (CS) requis dans le protocole d'analyse (voir la section 7).

- Congeler ces solutions dans des vials en verre vissés munis d'une garniture de téflon.

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie, DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1 PRÉPARATION DU MATÉRIEL

Toute la verrerie utilisée pour l'ensemble de ces procédures doit être préalablement décontaminée selon la procédure suivante :

- Après utilisation, rincer la vaisselle à l'acétone et laisser tremper dans la solution de DECON (2 - 4 %) ou l'équivalent pendant une nuit.
- Laver au lave-vaisselle.
- Juste avant de l'utiliser, la verrerie doit être rincée à l'hexane et au dichlorométhane.

NOTE – Pour éviter la contamination des blancs et des échantillons, la vaisselle utilisée est traitée à l'acide sulfo-chromique au minimum pendant 2 heures avant d'être lavée au lave-vaisselle.

7.1.1 Décontamination des mousses et filtres pour air ambiant (PUF) et de la résine pour les rejets à l'atmosphère

- La décontamination des mousses et de la résine se fait avec le système d'extraction accéléré de solvant (ASE). Voir le document interne s'y rattachant.
- Lorsque le cycle d'extraction est complet, retirer les mousses délicatement et les faire sécher sous la hotte, dans des béciers de 2 litres ou sur une grande feuille de papier aluminium décontaminée trois fois à l'hexane et trois fois au dichlorométhane.
- Lorsque les mousses sont sèches, les insérer dans les cylindres de transport (ces cylindres doivent avoir été lavés au préalable à l'aide de papier absorbant imbibé d'hexane). Envelopper ces cylindres avec du papier d'aluminium préalablement décontaminé et apposer une étiquette indiquant la date de décontamination. Les insérer dans des sacs de plastique et conserver au réfrigérateur ou au congélateur.
- Pour la résine, lorsque le cycle du ASE est complété, retirer la résine et la conserver dans un pot en verre ambré préalablement décontaminé au congélateur.

7.1.2 Décontamination des filtres de téflon pour air ambiant

- Décontaminer les filtres de téflon ou de verre en rinçant trois fois à l'hexane les deux côtés du filtre. Mettre ensuite ceux-ci au four à 300 °C pour une nuit (minimum 8 heures). Mettre au dessiccateur et peser jusqu'à poids constant.
- Envelopper dans du papier d'aluminium et conserver au dessiccateur.

7.2 EXTRACTION

Pour des matrices aqueuses, le blanc sera constitué de 150 ml de dichlorométhane enrichi avec une solution d'étalons de recouvrement, et un filtre enrichi avec une solution d'étalons de recouvrement est également extrait. Pour des matrices solides, le blanc sera constitué uniquement des réactifs normalement utilisés dans cette série. Pour les échantillons d'air ambiant, le blanc sera constitué d'une mousse de polyuréthane et d'un filtre. Pour les échantillons de rejets à l'atmosphère, le blanc est constitué de résine uniquement.

7.2.1 Extraction des liquides aqueux

1^{re} étape : Préparation de l'échantillon

- De façon générale, les échantillons aqueux (800 ml) sont prélevés en duplicata et transférés au laboratoire dans des bouteilles de 1 litre en verre ambré. Conserver le duplicata de l'échantillon pour une reprise d'analyse au besoin.

- Le volume nécessaire à la réalisation d'une analyse doit être mesuré à l'aide d'un cylindre gradué préalablement décontaminé, à moins que le volume de l'échantillon corresponde exactement au trait de jauge soit 800 ml. Avant de mesurer ce volume, agiter l'échantillon pendant 1 à 2 minutes. Noter le volume précis d'échantillon dans le cahier de laboratoire et retransférer l'échantillon dans sa bouteille originale ou dans une bouteille de 1 litre en verre ambré. Le volume d'eau peut aussi être mesuré seulement après l'extraction lors de la séparation de la phase organique.
- Acidifier l'échantillon à $\text{pH} \leq 2$ à l'aide de H_2SO_4 .
- Préparer la solution de fortification de l'échantillon en ajoutant, dans un tube jetable de 15 ml, 1 ml d'acétone et 100 (ou 200 μl si une division d'échantillon est prévue) des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF (12,5 $\text{pg}/\mu\text{l}$).
- À l'aide d'une pipette Pasteur, transférer la solution de fortification à l'échantillon et rincer le tube avec deux portions successives d'acétone d'environ 1 ml.
- Introduire un barreau magnétique décontaminé recouvert de téflon et débiter l'agitation. Laisser agiter pendant 30 minutes.

2^e étape : Filtration de l'échantillon et extraction du filtrat et du filtre

- Préparer un appareil à filtration avec un Büchner de 10 cm muni d'un filtre en fibre de verre dont la porosité est de 1,2 μm et d'un erlenmeyer à vide. Bien décontaminer la verrerie.
- Filtrer l'échantillon sous vide et récupérer le filtre ou les filtres dans une fiole à centrifugation et immerger le filtre (50 à 75 ml) avec une solution hexane-acétone 50 : 50 (V/V). Changer de filtre si la vitesse de filtration ralentit à cause de l'obturation des pores du filtre.

NOTE – Attendre que le filtre soit sec avant de le retirer du Büchner.

- Extraire les filtres au bain à ultrasons pendant 2 minutes.
- Répéter l'extraction deux autres fois avec une portion fraîche d'hexane-acétone 50 : 50 (V/V).
- Récupérer ces trois portions (extractions) dans un ballon de 500 ml et concentrer l'extrait à l'aide d'un évaporateur rotatif à la température ambiante jusqu'à un volume d'environ 3 ml.
- Récupérer le filtrat dans sa bouteille de verre ambré.
- Rincer le Büchner et l'erlenmeyer à vide avec environ 150 ml de dichlorométhane, et transférer ce dichlorométhane dans la bouteille de verre ambré.
- Placer la bouteille de verre ambré contenant le filtrat et le dichlorométhane sur une plaque agitatrice et laisser agiter au minimum 1 heure. Lors de l'agitation, s'assurer que le vortex

est suffisamment fort pour bien mélanger ensemble le dichlorométhane et l'eau. Cette étape peut être omise si l'échantillon aqueux est exempt de particules.

- Placer ensuite cette bouteille sur un agitateur rotatif pour la nuit.

3^e étape : Séparation du filtrat et combinaison des phases particulaires et dissoutes

- Placer un ballon de 500 ml sous une colonnette de sulfate de sodium. Rincer le ballon ainsi que le sulfate de sodium avec environ 30 ml de dichlorométhane.
- Transférer l'extrait de 3 ml de la phase particulaire dans la colonnette de sulfate de sodium. Rincer le ballon avec 3 portions d'hexane et transférer le solvant de rinçage dans la colonnette.
- Transférer la phase dichlorométhane contenue dans la bouteille de verre ambré à l'aide d'une pipette jetable de 25 ml sur la colonnette de sulfate de sodium qui a servi à l'assèchement de la phase particulaire.

Note – La phase particulaire (extrait de 3 ml) ainsi que la phase dissoute sont asséchées dans la même colonnette de sulfate de sodium (si possible) et sont récupérées dans le même ballon de 500 ml.

- Ajouter 70 ml de dichlorométhane dans la bouteille de verre ambré, placer sur une plaque agitatrice pour environ 10 minutes et remettre à l'agitateur rotatif pour un minimum de 2 heures.
- Séparer de nouveau la phase organique comme il est mentionné plus haut et combiner ce deuxième extrait au premier après l'avoir asséché sur la colonnette de sulfate de sodium. Ajouter alors 20 ml d'hexane pour le transfert de solvant.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif (température ambiante).
- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

NOTE – Conserver cet extrait dans l'hexane pour les étapes de purification sur colonne (se reporter à la section 7.3).

7.2.2 Extraction des solides

1^{re} étape : Préparation de l'échantillon

- L'échantillon solide est déposé dans un vase de Pétri préalablement décontaminé (environ 30 - 40 grammes d'échantillon) et placé sous la hotte pour une période de 24 heures ou jusqu'à l'obtention d'un poids constant, soit une différence acceptable de 0,5 mg entre 2 pesées effectuées à environ 2 heures d'intervalle. Prendre note du poids de l'échantillon humide et sec (première et deuxième pesée) dans le cahier de laboratoire afin de pouvoir évaluer le pourcentage d'humidité de l'échantillon.
- Une fois sec, l'échantillon peut être broyé finement si de gros agrégats sont visibles.

2^e étape : Extraction des solides

- Note : les solides peuvent également être extraits au ASE, voir document interne.
- Si extrait par Soxhlet, les cartouches pour extracteur en cellulose (33 mm × 118 mm) sont traitées de la façon suivante avant usage : introduire dans le soxhlet la cartouche pour extracteur et un volume de 300 ml de toluène; laisser refluer pendant toute une nuit.
- Retirer la cartouche du soxhlet, la déposer dans un bécher et laisser sécher sous la hotte avant d'introduire l'échantillon à extraire. Rejeter le toluène ayant servi au prétraitement.
- Introduire entre environ 5 g du solide broyé dans la cartouche préalablement traité. Noter le poids sec extrait dans le cahier de laboratoire (le poids peut varier selon les besoins).
- Introduire la cartouche dans le soxhlet préalablement décontaminé à reflux au dichlorométhane.
- Ajouter directement sur le solide broyé 100 µl (ou 200 µl si une division d'échantillon est prévue) des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF (12,5 pg/µl).
- Verser environ 300 ml de toluène dans le soxhlet.
- Compléter le montage de l'appareil à reflux et extraire l'échantillon durant une nuit au rythme de 3 à 5 cycles/heure.
- Après la nuit, laisser refroidir et récupérer le maximum de solvant possible dans le ballon.
- Démontez l'appareil et siphonner le solvant qui reste dans le soxhlet.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif (environ 30 °C).

NOTE – Dans le cas où l'échantillon n'est pas mis sous évaporateur rotatif immédiatement, conserver l'échantillon au congélateur.

- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 à 3 ml.
- Changer de solvant en ajoutant environ 20 ml d'hexane et reprendre l'étape de concentration, jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

NOTE – L'échantillon est maintenant prêt pour la purification (se reporter à la section 7.3).

7.2.3 Extraction des échantillons d'air

Les modes d'échantillonnage pour les dioxines et furanes dans l'air utilisés sont :

- Train d'échantillonnage, composé de 4 parties, soit la buse et la sonde, le filtre, la résine et le barboteur. Utilisé pour les rejets à l'atmosphère échantillonnés aux cheminées.
- Ensemble de 2 mousses (PUF) et d'un filtre. Utilisé pour l'analyse de l'air ambiant.

7.2.3.1 Train d'échantillonnage (rejets à l'atmosphère)

- Pour l'extraction des trains d'échantillonnage, il faut se rapporter aux différentes natures de la composition du train. Si seulement la résine doit être extraite, suivre la procédure d'extraction par solvant accéléré (ASE)
- Ajouter de façon uniforme et directement **sur la résine** 100 µl (Si une division d'échantillon est demandée, 200µl) de la solution d'étalons de recouvrement à 12.5 pg/µl.
- Lorsque le cycle d'extraction est complet, évaporer l'extrait sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas environ 26 °C.
- Ajouter 20 ml d'hexane dans le ballon et reprendre l'évaporation jusqu'à un volume d'environ 1 ml.
- Poursuivre l'analyse selon la procédure décrite en 7.3.

7.2.3.2 Filtre et mousses de polyuréthane (PUF pour air ambiant)

7.2.3.2.1 Préparation de l'échantillon

- À la réception des échantillons, vérifier l'identification de chacune des composantes. Le filtre, comme les deux mousses de polyuréthane, devraient être emballés dans des feuilles d'aluminium.
- Ouvrir le papier aluminium contenant le filtre et le laisser sécher au dessiccateur durant un minimum de 6 heures, peser le filtre et noter ce poids sur l'enveloppe de réception du filtre afin d'évaluer le poids des particules.
- Déterminer le débit moyen par la lecture de la charte, enregistrer les résultats (poids et débit) et calculer le volume échantillonné.

7.2.3.2.2 Extraction du filtre et des mousses de polyuréthane (PUF)

- Introduire les deux mousses de polyuréthane et le filtre dans la cellule d'extracteur ASE en se référant au document interne.
- Ajouter de façon uniforme et directement **sur une des deux mousses** 100 µl (Si une division d'échantillon est demandée, 200µl) de la solution d'étalons de recouvrement à 12.5 pg/µl.
- Lorsque le cycle d'extraction est complet, évaporer l'extrait sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas environ 26 °C.

- Ajouter 20 ml d'hexane dans le ballon et reprendre l'évaporation jusqu'à un volume d'environ 1 ml.
- Poursuivre l'analyse selon la procédure décrite en 7.3.

NOTE – L'échantillon est maintenant prêt pour la purification (se reporter à la section 7.3).

7.2.37.2.4 Extraction des échantillons biologiques et des tissus végétaux selon la méthode soxhlet

NOTE – Les tissus biologiques peuvent aussi être extraits selon la technique « Quechers » et purifiés par GPC.

1^{re} étape : Préparation de l'échantillon

- L'échantillon, préalablement homogénéisé, est déposé dans un plat de Pétri préalablement décontaminé (environ 10 - 15 grammes d'échantillon) et placé au lyophilisateur pour une période de 48 heures pour les tissus biologiques et de 60 heures pour les tissus végétaux. Prendre note du poids de l'échantillon humide dans le cahier de laboratoire.
- Pour les tissus biologiques, une fois secs, couper l'échantillon en morceaux à l'aide d'un scalpel décontaminé.

2^e étape : Extraction des tissus biologiques et des tissus végétaux

- Les cartouches pour extracteur en cellulose (33 mm × 118 mm) sont traitées de la façon suivante avant usage : introduire dans le soxhlet la cartouche pour extracteur et un volume de 300 ml de toluène; laisser refluer pendant toute une nuit.
- Retirer la cartouche pour extracteur, la déposer dans un bécher et laisser sécher sous la hotte avant d'introduire l'échantillon à extraire. Rejeter le toluène ayant servi au prétraitement.
- Introduire tout l'échantillon lyophilisé pour les tissus biologiques et entre 5 et 10 g pour les tissus végétaux dans la cartouche pour extracteur préalablement traité.
- Introduire la cartouche dans un soxhlet préalablement décontaminé à reflux au dichlorométhane.
- Ajouter directement sur l'échantillon lyophilisé 100 µl (ou 200 µl si une division d'échantillon est prévue) des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF (12,5 pg/µl).
- Verser environ 300 ml de toluène dans le soxhlet.
- Compléter le montage de l'appareil à reflux et éviter l'exposition aux rayons ultraviolets.
- Extraire l'échantillon durant une nuit au rythme de 3 à 5 cycles/heure.

- Laisser refroidir et récupérer le maximum de solvant possible dans le ballon.
- Démonter l'appareil et siphonner le reste de solvant de l'extracteur.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif (environ 30 °C).

NOTE – Si l'échantillon n'est pas mis sous évaporateur rotatif immédiatement, conserver l'échantillon au congélateur.

- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 - 3 ml.
- Changer de solvant en ajoutant environ 20 ml d'hexane et reprendre l'étape de concentration, jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 à 3 ml.

7.3 PURIFICATION

7.3.1 Purification par traitement à l'acide

Certains échantillons, tels que les tissus biologiques, les végétaux et certains sols fortement organiques, nécessitent un traitement à l'acide. Le blanc et le matériel de référence doivent suivre le même traitement.

- Transférer l'extrait à être traité à l'acide dans un tube à centrifugation de 25 ml préalablement décontaminé (jaugé à 6 ml) et rincer le ballon avec trois portions successives d'environ 2 ml d'hexane.
- Ajuster à 6 ml avec de l'hexane.
- Ajouter 15 ml d'acide sulfurique concentré.
- Brasser sur un agitateur culbuteur « de type Réax » durant une nuit.
- Centrifuger pendant environ 10 minutes.
- Extraire la partie organique (phase supérieure) et transférer dans un tube à centrifuger décontaminé et jaugé à 1 ml.
- Évaporer sous jet d'azote le tube contenant la partie organique jusqu'à un volume de 1 ml.
- L'échantillon est maintenant prêt pour la purification sur colonne silice multicouche.

7.3.2 Purification sur colonne silice multicouche

Préparation de la colonne

- Utiliser une colonne de 20 mm Di × 230 mm préalablement décontaminée.
- Ajouter comme indiqué dans la figure 2 :
 - un tampon de laine de verre traitée
 - 0,75 g de silice imprégnée de AgNO_3 10 %
 - 0,5 g de silice purifiée
 - 1,0 g de silice imprégnée de NaOH 1,0 M 33 %
 - 0,5 g de silice purifiée
 - 4,0 g de silice imprégnée de H_2SO_4 44 %
 - 2,0 g de silice purifiée
 - 4,0 g ou 1 cm de Na_2SO_4

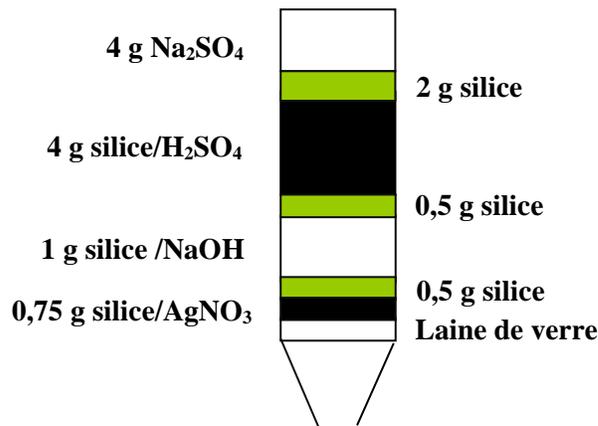


Figure 1 - Colonne multicouche

- Frapper le long de la paroi de la colonne entre chaque addition afin de tasser et d'obtenir des couches planes.
- Pour chacune des colonnes, préparer 100 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane).
- Laver cette colonne avec 35 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane).
- Placer un ballon à évaporation de 125 ml sous la colonne et transférer l'extrait avec une pipette Pasteur sur la colonne. Rincer le ballon contenant l'extrait concentré avec trois portions successives de 5 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane).
- Éluer la colonne avec 50 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane). Le volume total d'élution équivaut à 65 ml.

- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif. Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

NOTE – Réserver l'extrait pour la purification subséquente.

7.3.3 Purification sur colonne d'alumine 3 fractions

Préparation de la colonne

Dans une colonne décontaminée (Di 6 -7 mm), ajouter dans l'ordre :

- un peu de laine de verre purifiée
- 2 g d'alumine gardée au dessiccateur
- 0,5 cm de Na₂SO₄
- Décontaminer un tube de 15 ml et deux ballons de 125 ml pour chaque extrait à purifier.
- Jauger le tube à 500 µl précisément.

Purification sur la colonne

- Si nécessaire, concentrer sous azote les tubes d'extrait à 1 ml avant la purification sur colonne.
- Pour chacune des colonnes, préparer : 19 ml de dichlorométhane/hexane (1 % de dichlorométhane); 20 ml de dichlorométhane/hexane (5 % de dichlorométhane) et 25 ml de dichlorométhane/hexane (50 % de dichlorométhane).
- Rincer la colonne avec 8 ml de dichlorométhane/hexane 1 % juste avant d'ajouter l'extrait.
- Ajouter l'extrait et rincer le tube trois fois à partir du 11 ml de dichlorométhane 1% utilisé pour la F1.
- Récupérer les fractions d'éluat comme suit :
 - F1 : 11 ml de dichlorométhane/hexane 1 % + 1 ml d'échantillon (tube de 15 ml);
 - F2 : 20 ml de dichlorométhane/hexane 5 % (ballon de 125 ml);
 - F3 : 25 ml de dichlorométhane/hexane 50 % (ballon de 125 ml).
- La fraction F1 contient la majorité des congénères de BPC. La fraction F2 contient les congénères de BPC planaires. La **fraction F3** contient l'ensemble des congénères de dioxines et furanes chlorés. Cette fraction F3 est alors concentrée à l'évaporateur sous vide jusqu'à environ 1 - 2 ml. Ensuite, elle est transférée dans un tube de 15 ml et concentrées par évaporation sous jet d'azote jusqu'à environ 50 µl.
- Si l'analyse des BPC planaires et coplanaires est requise, la fraction F-1 est modifiée de la façon suivante : le premier 8 ml est récupéré dans le tube de 15 ml et le 3 ml suivant est récupéré dans le ballon avec la fraction F-2

7.3.4 Purification sur colonne d'alumine 3 fractions grand format

NOTE – Certains extraits nécessitent une purification sur une colonne d'alumine de grand format. Cette étape supplémentaire peut être effectuée en remplacement de la purification 3 fractions, ou encore par la suite si la F3 n'est pas assez purifiée.

Préparation de la colonne

Dans une colonne de 25 mm Di × 300 mm préalablement décontaminée, ajouter dans l'ordre :

- un peu de laine de verre purifiée
 - 40 ml de dichlorométhane/hexane (1% de dichlorométhane)
 - 25 g d'alumine gardée au dessiccateur. Taper légèrement la colonne afin d'obtenir une surface plane et un volume uniforme de l'adsorbant. Laisser ensuite le dichlorométhane/hexane s'écouler jusqu'à l'égalité de l'alumine.
- Décontaminer un tube de 15 ml et un ballon de 500 ml pour chaque extrait à purifier.

Purification sur la colonne

- Si nécessaire, concentrer sous azote les tubes d'extrait à 1 ml avant la purification sur colonne.
- Pour chacune des colonnes, préparer : 110 ml de dichlorométhane/hexane (1 % de dichlorométhane); 200 ml de dichlorométhane/hexane (5 % de dichlorométhane) et 250 ml de dichlorométhane/hexane (50 % de dichlorométhane).
- Ajouter l'extrait et rincer le tube trois fois à partir du 110 ml de dichlorométhane 1 % utilisé pour la F1.
- Éluer comme suit :
 - F1 : 110 ml de dichlorométhane/hexane 1 % + 1 ml d'échantillon (au rebut)
 - F2 : 200 ml de dichlorométhane/hexane 5 % (au rebut)
 - F3 : 250 ml de dichlorométhane/hexane 50 % (ballon de 500 ml).
- La fraction F3 contient l'ensemble des congénères de dioxines et furanes chlorés. Cette fraction F3 est alors concentrée à l'évaporateur sous vide jusqu'à environ 1 - 2 ml. Ensuite, elle est transférée dans un tube de 15 ml et concentrée par évaporation sous jet d'azote jusqu'à environ 50 µl. Combiner les fractions F1 et F2 et conserver au cas où la purification devrait être reprise.

7.3.5 Mise en vial

- La fraction F3 contenant les PCDD-PCDF est transférée dans un microtube de verre, suivie de deux portions de rinçage à l'hexane, et évaporée à sec. On ajoutera immédiatement 25 µl de la solution étalon volumétrique pour le dosage des PCDD-PCDF (50 pg/µl dans l'isooctane).

NOTE – Conserver les vials au congélateur jusqu'à l'étape du dosage (se reporter à la section 7.4).

7.4 DOSAGE DES DIBENZO-P-DIOXINES ET DIBENZOFURANES POLYCHLORÉS

Analyser les solutions étalons et les échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse opérant à une résolution statique d'au moins 10 000, en mode d'ions sélectifs, en mesurant la largeur du pic du PFK à la masse 331 (ou toute autre masse appropriée) à 5 % de sa hauteur.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

INJECTEUR : On column
Température initiale : 100 °C pendant 0 min
Programmation : 100 °C/min jusqu'à 315 °C et maintenir 20 min
Volume d'injection : 1 µl

COLONNE : DB-5 de 60 m × 0,25 mm Di, avec une phase stationnaire de 0,25 µm d'épaisseur
Température initiale : 100 °C pendant 1,0 min
Rampe n° 1 : 40 °C/min
Température : 200 °C pendant 0,0 min
Rampe n° 2 : 3 °C/min
Température : 235 °C pendant 10 min
Rampe n° 3 : 8 °C/min
Température : 315°C pendant 9 min

ou

COLONNE : RTX-Dioxin2 de 60 m × 0,25 mm Di, avec une phase stationnaire de 0,25 µm d'épaisseur, ou équivalent pour confirmer la concentration en 2,3,7,8-TCDF.
Température initiale : 100 °C pendant 1,0 min
Rampe n° 1 : 40 °C/min
Température : 200 °C pendant 0,0 min _____
Rampe n° 2 : 3 °C/min
Température : 235 °C pendant 10 min
Rampe n° 3 : 8 °C/min
Température : 315°C pendant 17 min

GAZ VECTEUR : Hélium avec un débit constant de 1 ml/min

Les conditions du spectromètre de masse sont les suivantes :

Mode d'ionisation : Impact Électronique (IE)
Temps de balayage : 10 ms

Temps de séjour : 50 ms/ion pour les PCDF, les PCDD et
50 ms/ion pour les PCDE
Énergie d'ionisation : environ 35 eV (peut être optimisé au besoin)

La résolution de l'appareil doit être vérifiée avant toute série d'analyse. Des copies papier de la forme et de la largeur des pics doivent être disponibles.

L'analyse des PCDD et PCDF se fait en mode de balayage d'ions sélectifs en séparant les congénères en cinq groupes. L'aimant de l'appareil doit se situer à une masse légèrement plus basse que le premier ion à doser, puis le voltage d'accélération doit être calibré de façon à enregistrer tous les ions de ce groupe qui se trouvent dans le [tableau 4](#).

Au début, ou lors de tout changement aux conditions chromatographiques, un mélange contenant le premier et le dernier isomère de chaque groupe à éluer du système chromatographique doit être injecté de façon à définir les domaines d'acquisition des cinq groupes (voir le [tableau 4](#)). Un mélange permettant de vérifier les performances de la colonne chromatographique doit également être injecté. Ce mélange contient la 2,3,7,8-TCDD et ses plus proches voisins en concentration égale. Sur une colonne DB5 de 60 mètres, la hauteur de la vallée entre la 2,3,7,8-TCDD et son isomère voisin ne doit pas excéder 25 % de la hauteur de la 2,3,7,8-TCDD.

La colonne DB5 de 60 mètres ne permet pas de distinguer la 2,3,7,8-TCDF de ses isomères voisins (1,2,4,9-, 2,3,4,6, [2,3,4,7](#) et 2,3,4,-TCDF). Si la concentration de 2,3,7,8-TCDF peut être égale ou supérieure au niveau admissible, alors il faudra avoir recours à une colonne [de confirmation](#). [La colonne RTX-Dioxin2 permet une meilleure séparation des isomères.](#)

L'intensité de chaque masse d'ancrage doit être enregistrée et ne doit pas avoir de variations soudaines importantes à l'intérieur de sa propre fenêtre. Plusieurs variations soudaines peuvent être indicatrices de la présence d'interférents, ce qui peut réduire substantiellement la sensibilité de l'instrument. La réinjection de cet échantillon à cette étape ne résoudra pas le problème; la seule option viable est de purifier davantage l'extrait, jusqu'à ce que l'intensité de la masse d'ancrage demeure à l'intérieur des limites acceptables. Ces enregistrements doivent être conservés et disponibles pour consultation ultérieure.

[Tableau 3](#) : Ordre d'élution des constituants d'un mélange de PCDD et de PCDF selon cette procédure.

DB-5

| Dioxine furane | 1 ^{er} isomère à éluer | Dernier isomère à éluer | Temps de rétention approximatif (min) |
|--------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| TCDD | 1,3,6,8- | 1,2,8,9- | 25,0 - 29,7 |
| TCDF | 1,3,6,8- | 1,2,8,9- | 23,4 - 29,7 |
| P ₅ CDD | 1,2,4,6,8/1,2,4,7,9- | 1,2,3,8,9- | 31,5 - 34,0 |
| P ₅ CDF | 1,3,4,6,8- | 1,2,3,8,9- | 30,0 - 34,2 |
| H ₆ CDD | 1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9- | 1,2,3,4,6,7- | 35,6 - 37,3 |
| H ₆ CDF | 1,2,3,4,6,8- | 1,2,3,4,8,9- | 35,1 - 37,8 |
| H ₇ CDD | 1,2,3,4,6,7,8- | 1,2,3,4,6,7,9- | 39,5 - 40,7 |
| H ₇ CDF | 1,2,3,4,6,7,8- | 1,2,3,4,7,8,9- | 39,5 - 41,3 |
| OCDD | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 47,0 |
| OCDF | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 47,3 |

RTX-Dioxin2

| Dioxine furane | 1 ^{er} isomère à éluer | Dernier isomère à éluer | Temps de rétention approximatif (min) |
|-------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| <u>TCDD</u> | <u>1,3,6,8-</u> | <u>1,2,8,9-</u> | <u>27,30 - 32,30</u> |
| <u>TCDF</u> | <u>1,3,6,8-</u> | <u>1,2,8,9-</u> | <u>26,00 - 32,30</u> |
| <u>P₅CDD</u> | <u>1,2,4,6,8/1,2,4,7,9-</u> | <u>1,2,3,8,9-</u> | <u>32,15 - 35,90</u> |
| <u>P₅CDF</u> | <u>1,3,4,6,8-</u> | <u>1,2,3,8,9-</u> | <u>32,30 - 35,90</u> |
| <u>H₆CDD</u> | <u>1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9-</u> | <u>1,2,3,4,6,7-</u> | <u>36,00 - 39,30</u> |
| <u>H₆CDF</u> | <u>1,2,3,4,6,8-</u> | <u>1,2,3,4,8,9-</u> | <u>36,50 - 39,50</u> |
| <u>H₇CDD</u> | <u>1,2,3,4,6,7,8-</u> | <u>1,2,3,4,6,7,9-</u> | <u>42,8 -</u> |
| <u>H₇CDF</u> | <u>1,2,3,4,6,7,8-</u> | <u>1,2,3,4,7,8,9-</u> | <u>41,2 - 43,6</u> |
| <u>OCDD</u> | <u>1,2,3,4,6,7,8,9-</u> | <u>1,2,3,4,6,7,8,9-</u> | <u>48,0</u> |
| <u>OCDF</u> | <u>1,2,3,4,6,7,8,9-</u> | <u>1,2,3,4,6,7,8,9-</u> | <u>48,4</u> |

Tableau 4 : Masses ioniques pour l'analyse des PCDD et des PCDF

| Composé | Ion de quantification | | Rapport isotopique | Limites de contrôle acceptables |
|--|-----------------------|----------|--------------------|---------------------------------|
| | m1 | m2 | | |
| Groupe 1 | | | | |
| T ₄ CDF | 303,9016 | 305,8987 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| ¹³ C ₁₂ -T ₄ CDF | 315,9419 | 317,9389 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| T ₄ CDD | 319,8965 | 321,8936 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| ¹³ C ₁₂ -T ₄ CDD | 331,9368 | 333,9339 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| H ₆ CDE* | 375,8364 | | M+2 | |
| PFK | 316,9824 | | Ancrage | |
| Groupe 2 | | | | |
| P ₅ CDF | 339,8597 | 341,8567 | M+2/M+4 | 1,32 - 1,78 |
| ¹³ C ₁₂ -P ₅ CDF | 351,9000 | 353,8970 | M+2/M+4 | 1,32 - 1,78 |
| P ₅ CDD | 353,8576 | 355,8546 | M/M+2 | 0,53 - 0,71 |
| ¹³ C ₁₂ - P ₅ CDD | 367,8949 | 369,8919 | M+2/M+4 | 1,32 - 1,78 |
| H ₇ CDE* | 409,7974 | | M+2 | |
| PFK | 366,9792 | | Ancrage | |
| Groupe 3 | | | | |
| H ₆ CDF | 373,8208 | 375,8178 | M+2/M+4 | 1,05 - 1,43 |
| ¹³ C ₁₂ -H ₆ CDF | 383,8639 | 385,8610 | M/M+2 | 0,43 - 0,59 |
| H ₆ CDD | 389,8157 | 391,8127 | M+2/M+4 | 1,05 - 1,43 |
| ¹³ C ₁₂ -H ₆ CDD | 401,8559 | 403,8529 | M+2/M+4 | 1,05 - 1,43 |
| O ₈ CDE* | 445,7555 | | M+4 | |

| Composé | Ion de quantification | | Rapport isotopique | Limites de contrôle acceptables |
|---|-----------------------|----------|--------------------|---------------------------------|
| | m1 | m2 | | |
| PFK | 380,9760 | | Ancrage | |
| Groupe 4 | | | | |
| H ₇ CDF | 407,7818 | 409,7789 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| ¹³ C ₁₂ -H ₇ CDF | 419,8220 | 421,8191 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| H ₇ CDD | 423,7766 | 425,7737 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| ¹³ C ₁₂ -H ₇ CDD | 435,8169 | 437,8140 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| N ₉ CDE* | 479,7165 | | M+4 | |
| PFK | 430,9728 | | Ancrage | |
| Groupe 5 | | | | |
| OCDF | 441,7428 | 443,7398 | M+2/M+4 | 0,76 - 1,02 |
| OCDD | 457,7378 | 459,7348 | M+2/M+4 | 0,76 - 1,02 |
| ¹³ C ₁₂ -OCDD | 469,7780 | 471,7750 | M+2/M+4 | 0,76 - 1,02 |
| D ₁₀ CDE* | 513,6775 | | M+4 | |
| PFK | 454,9728 | | Ancrage | |

* Le signal de cet ion doit être absent, ou jugé négligeable, lors de la détermination des PCDF, car le rapport isotopique est identique à celui du furane.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données.

8.1 CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES SUBSTANCES RECHERCHÉES

Les constituants sont reconnus comme des PCDD et des PCDF si les résultats de la GC-MS satisfont aux critères suivants :

1. Le signal obtenu pour chacun des deux ions choisis, ou la somme des deux ions de chacun des composés, doit être au moins trois fois plus élevé que le bruit de fond (rapport signal/bruit > 3).
2. Le rapport isotopique des ions choisis ne doit pas s'écarter de plus de 15 % du rapport obtenu pour le composé correspondant dans la solution étalon ou le rapport isotopique calculé théoriquement.
3. Le temps de rétention pour les deux ions de quantification correspond à 3 secondes près.
4. La réponse pour l'ion PCDE doit être absente ou faible par rapport aux pics des analytes pour la détermination des PCDF (voir le [tableau 4](#)).
5. Le temps de rétention des PCDD et PCDF nature coïncide à 2 secondes près avec le temps de rétention du même isomère marqué (normalement, le temps de rétention de l'isomère marqué est inférieur de 1 à 2 secondes à celui de la molécule non marquée).

8.2 MÉTHODE DE QUANTIFICATION AVEC UNE SOLUTION ÉTALON VOLUMÉTRIQUE

Cette méthode (aussi appelée méthode de normalisation interne) est basée sur la linéarité des mesures du spectromètre de masse dans les intervalles séparant une série de quatre points ou plus sur une courbe d'étalonnage. La méthode de la solution étalon volumétrique est facilement intégrée à l'expression automatisée des résultats d'analyse.

Dans ce cas, les coefficients de réponse obtenus par le dosage des inconnus non marqués sont corrélés aux coefficients de réponse obtenus pour le dosage des ajouts marqués (utilisés comme étalons analogues) qui leur correspondent. Ces coefficients de réponse relatifs (RRF) restent constants pour tout l'intervalle de linéarité du spectromètre de masse. En utilisant conjointement ces coefficients de réponse relatifs et les résultats des étalons de recouvrement, mesurés dans l'échantillon lors de l'analyse, il est possible de calculer directement les concentrations de PCDD et de PCDF sans avoir, au préalable, calculé le pourcentage de recouvrement de ces étalons ajoutés à l'échantillon. Ce pourcentage de recouvrement doit néanmoins être calculé séparément et communiqué, car il donne une indication de la qualité des résultats publiés.

Les résultats de la courbe d'étalonnage qui servent à établir les coefficients de réponse relatifs doivent être d'une qualité suffisante et définissable. L'écart type relatif (RSD) des coefficients relatifs moyens établis pour les quatre ou cinq points de la courbe d'étalonnage doit être inférieur à $\pm 20\%$. Cette dernière valeur correspond effectivement à un critère de linéarité. Pour des cas exceptionnels mais explicables, il est possible d'enlever un point d'étalonnage pour un analyte particulier si au moins trois points de courbe de bonne qualité existent toujours pour cet analyte.

Les coefficients de réponse relatifs pour les étalons nature (RRF_{nat}) et les étalons de recouvrement (RRF_{surr}) se calculent à l'aide des équations suivantes:

$$RRF_{nat.} = \frac{A_{nat.} \times C_{surr.}}{A_{surr.} \times C_{nat.}} \quad \text{et} \quad RRF_{surr.} = \frac{A_{surr.} \times C_{istd.}}{A_{istd.} \times C_{surr.}}$$

où

RRF_{nat.} : coefficient de réponse relatif (étalon nature sur étalon de recouvrement);

RRF_{surr.} : coefficient de réponse relatif (étalon de recouvrement sur étalon volumétrique);

A_{nat.} : aire(s) du ou des pic(s) produit(s) par le ou les ion(s) de quantification de l'étalon nature;

A_{surr.} : aire(s) du ou des pic(s) produit(s) par le ou les ion(s) de quantification de l'étalon de recouvrement approprié;

A_{istd.} : aire(s) du ou des pic(s) produit(s) par le ou les ion(s) de quantification (étalon volumétrique);

C_{nat.} : concentration de l'étalon nature (pg/μl);

C_{surr.} : concentration de l'étalon de recouvrement (pg/μl);

C_{istd.} : concentration de la solution étalon volumétrique (pg/μl).

Au moyen des coefficients de réponse relatifs (RRFs), il est possible de calculer, à l'aide des équations qui suivent, les teneurs en PCDD et en PCDF dans les échantillons et le taux de recouvrement des étalons marqués ajoutés.

$$C(X) = \frac{A_x \times Q_{surr.}}{A_{surr.} \times RRF_{nat.} \times V} \quad \text{et} \quad \% R(X) = \frac{A_{surr.} \times Q_{istd.} \times 100}{A_{istd.} \times Q_{surr.} \times RRF_{surr.}}$$

où

- RRF_{nat.} : coefficient de réponse relatif (étalon nature sur étalon de recouvrement);
- RRF_{surr.} : coefficient de réponse relatif (étalon de recouvrement sur étalon volumétrique);
- C(X) : concentration du groupe d'homologue X ou du congénère spécifique, corrigé en fonction du taux de recouvrement de l'étalon de recouvrement correspondant, en pg/l (ou gramme pour échantillon solide) d'échantillon; (x = 1 isomère pour l'analyse par congénères spécifiques);
- A_x : la sommation des aires des K pics produits pour l'ion de quantification pour les n isomères du groupe homologue X (n = 1 pour l'analyse de congénère spécifique);
- Q_{surr.} : quantité, en pg, de l'étalon de recouvrement X ajouté à l'échantillon;
- A_{surr.} : aire(s) du ou des pic(s) produit(s) par l'ion de quantification de l'étalon de recouvrement mesuré dans l'échantillon;
- V : volume de l'échantillon en litre ou poids en gramme pour échantillon solide;
- % R(X) : taux de recouvrement de l'étalon de recouvrement X;
- Q_{istd.} : quantité, en pg, de l'étalon volumétrique ajouté à l'extrait d'échantillon;
- A_{istd.} : aire du ou des pic(s) produit(s) par les ions de l'étalon volumétrique présent dans l'extrait.

Pour un analyte faisant partie de la classe des groupes homologues et n'ayant pas de RRF spécifique, le RRF utilisé est le facteur de réponse relatif moyen des congénères ayant le même nombre d'atomes de chlore. La somme des concentrations des congénères spécifiques pour ce groupe donne la concentration totale pour ce groupe homologue.

Calcul sous forme d'équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD

La toxicité des mélanges de dioxines et furanes peut être évaluée par l'application d'un système que l'on appelle « facteur d'équivalence de toxicité ». Un facteur d'équivalence de toxicité est attribué à chacun des congénères substitués aux positions 2,3,7 et 8. Pour obtenir la concentration totale en équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD, il suffit de multiplier la concentration obtenue pour chacun de ces congénères par le facteur qui lui est assigné (voir en exemple le tableau ci-dessous) et de faire la sommation des 17 résultats. Cette sommation représente donc une concentration exprimée sous la forme d'équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD. Il importe de vérifier quel facteur s'applique à tout projet.

8.3 DÉTERMINATION DES LIMITES DE DÉTECTION

Pour le dosage des PCDD et des PCDF, le seuil de détection se définit comme la concentration minimale d'une substance qui produira un pic bien défini correspondant au rapport isotopique acceptable et dont le rapport signal/bruit ne sera pas inférieur à 3.

Les variables comme la matrice de l'échantillon, la quantité d'échantillon utilisée, le volume de l'extrait final, le volume d'injection, le taux de recouvrement des étalons marqués, la performance de la colonne de chromatographie, les paramètres utilisés, le bruit électronique ainsi que la sensibilité de l'appareil peuvent tous influencer directement le seuil de détection de la méthode.

Le seuil de détection doit être corrigé en fonction du taux de recouvrement des étalons marqués ajoutés et peut se calculer comme suit :

$$LDM = \frac{3 \times N \times A / H \times Q_{surr.}}{A_{surr.} \times RRF_n \times V}$$

où

- N : bruit de fond exprimé en hauteur de pic;
- A/H : rapport entre la surface et la hauteur du pic produit par l'ion de quantification de l'étalon marqué;
- Q_{surr.} : quantité, en pg, de l'étalon de recouvrement ajouté à l'échantillon;
- A_{surr.} : aire du pic produit par l'ion de quantification de l'étalon de recouvrement;
- RRF_n : coefficient de réponse relatif (étalon nature sur étalon de recouvrement)
- V : volume de l'échantillon en litre ou poids en gramme pour échantillon solide.

Lorsqu'il y a lieu, le bruit pour chaque groupe d'isomères doit être déterminé à partir des chromatogrammes réels de l'échantillon. Cependant, lorsque la trace d'un ion de quantification renferme un large pic qui empêche l'observation du bruit, le bruit mesuré pour la trace du même ion, provenant de la solution témoin analysée le même jour, peut être utilisé à titre de valeur par défaut.

La sensibilité minimale acceptable pour l'instrument, basée sur un rapport signal/bruit ≥ 3 , doit être supérieure à 0,25 pg pour les TCDD et 1,0 pg pour l'OCDD. Pour chaque tranche de 8 à 12 heures où des échantillons sont analysés, un mélange CS doit être injecté afin de vérifier la courbe de calibration, ou un mélange CS1 afin de calculer la limite de détection. ₂

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

Tableau 6 : Critères d'acceptabilité

| | |
|------------------|------------------------------------|
| Blanc de méthode | \leq LQM, sinon il est soustrait |
|------------------|------------------------------------|

| | |
|---|---|
| Courbe d'étalonnage | L'écart type relatif (RSD) doit être \leq <u>10</u> % |
| Étalons de vérification | ± 20 %, sauf CS1 ± 25 % pour 80 % des composés |
| Matériaux de référence (MR) | Chartes de contrôle ($\pm 3 \sigma$) |
| Duplicata | ± 30 % si les résultats ≥ 10 x LQM |
| Étalons de recouvrement (<i>surrogates</i>) | 40 - 130 % |

Méthode d'analyse

Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode d'analyse est utilisée pour mesurer la concentration des dioxines et furanes chlorés possédant de 4 à 8 atomes de chlore. Cette méthode est applicable aux eaux usées, aux eaux de surface, à l'eau potable, aux effluents industriels, aux déchets liquides aqueux, aux sols, aux sédiments, aux [résidus](#) solides, à l'air ambiant, aux rejets à l'atmosphère, aux tissus biologiques et aux végétaux. Le domaine d'étalonnage des congénères par GC/HRMS est de 0,25 à 200 pg/µl.

Lors des analyses des dioxines et furanes par haute résolution, la limite de détection de la méthode doit être évaluée pour chacun des congénères ciblés, et ce, pour chaque échantillon. L'évaluation de la limite de détection s'effectue selon la procédure décrite à la section 8.3.

De façon générale, les limites de détection varient de 0,5 à 2 pg/l en fonction des congénères et du niveau de concentration des coextractants pour les échantillons aqueux, entre 0,5 et 4,0 pg/g en fonction des congénères pour les échantillons solides, sols, boues, sédiments, [résidus solides](#), tissus biologiques [et tissus végétaux](#). Pour les échantillons d'air ambiant, ces limites varient entre 5 fg/m³ et 40 fg/m³ en fonction des congénères pour des volumes d'air de l'ordre de 1500 m³. La présence d'interférences peut faire augmenter ces limites.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Chaque échantillon est fortifié avec une solution de PCDD et de PCDF marquée au carbone 13 (13C) avant le début des manipulations. Les échantillons aqueux sont extraits sous forme liquide-liquide avec le dichlorométhane. Les sédiments [et](#) sols sont séchés sous la hotte puis extraits au soxhlet avec le toluène comme solvant [ou à l'aide d'un système d'extraction à solvant pressurisé \(ASE\) avec du dichlorométhane](#). [Les résidus solides sont séchés au sulfate de sodium anhydre avant d'être extrait au soxhlet ou au ASE](#). Les échantillons d'air ambiant sont constitués de deux mousses de polyuréthane (PUF) et d'un filtre en fibre de verre recouvert de téflon; ce système permet ainsi de capter les contaminants associés aux particules sur le filtre et les contaminants à l'état gazeux sont adsorbés sur les mousses. Les filtres et les mousses sont extraits ensemble au [dichlorométhane avec le ASE](#). Les tissus biologiques sont extraits par « Quechers » et purifiés par chromatographie par perméation de gel (GPC).

Les extraits sont ensuite purifiés sur une colonne multicouche et une colonne d'alumine (dans le cas de certaines matrices, un traitement préliminaire à l'acide sulfurique peut être nécessaire). L'extrait résultant est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif et sous un jet d'azote jusqu'à ce qu'il soit sec.

L'extrait est alors dissous avec une solution étalon pour injection et injecté dans un système de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse haute résolution. Les concentrations trouvées sont corrigées pour la récupération des étalons de recouvrement ajoutés au début des manipulations.

Un train d'échantillonnage de rejets à l'atmosphère est constitué d'une buse et sonde, d'un filtre, d'une résine et d'un barboteur. Les composantes sont extraites séparément selon la matrice et combinées avant le dosage.

3. 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 blanc de procédure. D'autres composés organiques coextraits peuvent interférer lors du dosage des dioxines et des furanes. La procédure de purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer. Cependant, il existe une possibilité d'interférence au niveau de la limite de détection en dépit de la procédure de purification utilisée lorsqu'il demeure une trop grande quantité de coextractants ou certains composés comme les polychloro-diphényles éthers qui génèrent les mêmes ions que les furanes par isomérisation à l'intérieur de la source d'ionisation. Dans de rares cas, lorsque la concentration en dioxines ou en furanes est extrêmement élevée, il peut y avoir saturation du détecteur, ce qui peut nuire à la détermination de la concentration des composés marqués.

4. CONSERVATION

Les renseignements sur la conservation des échantillons sont présentés dans les cahiers du *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales*.

Les données ci-après sont présentées à titre de renseignement seulement.

| Échantillon | Volume ou poids échantillonné | Volume ou poids analysé | Conservation | Délai de conservation |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------|
| <u>Aqueux</u> | | | | |
| eau usée | 800 ml | 800 ml | Environ 4 °C | 28 jours |
| eau souterraine | 800 ml | 800 ml | Environ 4 °C | 14 jours |
| résidu liquide | 800 ml | 10 - 800 ml | Environ 4 °C | 6 mois |
| <u>Solide</u> | | | | |
| sol, sédiment, résidu solide | 100 – 500 g | 1 – 20 g sec | Congélateur Environ 4 °C | Indéfiniment 6 mois |
| <u>Tissu biologique</u> | 20 - 50 g | 10 - 20 g humide | Congélateur | Indéfiniment |
| <u>Tissu végétal</u> | 20 - 50 g | 5 - 10 g sec | Congélateur | Indéfiniment |
| <u>Air ambiant</u> | 200 - 2 000 m ³ | entier | Congélateur | Indéfiniment |

5. MATÉRIEL ET APPAREILLAGE

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse haute résolution, (HRMS)
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire de type RTX-Dioxin2 d'une longueur de 60 m [x 0,25 mm Di dont la phase est d'une épaisseur de 0.25 µm](#)
- 5.3. Colonnes en verre de 20 mm Di × 230 mm (purifications multicouches)
- 5.4. Colonnes en verre de 10 mm Di × 115 mm (alumine 3 fractions)
- 5.5. Colonne en verre de 25 mm Di × 300 mm (purification alumine 3 fractions grand format)
- [5.6.](#) Système d'extraction à solvant pressurisé (ASE)

[5.6-5.7.](#) [Chromatographe par perméation de gel \(GPC\)](#)

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

L'eau utilisée est déminéralisée.

Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide (distillés dans le verre) ou l'équivalent.

Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

- 6.1. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)

6.2. Solution d'hydroxyde de sodium 1,0 M, NaOH (CAS n° 1310-73-2)

Dissoudre, par exemple, 4 g de NaOH dans environ 80 ml d'eau déminéralisée tout en agitant, laisser refroidir et compléter à 100 ml avec de l'eau.

6.3. Nitrate d'argent, AgNO₃ (CAS n° 7761-88-8)

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

Dans un creuset, introduire du Na₂SO₄ granulaire anhydre et chauffer au four à environ 650 °C pendant une nuit. Laisser refroidir à la température ambiante au dessiccateur et transférer dans une bouteille opaque.

6.5. Laine de verre traitée

Dans un bécher, mettre de la laine de verre et la laver avec deux portions successives d'hexane dont le volume de chaque portion équivaut au double du volume occupé par la laine. Après décantation, laver de nouveau avec deux portions successives de dichlorométhane dont le volume est semblable à celui utilisé pour l'hexane et décanter. Laisser sécher dans la hotte et recouvrir le bécher avec un papier d'aluminium traité avec de l'hexane et du dichlorométhane. Sécher à l'étuve à 40 – 50 °C pendant une nuit.

6.6. Silice (CAS n° 112926-00-8)

La silice utilisée est une silice neutre dont la granulométrie est de 100 à 200 Mesh (Selecto Scientific, ou l'équivalent).

6.7. Silice purifiée

Dans une colonne de verre, transférer environ 500 g de silice et la laver avec deux portions successives d'hexane dont le volume de chaque portion équivaut au double du volume occupé par le gel de silice. Après élution, laver de nouveau avec deux portions successives de dichlorométhane dont le volume est semblable à celui utilisé pour l'hexane et décanter. Laisser sécher dans la hotte et recouvrir le bécher avec un papier d'aluminium traité avec de l'hexane et du dichlorométhane. Placer à l'étuve à environ 50 °C et augmenter graduellement la température jusqu'à environ 115 °C sur une période de 5 heures. Conditionner à l'étuve à environ 500 °C pendant 48 heures. Laisser refroidir à la température ambiante et placer au dessiccateur.

6.8. Silice imprégnée de nitrate d'argent 10 % (P/P)

Dans un bécher, peser 5,6 g de nitrate d'argent (AgNO₃) et ajouter 21,5 ml d'eau déminéralisée pour le dissoudre. Dans une bouteille opaque munie d'un bouchon avec garniture de téflon, peser 50 g de silice purifiée. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par petites portions la solution de nitrate d'argent, agiter après chaque addition afin d'uniformiser la distribution du nitrate d'argent sur la silice. Utiliser une tige de verre pour briser les agglomérats présents dans le mélange. Lorsque tout le nitrate d'argent est ajouté, laisser reposer pendant 30 minutes. Par la suite, placer à l'étuve à environ 30 °C et augmenter graduellement la température de l'étuve jusqu'à environ 115 °C sur une période

de 5 heures. Conditionner à l'étuve à environ 115 °C pendant une nuit. Laisser refroidir à la température ambiante et mettre au dessiccateur.

6.9. Silice imprégnée d'hydroxyde de sodium 1,0 M 33 % (P/P NaOH : Silice)

Dans une bouteille de verre ambré munie d'un bouchon avec garniture de téflon, peser 50 g de silice purifiée. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par petites portions 24,6 g de la solution de NaOH 1,0 M, agiter après chaque addition afin d'uniformiser la distribution du NaOH 1,0 M sur la silice. Utiliser une tige de verre pour briser les agglomérats présents dans le mélange.

6.10. Gel de silice imprégné d'acide sulfurique 44 % (P/P H₂SO₄ : Silice)

Dans un bécher, peser 78,6 g de H₂SO₄. Dans une bouteille de verre ambré munie d'un bouchon avec garniture de téflon, peser 100 g de gel de silice purifié. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par portion d'environ 5 ml de H₂SO₄, agiter après chaque addition afin d'uniformiser la distribution du H₂SO₄ sur le gel de silice. Utiliser une tige de verre pour briser les agglomérats présents dans le mélange.

6.11. Oxyde d'aluminium 90 Activité 1 (CAS n° 1344-28-1)

Cette alumine est un oxyde d'aluminium dont la granulométrie est de 70-230 Mesh (EMD). Elle est utilisée telle que reçue et conservée au dessiccateur après la première utilisation.

6.12. Hexane, C₆H₁₄ (CAS n° 110-54-3)

6.13. Toluène, C₆H₅CH₃ (CAS n° 108-88-3)

6.14. Dichlorométhane, CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)

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

6.16. Isooctane, (CH₃)₃CCH₂CH(CH₃)₂ (CAS n° 540-84-1)

6.17. Solution étalon de recouvrement à 12,5 et 25 pg/μl

La solution d'étalon de recouvrement est faite à partir de solutions commerciales diluées dans l'isooctane de manière à obtenir une concentration finale de 50 et 100 pg/μl.

| <u>Étalons de recouvrement PCDD</u> | <u>Étalons de recouvrement PCDF</u> |
|--|--|
| <u>$^{13}\text{C}_{12}$-2,3,7,8-TCDD</u> | <u>$^{13}\text{C}_{12}$-2,3,7,8-TCDF</u> |
| <u>$^{13}\text{C}_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDD</u> | <u>$^{13}\text{C}_{12}$-1,2,3,7,8-PeCDF</u> |
| <u>$^{13}\text{C}_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDD</u> | <u>$^{13}\text{C}_{12}$-2,3,4,7,8-PeCDF</u> |
| <u>$^{13}\text{C}_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDD</u> | <u>$^{13}\text{C}_{12}$-1,2,3,4,7,8-HxCDF</u> |
| <u>$^{13}\text{C}_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD</u> | <u>$^{13}\text{C}_{12}$-1,2,3,6,7,8-HxCDF</u> |
| <u>$^{13}\text{C}_{12}$-OCDD</u> | <u>$^{13}\text{C}_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDF</u> |
| | <u>$^{13}\text{C}_{12}$-2,3,4,6,7,8-HxCDF</u> |
| | <u>$^{13}\text{C}_{12}$-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF</u> |
| | <u>$^{13}\text{C}_{12}$-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF</u> |

6.18. Solution étalon volumétrique à 50 pg/μl

La solution d'étalon volumétrique est faite à partir de solutions commerciales diluées dans l'isooctane de manière à obtenir une concentration finale de 50 pg/μl.

| <u>Étalons volumétriques</u> |
|--|
| <u>$^{13}\text{C}_{12}$-1,2,3,4-TCDD</u> |
| <u>$^{13}\text{C}_{12}$-1,2,3,7,8,9-HxCDD</u> |

6.19. Solutions étalons de calibration de 0,25 à 200 pg/μl dans l'isooctane

Ces solutions sont obtenues à l'aide de mélanges de PCDD et PCDF disponibles dans le commerce. Ces mélanges contiennent déjà les étalons de recouvrement et les étalons volumétriques aux concentrations indiquées ci-dessus. Seulement une dilution est nécessaire.

| Solutions étalons de calibration | Concentration visée (pg/μl) | | | |
|----------------------------------|-----------------------------|------|------|------|
| | CS1* | CS2* | CS3* | CS4* |
| 2,3,7,8 - TCDD | 0,25 | 1 | 5 | 20 |
| 2,3,7,8 - TCDF | 0,25 | 1 | 5 | 20 |
| 1,2,3,7,8 - PeCDD | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,7,8 - PeCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 2,3,4,7,8 - PeCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,4,7,8 - HxCDD | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,6,7,8 - HxCDD | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,7,8,9 - HxCDD | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,4,7,8 - HxCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,6,7,8 - HxCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,7,8,9 - HxCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 2,3,4,6,7,8 - HxCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |

| Solutions étalons de calibration | Concentration visée (pg/μl) | | | |
|----------------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|------------|
| | CS1* | CS2* | CS3* | CS4* |
| 1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD | <u>1,25</u> | <u>5</u> | <u>25</u> | <u>100</u> |
| 1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF | <u>1,25</u> | <u>5</u> | <u>25</u> | <u>100</u> |
| 1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF | <u>1,25</u> | <u>5</u> | <u>25</u> | <u>100</u> |
| OCDD | <u>2,5</u> | <u>10</u> | <u>50</u> | <u>200</u> |
| OCDF | <u>2,5</u> | <u>10</u> | <u>50</u> | <u>200</u> |

* : CS1, CS2, CS3, CS4 réfèrent aux différents types de solutions de calibration (CS)

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL

Toute la verrerie utilisée pour l'ensemble de ces procédures doit être préalablement décontaminée selon la procédure suivante :

- Après utilisation, rincer la vaisselle à l'acétone et laisser tremper dans la solution de DECON (2 - 4 %) ou l'équivalent pendant une nuit.
- Laver au lave-vaisselle.
- Juste avant de l'utiliser, la verrerie doit être rincée à l'hexane et au dichlorométhane.

NOTE – Pour éviter la contamination des blancs et des échantillons, la vaisselle utilisée est traitée à l'acide sulfochromique au minimum pendant 2 heures avant d'être lavée au lave-vaisselle.

7.1.1. Décontamination des mousses et filtres pour air ambiant (PUF) et de la résine pour les rejets à l'atmosphère

- La décontamination des mousses et de la résine se fait avec le système d'extraction accéléré de solvant (ASE). Voir le document interne s'y rattachant.
- Lorsque le cycle d'extraction est complet, retirer les mousses délicatement et les faire sécher sous la hotte, dans des béciers de 2 litres ou sur une grande feuille de papier aluminium décontaminée trois fois à l'hexane et trois fois au dichlorométhane.
- Lorsque les mousses sont sèches, les insérer dans les cylindres de transport (ces cylindres doivent avoir été lavés au préalable à l'aide de papier absorbant imbibé d'hexane). Envelopper ces cylindres avec du papier d'aluminium préalablement décontaminé et apposer une étiquette indiquant la date de décontamination. Les insérer dans des sacs de plastique et conserver au réfrigérateur ou au congélateur.

- Pour la résine, lorsque le cycle du ASE est complété, retirer la résine et la conserver dans un pot en verre ambré préalablement décontaminé au congélateur.

7.1.2. Décontamination des filtres de téflon pour air ambiant

- Décontaminer les filtres de téflon ou de verre en rinçant trois fois à l'hexane les deux côtés du filtre. Mettre ensuite ceux-ci au four à 300 °C pour une nuit (minimum 8 heures). Mettre au dessiccateur et peser jusqu'à poids constant.
- Envelopper dans du papier d'aluminium et conserver au dessiccateur.

7.2. EXTRACTION

Pour des matrices aqueuses, le blanc sera constitué de 150 ml de dichlorométhane enrichi avec une solution d'étalons de recouvrement, et un filtre enrichi avec une solution d'étalons de recouvrement est également extrait. Pour des matrices solides, le blanc sera constitué uniquement des réactifs normalement utilisés dans cette série. Pour les échantillons d'air ambiant, le blanc sera constitué d'une mousse de polyuréthane et d'un filtre. Pour les échantillons de rejets à l'atmosphère, le blanc est constitué de résine uniquement.

7.2.1. Extraction des liquides aqueux

1^{re} étape : Préparation de l'échantillon

- Le volume nécessaire à la réalisation d'une analyse doit être mesuré à l'aide d'un cylindre gradué préalablement décontaminé, à moins que le volume de l'échantillon corresponde exactement au trait de jauge soit 800 ml. Avant de mesurer ce volume, agiter l'échantillon pendant 1 à 2 minutes. Noter le volume précis d'échantillon et retransférer l'échantillon dans sa bouteille originale ou dans une bouteille de 1 litre en verre ambré. Le volume d'eau peut aussi être mesuré seulement après l'extraction lors de la séparation de la phase organique.
- Acidifier l'échantillon à $\text{pH} \leq 2$ à l'aide de H_2SO_4 .
- Préparer la solution de fortification de l'échantillon en ajoutant, dans un tube jetable de 15 ml, 1 ml d'acétone et 100 (ou 200 μl si une division d'échantillon est prévue) des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF (12,5 $\text{pg}/\mu\text{l}$).
- À l'aide d'une pipette Pasteur, transférer la solution de fortification à l'échantillon et rincer le tube avec deux portions successives d'acétone d'environ 1 ml.
- Introduire un barreau magnétique décontaminé recouvert de téflon et débiter l'agitation. Laisser agiter pendant 30 minutes.

2^e étape : Filtration de l'échantillon et extraction du filtrat et du filtre

- Préparer un appareil à filtration avec un Büchner de 10 cm muni d'un filtre en fibre de verre dont la porosité est de 1,2 μm et d'un erlenmeyer à vide. Bien décontaminer la verrerie.
- Filtrer l'échantillon sous vide et récupérer le filtre ou les filtres dans une fiole à centrifugation et immerger le filtre (50 à 75 ml) avec une solution hexane-acétone 50 : 50 (V/V). Changer de filtre si la vitesse de filtration ralentit à cause de l'obturation des pores du filtre.

NOTE – Attendre que le filtre soit sec avant de le retirer du Büchner.

- Extraire les filtres au bain à ultrasons pendant 2 minutes.
- Répéter l'extraction deux autres fois avec une portion fraîche d'hexane-acétone 50 : 50 (V/V).
- Récupérer ces trois portions (extractions) dans un ballon de 500 ml et concentrer l'extrait à l'aide d'un évaporateur rotatif à la température ambiante jusqu'à un volume d'environ 3 ml.
- Récupérer le filtrat dans sa bouteille de verre ambré.
- Rincer le Büchner et l'erlenmeyer à vide avec environ 150 ml de dichlorométhane, et transférer ce dichlorométhane dans la bouteille de verre ambré.
- Placer la bouteille de verre ambré contenant le filtrat et le dichlorométhane sur une plaque agitatrice et laisser agiter au minimum 1 heure. Lors de l'agitation, s'assurer que le vortex est suffisamment fort pour bien mélanger ensemble le dichlorométhane et l'eau. Cette étape peut être omise si l'échantillon aqueux est exempt de particules.
- Placer ensuite cette bouteille sur un agitateur rotatif [à environ 12 tours/min](#) pour la nuit.

3^e étape : Séparation du filtrat et combinaison des phases particulières et dissoutes

- Placer un ballon de 500 ml sous une colonnette de sulfate de sodium. Rincer le ballon ainsi que le sulfate de sodium avec environ 30 ml de dichlorométhane.
- Transférer l'extrait de 3 ml de la phase particulière dans la colonnette de sulfate de sodium. Rincer le ballon avec 3 portions d'hexane et transférer le solvant de rinçage dans la colonnette.
- Transférer la phase dichlorométhane contenue dans la bouteille de verre ambré à l'aide d'une pipette jetable de 25 ml sur la colonnette de sulfate de sodium qui a servi à l'assèchement de la phase particulière.
- Ajouter 75 ml de dichlorométhane dans la bouteille de verre ambré, placer sur une plaque agitatrice pour environ 10 minutes et remettre à l'agitateur rotatif pour un minimum de 2 heures.

- Séparer de nouveau la phase organique comme il est mentionné plus haut et combiner ce deuxième extrait au premier après l'avoir asséché sur la colonnette de sulfate de sodium. Ajouter alors 20 ml d'hexane pour le transfert de solvant.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif (température ambiante).
- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

7.2.2. Extraction des solides

1^{re} étape : Préparation de l'échantillon

- L'échantillon solide est déposé dans un vase de Pétri préalablement décontaminé (environ 30 - 40 grammes d'échantillon) et placé sous la hotte pour une période de 24 heures ou jusqu'à l'obtention d'un poids constant, soit une différence acceptable de 0,5 mg entre 2 pesées effectuées à environ 2 heures d'intervalle. Prendre note du poids de l'échantillon humide et sec (première et deuxième pesée). [Les résidus solides ne sont pas séchés.](#)
- Une fois sec, l'échantillon peut être broyé finement si de gros agrégats sont visibles.

2^e étape : Extraction des solides

Note : les solides peuvent également être extraits au ASE, voir document interne.

- Introduire environ 5 g du solide dans la cartouche [pour soxhlet](#). Noter le poids sec, le poids peut varier selon les besoins.
- [Pour les résidus solides, ajouter du sulfate de sodium anhydre directement dans la cartouche pour assécher l'échantillon et triturer.](#)
- Introduire la cartouche dans le soxhlet préalablement décontaminé à reflux au dichlorométhane.
- Ajouter directement sur le solide 100 µl (ou 200 µl si une division d'échantillon est prévue) des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF (12,5 pg/µl).
- Verser environ 300 ml de toluène dans le soxhlet.
- Compléter le montage de l'appareil à reflux et extraire l'échantillon durant une nuit au rythme de 3 à 5 cycles/heure.
- Après la nuit, laisser refroidir et récupérer le maximum de solvant possible dans le ballon.
- Démontez l'appareil et siphonner le solvant qui reste dans le soxhlet.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif (environ 30 °C).
- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 à 3 ml.

- Changer de solvant en ajoutant environ 20 ml d'hexane et reprendre l'étape de concentration, jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

7.2.3. Extraction des échantillons d'air

7.2.3.1 Train d'échantillonnage (rejets à l'atmosphère)

- Pour l'extraction des trains d'échantillonnage, il faut se rapporter aux différentes natures de la composition du train. Si seulement la résine doit être extraite, suivre la procédure d'extraction par solvant accéléré (ASE).
- Ajouter de façon uniforme et directement **sur la résine** 100 μl (Si une division d'échantillon est demandée, 200 μl) de la solution d'étalons de recouvrement à 12,5 pg/ μl .
- Lorsque le cycle d'extraction est complet, évaporer l'extrait sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas environ 26°C.
- Ajouter 20 ml d'hexane dans le ballon et reprendre l'évaporation jusqu'à un volume d'environ 1 ml.

7.2.3.2 Filtre et mousses de polyuréthane (PUF pour air ambiant)

7.2.3.2.1 Préparation de l'échantillon

- À la réception des échantillons, vérifier l'identification de chacune des composantes. Le filtre, comme les deux mousses de polyuréthane, devraient être emballés dans des feuilles d'aluminium.
- Ouvrir le papier aluminium contenant le filtre et le laisser sécher au dessiccateur durant un minimum de 6 heures, peser le filtre et noter ce poids sur l'enveloppe de réception du filtre afin d'évaluer le poids des particules.
- Si nécessaire, déterminer le débit moyen par la lecture de la charte, enregistrer les résultats (poids et débit) et calculer le volume échantillonné.

7.2.3.2.2 Extraction du filtre et des mousses de polyuréthane (PUF)

- Introduire les deux mousses de polyuréthane et le filtre dans la cellule d'extracteur ASE en se référant au document interne.
- Ajouter de façon uniforme et directement **sur une des deux mousses** 100 μl (Si une division d'échantillon est demandée, 200 μl) de la solution d'étalons de recouvrement à 12,5 pg/ μl .

- Lorsque le cycle d'extraction est complet, évaporer l'extrait sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas environ 26 °C.
- Ajouter 20 ml d'hexane dans le ballon et reprendre l'évaporation jusqu'à un volume d'environ 1 ml.

7.2.4. Extraction des échantillons biologiques et des tissus végétaux selon la méthode soxhlet

NOTE – Les tissus biologiques peuvent aussi être extraits selon la technique « Quechers » et purifiés par GPC.

1^{re} étape : Préparation de l'échantillon

- L'échantillon, préalablement homogénéisé, est déposé dans un plat de Pétri préalablement décontaminé (environ 10 - 15 grammes d'échantillon) et placé au lyophilisateur pour une période de 48 heures pour les tissus biologiques et de 60 heures pour les tissus végétaux. Prendre note du poids de l'échantillon humide dans le cahier de laboratoire.
- Pour les tissus biologiques, une fois secs, couper l'échantillon en morceaux à l'aide d'un scalpel décontaminé.

2^e étape : Extraction des tissus biologiques et des tissus végétaux

- Les cartouches pour extracteur en cellulose (33 mm × 118 mm) sont traitées de la façon suivante avant usage : introduire dans le soxhlet la cartouche pour extracteur et un volume de 300 ml de toluène; laisser refluer pendant toute une nuit.
- Retirer la cartouche pour extracteur, la déposer dans un bécher et laisser sécher sous la hotte avant d'introduire l'échantillon à extraire. Rejeter le toluène ayant servi au prétraitement.
- Introduire tout l'échantillon lyophilisé pour les tissus biologiques et entre 5 et 10 g pour les tissus végétaux dans la cartouche pour extracteur préalablement traité.
- Introduire la cartouche dans un soxhlet préalablement décontaminé à reflux au dichlorométhane.
- Ajouter directement sur l'échantillon lyophilisé 100 µl (ou 200 µl si une division d'échantillon est prévue) des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF (12,5 pg/µl).
- Verser environ 300 ml de toluène dans le soxhlet.
- Compléter le montage de l'appareil à reflux et éviter l'exposition aux rayons ultraviolets.
- Extraire l'échantillon durant une nuit au rythme de 3 à 5 cycles/heure.
- Laisser refroidir et récupérer le maximum de solvant possible dans le ballon.
- Démontez l'appareil et siphonner le reste de solvant de l'extracteur.

- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif (environ 30 °C).
- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 - 3 ml.
- Changer de solvant en ajoutant environ 20 ml d'hexane et reprendre l'étape de concentration, jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 à 3 ml.

7.3. PURIFICATION

7.3.1. Purification par traitement à l'acide

Certains échantillons, tels que les tissus biologiques, les végétaux et certains sols fortement organiques, nécessitent un traitement à l'acide. Le blanc et le matériel de référence doivent suivre le même traitement.

- Transférer l'extrait à être traité à l'acide dans un tube à centrifugation de 25 ml préalablement décontaminé (jaugé à 6 ml) et rincer le ballon avec trois portions successives d'environ 2 ml d'hexane.
- Ajuster à 6 ml avec de l'hexane.
- Ajouter 15 ml d'acide sulfurique concentré.
- Brassier sur un agitateur culbuteur « de type Réax » durant une nuit.
- Centrifuger pendant environ 10 minutes.
- Extraire la partie organique (phase supérieure) et transférer dans un tube à centrifuger décontaminé et jaugé à 1 ml.
- Évaporer sous jet d'azote le tube contenant la partie organique jusqu'à un volume de 1 ml.
- L'échantillon est maintenant prêt pour la purification sur colonne silice multicouche.

7.3.2. Purification sur colonne silice multicouche

Préparation de la colonne

- Utiliser une colonne de 20 mm Di × 230 mm préalablement décontaminée.
- Ajouter comme indiqué dans la figure 2 :
 - un tampon de laine de verre traitée
 - 0,75 g de silice imprégnée de AgNO₃ 10 %
 - 0,5 g de silice purifiée
 - 1,0 g de silice imprégnée de NaOH 1,0 M 33 %
 - 0,5 g de silice purifiée
 - 4,0 g de silice imprégnée de H₂SO₄ 44 %
 - 2,0 g de silice purifiée

- 4,0 g ou 1 cm de Na_2SO_4

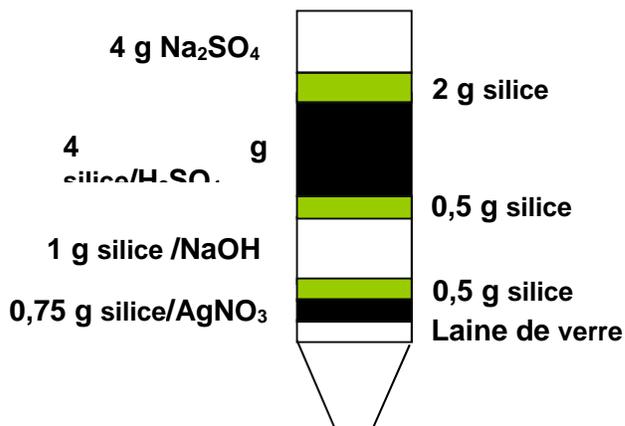


Figure 1 - *Colonne multicouche*

- Frapper le long de la paroi de la colonne entre chaque addition afin de tasser et d'obtenir des couches planes.
- Pour chacune des colonnes, préparer 100 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane).
- Laver cette colonne avec 35 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane).
- Placer un ballon à évaporation de 125 ml sous la colonne et transférer l'extrait avec une pipette Pasteur sur la colonne. Rincer le ballon contenant l'extrait concentré avec trois portions successives de 5 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane).
- Éluer la colonne avec 50 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane). Le volume total d'élution équivaut à 65 ml.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif. Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

7.3.3. Purification sur colonne d'alumine 3 fractions

Préparation de la colonne

Dans une colonne décontaminée (Di 6 -7 mm), ajouter dans l'ordre :

- un peu de laine de verre purifiée
- 2 g d'alumine gardée au dessiccateur
- 0,5 cm de Na_2SO_4
- Décontaminer un tube de 15 ml et deux ballons de 125 ml pour chaque extrait à purifier.
- Jauger le tube à 500 μl précisément.

Purification sur la colonne

- Si nécessaire, concentrer sous azote les tubes d'extrait à 1 ml avant la purification sur colonne.
- Pour chacune des colonnes, préparer : 19 ml de dichlorométhane/hexane (1 % de dichlorométhane); 20 ml de dichlorométhane/hexane (5 % de dichlorométhane) et 25 ml de dichlorométhane/hexane (50 % de dichlorométhane).
- Rincer la colonne avec 8 ml de dichlorométhane/hexane 1 % juste avant d'ajouter l'extrait.
- Ajouter l'extrait et rincer le tube trois fois à partir du 11 ml de dichlorométhane 1% utilisé pour la F1.
- Récupérer les fractions d'éluat comme suit :
 - F1 : 11 ml de dichlorométhane/hexane 1 % + 1 ml d'échantillon (tube de 15 ml);
 - F2 : 20 ml de dichlorométhane/hexane 5 % (ballon de 125 ml);
 - F3 : 25 ml de dichlorométhane/hexane 50 % (ballon de 125 ml).
- La fraction F1 contient la majorité des congénères de BPC. La fraction F2 contient les congénères de BPC planaires. La **fraction F3** contient l'ensemble des congénères de dioxines et furanes chlorés. Cette fraction F3 est alors concentrée à l'évaporateur sous vide jusqu'à environ 1 - 2 ml. Ensuite, elle est transférée dans un tube de 15 ml et concentrées par évaporation sous jet d'azote jusqu'à environ 50 µl.
- Si l'analyse des BPC planaires et coplanaires est requise, la fraction F-1 est modifiée de la façon suivante : le premier 8 ml est récupéré dans le tube de 15 ml et le 3 ml suivant est récupéré dans le ballon avec la fraction F-2

7.3.4. Purification sur colonne d'alumine 3 fractions grand format

NOTE – Certains extraits nécessitent une purification sur une colonne d'alumine de grand format. Cette étape supplémentaire peut être effectuée en remplacement de la purification 3 fractions, ou encore par la suite si la F3 n'est pas assez purifiée.

Préparation de la colonne

Dans une colonne de 25 mm Di × 300 mm préalablement décontaminée, ajouter dans l'ordre :

- un peu de laine de verre purifiée
- 40 ml de dichlorométhane/hexane (1% de dichlorométhane)
- 25 g d'alumine gardée au dessiccateur. Taper légèrement la colonne afin d'obtenir une surface plane et un volume uniforme de l'adsorbant. Laisser ensuite le dichlorométhane/hexane s'écouler jusqu'à l'égalité de l'alumine.
- Décontaminer un tube de 15 ml et un ballon de 500 ml pour chaque extrait à purifier.

Purification sur la colonne

- Si nécessaire, concentrer sous azote les tubes d'extrait à 1 ml avant la purification sur colonne.
- Pour chacune des colonnes, préparer : 110 ml de dichlorométhane/hexane (1 % de dichlorométhane); 200 ml de dichlorométhane/hexane (5 % de dichlorométhane) et 250 ml de dichlorométhane/hexane (50 % de dichlorométhane).
- Ajouter l'extrait et rincer le tube trois fois à partir du 110 ml de dichlorométhane 1 % utilisé pour la F1.
- Éluer comme suit :
 - F1 : 110 ml de dichlorométhane/hexane 1 % + 1 ml d'échantillon (au rebut)
 - F2 : 200 ml de dichlorométhane/hexane 5 % (au rebut)
 - F3 : 250 ml de dichlorométhane/hexane 50 % (ballon de 500 ml).
- La fraction F3 contient l'ensemble des congénères de dioxines et furanes chlorés. Cette fraction F3 est alors concentrée à l'évaporateur sous vide jusqu'à environ 1 - 2 ml. Ensuite, elle est transférée dans un tube de 15 ml et concentrée par évaporation sous jet d'azote jusqu'à environ 50 µl. Combiner les fractions F1 et F2 et conserver au cas où la purification devrait être reprise.

7.3.5. Mise en vial

- La fraction F3 contenant les PCDD-PCDF est transférée dans un microtube de verre, suivie de deux portions de rinçage à l'hexane, et évaporée à sec. On ajoutera immédiatement 25 µl de la solution étalon volumétrique pour le dosage des PCDD-PCDF (50 pg/µl dans l'isooctane).

7.4. DOSAGE DES DIBENZO-P-DIOXINES ET DIBENZOFURANES POLYCHLORÉS

Analyser les solutions étalons et les échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse opérant à une résolution statique d'au moins 10 000, en mode d'ions sélectifs, en mesurant la largeur du pic du PFK à la masse 331 (ou toute autre masse appropriée) à 5 % de sa hauteur.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

INJECTEUR : On column
Température initiale : 100 °C pendant 0 min
Programmation : 100 °C/min jusqu'à 315 °C et maintenir 20 min
Volume d'injection : 1 µl

COLONNE : RTX-Dioxin2 de 60 m × 0,25 mm Di, avec une phase stationnaire de 0,25 µm d'épaisseur ou équivalent
Température initiale : 100 °C pendant 1,0 min
Rampe n° 1 : 40 °C/min
Température : 200 °C pendant 0,0 min
Rampe n° 2 : 3 °C/min
Température : 235 °C pendant 10 min
Rampe n° 3 : 8 °C/min
Température : 315°C pendant 17 min

GAZ VECTEUR : Hélium avec un débit constant de 1 ml/min

Les conditions du spectromètre de masse sont les suivantes :

Mode d'ionisation : Impact Électronique (IE)
Temps de balayage : 10 ms
Temps de séjour : 50 ms/ion pour les PCDF, les PCDD et
50 ms/ion pour les PCDE
Énergie d'ionisation : Environ 35 eV (peut être optimisé au besoin)

La résolution de l'appareil doit être vérifiée avant toute série d'analyse. Des copies papier de la forme et de la largeur des pics doivent être disponibles.

L'analyse des PCDD et PCDF se fait en mode de balayage d'ions sélectifs en séparant les congénères en cinq groupes. L'aimant de l'appareil doit se situer à une masse [médiane du groupe d'ions](#) à doser, puis le voltage d'accélération doit être calibré de façon à enregistrer tous les ions de ce groupe.

Au début, ou lors de tout changement aux conditions chromatographiques, un mélange contenant le premier et le dernier isomère de chaque groupe à éluer du système chromatographique doit être injecté de façon à définir les domaines d'acquisition des cinq groupes. Un mélange permettant de vérifier les performances de la colonne chromatographique doit également être injecté. Ce mélange contient la 2,3,7,8-TCDD et ses plus proches voisins en concentration égale.

L'intensité de chaque masse d'ancrage doit être enregistrée et ne doit pas avoir de variations soudaines importantes à l'intérieur de sa propre fenêtre. Plusieurs variations soudaines peuvent être indicatrices de la présence d'interférents, ce qui peut réduire substantiellement la sensibilité de l'instrument. La réinjection de cet échantillon à cette étape ne résoudra pas le problème; la seule option viable est de purifier davantage l'extrait, jusqu'à ce que l'intensité de la masse d'ancrage demeure à l'intérieur des limites acceptables. Ces enregistrements doivent être conservés et disponibles pour consultation ultérieure.

Ordre d'élution des constituants d'un mélange de PCDD et de PCDF

| Dioxine furane | 1 ^{er} isomère à éluer | Dernier isomère à éluer | Temps de rétention approximatif (min) |
|----------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| TCDD | 1,3,6,8- | 1,2,8,9- | 27,30 – 32,30 |
| TCDF | 1,3,6,8- | 1,2,8,9- | 26,00 -32,30 |
| PeCDD | 1,2,4,6,8/1,2,4,7,9- | 1,2,3,8,9- | 32,15 – 35,90 |
| PeCDF | 1,3,4,6,8- | 1,2,3,8,9- | 32,30 – 35,90 |
| HxCDD | 1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9- | 1,2,3,4,6,7- | 36,00 – 39,30 |
| HxCDF | 1,2,3,4,6,8- | 1,2,3,4,8,9- | 36,50 – 39,50 |
| HpCDD | 1,2,3,4,6,7,8- | 1,2,3,4,6,7,9- | 42,8 - |
| HpCDF | 1,2,3,4,6,7,8- | 1,2,3,4,7,8,9- | 41,2 – 43,6 |
| OCDD | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 48,0 |
| OCDF | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 48,4 |

Masses ioniques pour l'analyse des PCDD et des PCDF

| Composé | Ion de quantification | | Rapport isotopique | Limites de contrôle acceptables |
|---|-----------------------|----------|--------------------|---------------------------------|
| | m1 | m2 | | |
| Groupe 1 | | | | |
| TCDF | 303,9016 | 305,8987 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| ¹³ C ₁₂ -TCDF | 315,9419 | 317,9389 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| TCDD | 319,8965 | 321,8936 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| ¹³ C ₁₂ -TCDD | 331,9368 | 333,9339 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| HxCDE* | 375,8364 | | M+2 | |
| PFK | 316,9824 | | Ancrage | |
| Groupe 2 | | | | |
| PeCDF | 339,8597 | 341,8567 | M+2/M+4 | 1,32 - 1,78 |
| ¹³ C ₁₂ -PeCDF | 351,9000 | 353,8970 | M+2/M+4 | 1,32 - 1,78 |
| PeCDD | 353,8576 | 355,8546 | M/M+2 | 0,53 - 0,71 |
| ¹³ C ₁₂ -PeCDD | 367,8949 | 369,8919 | M+2/M+4 | 1,32 - 1,78 |
| HpCDE* | 409,7974 | | M+2 | |
| PFK | 366,9792 | | Ancrage | |
| Groupe 3 | | | | |
| HxCDF | 373,8208 | 375,8178 | M+2/M+4 | 1,05 - 1,43 |
| ¹³ C ₁₂ -H ₆ CDF | 383,8639 | 385,8610 | M/M+2 | 0,43 - 0,59 |
| H ₆ CDD | 389,8157 | 391,8127 | M+2/M+4 | 1,05 - 1,43 |
| ¹³ C ₁₂ -HxCDD | 401,8559 | 403,8529 | M+2/M+4 | 1,05 - 1,43 |
| OCDE* | 445,7555 | | M+4 | |
| PFK | 380,9760 | | Ancrage | |
| Groupe 4 | | | | |
| HpCDF | 407,7818 | 409,7789 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| ¹³ C ₁₂ -HpCDF | 419,8220 | 421,8191 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| HpCDD | 423,7766 | 425,7737 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| ¹³ C ₁₂ -HpCDD | 435,8169 | 437,8140 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| NCDE* | 479,7165 | | M+4 | |
| PFK | 430,9728 | | Ancrage | |
| Groupe 5 | | | | |
| OCDF | 441,7428 | 443,7398 | M+2/M+4 | 0,76 - 1,02 |
| OCDD | 457,7378 | 459,7348 | M+2/M+4 | 0,76 - 1,02 |

| Composé | Ion de quantification | | Rapport isotopique | Limites de contrôle acceptables |
|-------------------------------------|-----------------------|----------|--------------------|---------------------------------|
| | m1 | m2 | | |
| ¹³ C ₁₂ -OCDD | 469,7780 | 471,7750 | M+2/M+4 | 0,76 - 1,02 |
| DCDE* | 513,6775 | | M+4 | |
| PFK | 454,9728 | | Ancrage | |

* Le signal de cet ion doit être absent, ou jugé négligeable, lors de la détermination des PCDF, car le rapport isotopique est identique à celui du furane.

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données.

8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES SUBSTANCES RECHERCHÉES

Les constituants sont reconnus comme des PCDD et des PCDF si les résultats de la GC-MS satisfont aux critères suivants :

1. Le signal obtenu pour chacun des deux ions choisis, ou la somme des deux ions de chacun des composés, doit être au moins trois fois plus élevé que le bruit de fond (rapport signal/bruit > 3).
2. Le rapport isotopique des ions choisis ne doit pas s'écarter de plus de 15 % du rapport obtenu pour le composé correspondant dans la solution étalon ou le rapport isotopique calculé théoriquement.
3. Le temps de rétention pour les deux ions de quantification doit correspondre à 1 seconde près.
4. La réponse pour l'ion PCDE doit être absente ou faible par rapport aux pics des analytes pour la détermination des PCDF (voir le tableau 4).
5. Le temps de rétention des PCDD et PCDF nature coïncide à 2 secondes près avec le temps de rétention du même isomère marqué (normalement, le temps de rétention de l'isomère marqué est inférieur de 1 à 2 secondes à celui de la molécule non marquée).

8.2. MÉTHODE DE QUANTIFICATION AVEC UNE SOLUTION ÉTALON VOLUMÉTRIQUE

Cette méthode (aussi appelée méthode de normalisation interne) est basée sur la linéarité des mesures du spectromètre de masse dans les intervalles séparant une série de quatre points ou plus sur une courbe d'étalonnage. La méthode de la solution étalon volumétrique est facilement intégrée à l'expression automatisée des résultats d'analyse.

Dans ce cas, les coefficients de réponse obtenus par le dosage des inconnus non marqués sont corrélés aux coefficients de réponse obtenus pour le dosage des ajouts marqués (utilisés comme étalons analogues) qui leur correspondent. Ces coefficients de réponse relatifs (RRF) restent constants pour tout l'intervalle de linéarité du spectromètre de masse. En utilisant conjointement ces coefficients de réponse relatifs et les résultats des étalons de recouvrement, mesurés dans l'échantillon lors de l'analyse, il est possible de calculer directement les concentrations de PCDD

et de PCDF sans avoir, au préalable, calculé le pourcentage de recouvrement de ces étalons ajoutés à l'échantillon. Ce pourcentage de recouvrement doit néanmoins être calculé séparément et communiqué, car il donne une indication de la qualité des résultats publiés.

Les résultats de la courbe d'étalonnage qui servent à établir les coefficients de réponse relatifs doivent être d'une qualité suffisante et définissable. L'écart type relatif (RSD) des coefficients relatifs moyens établis pour les quatre ou cinq points de la courbe d'étalonnage doit être inférieur à ± 15 %. Cette dernière valeur correspond effectivement à un critère de linéarité. Pour des cas exceptionnels mais explicables, il est possible d'enlever un point d'étalonnage pour un analyte particulier si au moins trois points de courbe de bonne qualité existent toujours pour cet analyte.

Les coefficients de réponse relatifs pour les étalons nature (RRF_{nat}) et les étalons de recouvrement (RRF_{surr}) se calculent à l'aide des équations suivantes:

$$RRF_{nat} = \frac{A_{nat.} \times C_{surr.}}{A_{surr.} \times C_{nat.}} \quad \text{et} \quad RRF_{surr.} = \frac{A_{surr.} \times C_{istd.}}{A_{istd.} \times C_{surr.}}$$

où

RRF_{nat} : coefficient de réponse relatif (étalon nature sur étalon de recouvrement);

RRF_{surr} : coefficient de réponse relatif (étalon de recouvrement sur étalon volumétrique);

A_{nat} : aire(s) du ou des pic(s) produit(s) par le ou les ion(s) de quantification de l'étalon nature;

A_{surr} : aire(s) du ou des pic(s) produit(s) par le ou les ion(s) de quantification de l'étalon de recouvrement approprié;

A_{istd} : aire(s) du ou des pic(s) produit(s) par le ou les ion(s) de quantification (étalon volumétrique);

C_{nat} : concentration de l'étalon nature (pg/μl);

C_{surr} : concentration de l'étalon de recouvrement (pg/μl);

C_{istd} : concentration de la solution étalon volumétrique (pg/μl).

Au moyen des coefficients de réponse relatifs (RRFs), il est possible de calculer, à l'aide des équations qui suivent, les teneurs en PCDD et en PCDF dans les échantillons et le taux de recouvrement des étalons marqués ajoutés.

$$C(X) = \frac{A_x \times Q_{surr.}}{A_{surr.} \times RRF_{nat.} \times V} \quad \text{et} \quad \% R(X) = \frac{A_{surr.} \times Q_{istd.} \times 100}{A_{istd.} \times Q_{surr.} \times RRF_{surr.}}$$

où

RRF_{nat} : coefficient de réponse relatif (étalon nature sur étalon de recouvrement);

RRF_{surr} : coefficient de réponse relatif (étalon de recouvrement sur étalon volumétrique);

- $C(X)$: concentration du groupe d'homologue X ou du congénère spécifique, corrigé en fonction du taux de recouvrement de l'étalon de recouvrement correspondant, en pg/l (ou gramme pour échantillon solide) d'échantillon; (x = 1 isomère pour l'analyse par congénères spécifiques);
- A_x : la sommation des aires des K pics produits pour l'ion de quantification pour les n isomères du groupe homologue X (n = 1 pour l'analyse de congénère spécifique);
- $Q_{surr.}$: quantité, en pg, de l'étalon de recouvrement X ajouté à l'échantillon;
- $A_{surr.}$: aire(s) du ou des pic(s) produit(s) par l'ion de quantification de l'étalon de recouvrement mesuré dans l'échantillon;
- V : volume de l'échantillon en litre ou poids en gramme pour échantillon solide;
- % R(X) : taux de recouvrement de l'étalon de recouvrement X;
- $Q_{istd.}$: quantité, en pg, de l'étalon volumétrique ajouté à l'extrait d'échantillon;
- $A_{istd.}$: aire du ou des pic(s) produit(s) par les ions de l'étalon volumétrique présent dans l'extrait.

Pour un analyte faisant partie de la classe des groupes homologues et n'ayant pas de RRF spécifique, le RRF utilisé est le facteur de réponse relatif moyen des congénères ayant le même nombre d'atomes de chlore. La somme des concentrations des congénères spécifiques pour ce groupe donne la concentration totale pour ce groupe homologue.

Calcul sous forme d'équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD

La toxicité des mélanges de dioxines et furanes peut être évaluée par l'application d'un système que l'on appelle « facteur d'équivalence de toxicité ». Un facteur d'équivalence de toxicité est attribué à chacun des congénères substitués aux positions 2,3,7 et 8. Pour obtenir la concentration totale en équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD, il suffit de multiplier la concentration obtenue pour chacun de ces congénères par le facteur qui lui est assigné et de faire la sommation des 17 résultats. Cette sommation représente donc une concentration exprimée sous la forme d'équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD. Il importe de vérifier quel facteur s'applique à tout projet.

8.3. DÉTERMINATION DES LIMITES DE DÉTECTION

Le seuil de détection se définit comme la concentration minimale d'une substance qui produira un pic bien défini correspondant au rapport isotopique acceptable et dont le rapport signal/bruit ne sera pas inférieur à 3.

Les variables comme la matrice de l'échantillon, la quantité d'échantillon utilisée, le volume de l'extrait final, le volume d'injection, le taux de recouvrement des étalons marqués, la performance de la colonne de chromatographie, les paramètres utilisés, le bruit électronique ainsi que la sensibilité de l'appareil peuvent tous influencer directement le seuil de détection de la méthode.

Le seuil de détection doit être corrigé en fonction du taux de recouvrement des étalons marqués ajoutés et peut se calculer comme suit :

$$LDM = \frac{3 \times N \times A / H \times Q_{surr.}}{A_{surr.} \times RRF_n \times V}$$

où

- N : bruit de fond exprimé en hauteur de pic;
- A/H : rapport entre la surface et la hauteur du pic produit par l'ion de quantification de l'étalon marqué;
- Q_{surr.} : quantité, en pg, de l'étalon de recouvrement ajouté à l'échantillon;
- A_{surr.} : aire du pic produit par l'ion de quantification de l'étalon de recouvrement;
- RRF_n : coefficient de réponse relatif (étalon nature sur étalon de recouvrement)
- V : volume de l'échantillon en litre ou poids en gramme pour échantillon solide.

Lorsqu'il y a lieu, le bruit pour chaque groupe d'isomères doit être déterminé à partir des chromatogrammes réels de l'échantillon. Cependant, lorsque la trace d'un ion de quantification renferme un large pic qui empêche l'observation du bruit, le bruit mesuré pour la trace du même ion, provenant de la solution témoin analysée le même jour, peut être utilisé à titre de valeur par défaut.

La sensibilité minimale acceptable pour l'instrument, basée sur un rapport signal/bruit ≥ 3 , doit être supérieure à 0,25 pg pour les TCDD et 1,0 pg pour l'OCDD. Pour chaque tranche de 8 à 12 heures où des échantillons sont analysés, un mélange CS doit être injecté afin de vérifier la courbe de calibration, ou un mélange CS1 afin de calculer la limite de détection.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

Critères d'acceptabilité

| | |
|---|--|
| Blanc de méthode | \leq LQM, sinon il est soustrait |
| Courbe d'étalonnage | L'écart type relatif (RSD) doit être ≤ 15 % |
| Étalons de vérification | ± 20 %, sauf CS1 ± 25 % pour 80 % des composés |
| Matériaux de référence (MR) | Chartes de contrôle ($\pm 3 \sigma$) |
| Duplicata | ± 30 % si les résultats $\geq 10 \times$ LQM |
| Étalons de recouvrement (<i>surrogates</i>) | 40 - 130 % |

Méthode d'analyse

Détermination des dibenzodioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode d'analyse est utilisée pour mesurer la concentration des dioxines et furanes chlorés possédant de 4 à 8 atomes de chlore. Cette méthode est applicable aux eaux usées, aux eaux de surface, à l'eau potable, aux effluents industriels, aux déchets liquides aqueux, aux sols, aux sédiments, aux résidus solides, à l'air ambiant, aux rejets à l'atmosphère, aux tissus biologiques et aux végétaux. Le domaine d'étalonnage des congénères est de 0,25 à 200 pg/µl.

Lors des analyses des dioxines et furanes par haute résolution, la limite de détection de la méthode doit être évaluée pour chacun des congénères ciblés, et ce, pour chaque échantillon. L'évaluation de la limite de détection s'effectue selon la procédure décrite à la section 8.3.

De façon générale, les limites de détection varient de 0,5 à 2 pg/l en fonction des congénères et du niveau de concentration des coextractants pour les échantillons aqueux, entre 0,5 et 4,0 pg/g en fonction des congénères pour les échantillons solides, sols, boues, sédiments, résidus solides, tissus biologiques et tissus végétaux. Pour les échantillons d'air ambiant, ces limites varient entre 5 fg/m³ et 40 fg/m³ en fonction des congénères pour des volumes d'air de l'ordre de 1500 m³. La présence d'interférences peut faire augmenter ces limites.

2. PRINCIPE ET THÉORIE

Chaque échantillon est fortifié avec une solution de PCDD et de PCDF marquée au carbone 13 (13C) avant le début des manipulations. Les échantillons aqueux sont extraits sous forme liquide-liquide avec le dichlorométhane. Les sédiments et sols sont séchés sous la hotte puis extraits au soxhlet avec le toluène comme solvant ou à l'aide d'un système d'extraction à solvant pressurisé (ASE) avec du dichlorométhane. Les résidus solides sont séchés au sulfate de sodium anhydre avant d'être extrait au soxhlet ou au ASE. Les échantillons d'air ambiant sont constitués de deux mousses de polyuréthane (PUF) et d'un filtre en fibre de verre recouvert de téflon; ce système permet ainsi de capter les contaminants associés aux particules sur le filtre et les contaminants à l'état gazeux sont adsorbés sur les mousses. Les filtres et les mousses sont extraits ensemble au dichlorométhane avec le ASE. Les tissus biologiques sont extraits par « Quechers » et purifiés par chromatographie par perméation de gel (GPC).

Les extraits sont ensuite purifiés sur une colonne multicouche et une colonne d'alumine (dans le cas de certaines matrices, un traitement préliminaire à l'acide sulfurique peut être nécessaire). L'extrait résultant est concentré à l'aide d'un évaporateur rotatif et sous un jet d'azote jusqu'à ce qu'il soit sec.

L'extrait est alors dissous avec une solution étalon pour injection et injecté dans un système de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse haute résolution ou équivalent. Les concentrations trouvées sont corrigées pour la récupération des étalons de recouvrement ajoutés au début des manipulations.

Un train d'échantillonnage de rejets à l'atmosphère est constitué d'une buse et sonde, d'un filtre, d'une résine et d'un barboteur. Les composantes sont extraites séparément selon la matrice et combinées avant le dosage.

3. 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 blanc de procédure. D'autres composés organiques coextraits peuvent interférer lors du dosage des dioxines et des furanes. La procédure de purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer. Cependant, il existe une possibilité d'interférence au niveau de la limite de détection en dépit de la procédure de purification utilisée lorsqu'il demeure une trop grande quantité de coextractants ou certains composés comme les polychloro-diphényles éthers qui génèrent les mêmes ions que les furanes par isomérisation à l'intérieur de la source d'ionisation. Dans de rares cas, lorsque la concentration en dioxines ou en furanes est extrêmement élevée, il peut y avoir saturation du détecteur, ce qui peut nuire à la détermination de la concentration des composés marqués.

4. CONSERVATION

Les renseignements sur la conservation des échantillons sont présentés dans les cahiers du *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales*.

Les données ci-après sont présentées à titre de renseignement seulement.

| Échantillon | Volume ou poids échantillonné | Volume ou poids analysé | Conservation | Délai de conservation |
|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|-----------------------------|------------------------|
| <u>Aqueux</u> | | | | |
| eau usée | 800 ml | 800 ml | Environ 4 °C | 28 jours |
| eau souterraine | 800 ml | 800 ml | Environ 4 °C | 14 jours |
| résidu liquide | 800 ml | 10 - 800 ml | Environ 4 °C | 6 mois |
| <u>Solide</u> | | | | |
| sol, sédiment, résidu solide | 100 – 500 g | 1 – 20 g sec | Congélateur Environ 4 °C | Indéfiniment 6 mois |
| <u>Tissu biologique</u> | 20 - 50 g | 10 - 20 g humide | Congélateur | Indéfiniment |
| <u>Tissu végétal</u> | 20 - 50 g | 5 - 10 g sec | Congélateur | Indéfiniment |
| <u>Air ambiant</u> | 200 - 2 000 m ³ | entier | Congélateur | Indéfiniment |

5. MATÉRIEL ET APPAREILLAGE

- 5.1. Chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (haute résolution, HRMS ou un APGC-MSMS)
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire de type RTX-Dioxin2 d'une longueur de 60 m x 0,25 mm Di dont la phase est d'une épaisseur de 0.25 µm
- 5.3. Colonnes en verre de 20 mm Di x 230 mm (purifications multicouches)
- 5.4. Colonnes en verre de 10 mm Di x 115 mm (alumine 3 fractions)
- 5.5. Colonne en verre de 25 mm Di x 300 mm (purification alumine 3 fractions grand format)
- 5.6. Système d'extraction à solvant pressurisé (ASE)
- 5.7. Chromatographe par perméation de gel (GPC)

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

L'eau utilisée est déminéralisée.

Tous les solvants utilisés sont de qualité pesticide (distillés dans le verre) ou l'équivalent.

Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

- 6.1. Acide sulfurique, H₂SO₄ (CAS n° 7664-93-9)

6.2. Solution d'hydroxyde de sodium 1,0 M, NaOH (CAS n° 1310-73-2)

Dissoudre, par exemple, 4 g de NaOH dans environ 80 ml d'eau déminéralisée tout en agitant, laisser refroidir et compléter à 100 ml avec de l'eau.

6.3. Nitrate d'argent, AgNO₃ (CAS n° 7761-88-8)

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

Dans un creuset, introduire du Na₂SO₄ granulaire anhydre et chauffer au four à environ 650 °C pendant une nuit. Laisser refroidir à la température ambiante au dessiccateur et transférer dans une bouteille opaque.

6.5. Laine de verre traitée

Dans un bécher, mettre de la laine de verre et la laver avec deux portions successives d'hexane dont le volume de chaque portion équivaut au double du volume occupé par la laine. Après décantation, laver de nouveau avec deux portions successives de dichlorométhane dont le volume est semblable à celui utilisé pour l'hexane et décanter. Laisser sécher dans la hotte et recouvrir le bécher avec un papier d'aluminium traité avec de l'hexane et du dichlorométhane. Sécher à l'étuve à 40 – 50 °C pendant une nuit.

6.6. Silice (CAS n° 112926-00-8)

La silice utilisée est une silice neutre dont la granulométrie est de 100 à 200 Mesh (Selecto Scientific, ou l'équivalent).

6.7. Silice purifiée

Dans une colonne de verre, transférer environ 500 g de silice et la laver avec deux portions successives d'hexane dont le volume de chaque portion équivaut au double du volume occupé par le gel de silice. Après élution, laver de nouveau avec deux portions successives de dichlorométhane dont le volume est semblable à celui utilisé pour l'hexane et décanter. Laisser sécher dans la hotte et recouvrir le bécher avec un papier d'aluminium traité avec de l'hexane et du dichlorométhane. Placer à l'étuve à environ 50 °C et augmenter graduellement la température jusqu'à environ 115 °C sur une période de 5 heures. Conditionner à l'étuve à environ 500 °C pendant 48 heures. Laisser refroidir à la température ambiante et placer au dessiccateur.

6.8. Silice imprégnée de nitrate d'argent 10 % (P/P)

Dans un bécher, peser 5,6 g de nitrate d'argent (AgNO₃) et ajouter 21,5 ml d'eau déminéralisée pour le dissoudre. Dans une bouteille opaque munie d'un bouchon avec garniture de téflon, peser 50 g de silice purifiée. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par petites portions la solution de nitrate d'argent, agiter après chaque addition afin d'uniformiser la distribution du nitrate d'argent sur la silice. Utiliser une tige de verre pour briser les agglomérats présents dans le mélange. Lorsque tout le nitrate d'argent est ajouté, laisser reposer pendant 30 minutes. Par la suite, placer à l'étuve à environ 30 °C et augmenter graduellement la température de l'étuve jusqu'à environ 115 °C sur une période

de 5 heures. Conditionner à l'étuve à environ 115 °C pendant une nuit. Laisser refroidir à la température ambiante et mettre au dessiccateur.

6.9. Silice imprégnée d'hydroxyde de sodium 1,0 M 33 % (P/P NaOH : Silice)

Dans une bouteille de verre ambré munie d'un bouchon avec garniture de téflon, peser 50 g de silice purifiée. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par petites portions 24,6 g de la solution de NaOH 1,0 M, agiter après chaque addition afin d'uniformiser la distribution du NaOH 1,0 M sur la silice. Utiliser une tige de verre pour briser les agglomérats présents dans le mélange.

6.10. Gel de silice imprégné d'acide sulfurique 44 % (P/P H₂SO₄ : Silice)

Dans un bécher, peser 78,6 g de H₂SO₄. Dans une bouteille de verre ambré munie d'un bouchon avec garniture de téflon, peser 100 g de gel de silice purifié. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par portion d'environ 5 ml de H₂SO₄, agiter après chaque addition afin d'uniformiser la distribution du H₂SO₄ sur le gel de silice. Utiliser une tige de verre pour briser les agglomérats présents dans le mélange.

6.11. Oxyde d'aluminium 90 Activité 1 (CAS n° 1344-28-1)

Cette alumine est un oxyde d'aluminium dont la granulométrie est de 70-230 Mesh (EMD). Elle est utilisée telle que reçue et conservée au dessiccateur après la première utilisation.

6.12. Hexane, C₆H₁₄ (CAS n° 110-54-3)

6.13. Toluène, C₆H₅CH₃ (CAS n° 108-88-3)

6.14. Dichlorométhane, CH₂Cl₂ (CAS n° 75-09-2)

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

6.16. Isooctane, (CH₃)₃CCH₂CH(CH₃)₂ (CAS n° 540-84-1)

6.17. Solution étalon de recouvrement à 12,5 et 25 pg/μl

La solution d'étalon de recouvrement est faite à partir de solutions commerciales diluées dans l'isooctane de manière à obtenir une concentration finale de 50 et 100 pg/μl.

| Étalons de recouvrement PCDD | Étalons de recouvrement PCDF |
|--|--|
| ¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD | ¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF |
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF |
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD | ¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF |
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF |
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF |
| ¹³ C ₁₂ -OCDD | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF |
| | ¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF |
| | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF |
| | ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF |

6.18. Solution étalon volumétrique à 50 pg/μl

La solution d'étalon volumétrique est faite à partir de solutions commerciales diluées dans l'isooctane de manière à obtenir une concentration finale de 50 pg/μl.

| Étalons volumétriques |
|--|
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD |
| ¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD |

6.19. Solutions étalons de calibration de 0,25 à 200 pg/μl dans l'isooctane

Ces solutions sont obtenues à l'aide de mélanges de PCDD et PCDF disponibles dans le commerce. Ces mélanges contiennent déjà les étalons de recouvrement et les étalons volumétriques aux concentrations indiquées ci-dessus. Seulement une dilution est nécessaire.

| Solutions étalons de calibration | Concentration visée (pg/μl) | | | |
|----------------------------------|-----------------------------|------|------|------|
| | CS1* | CS2* | CS3* | CS4* |
| 2,3,7,8 - TCDD | 0,25 | 1 | 5 | 20 |
| 2,3,7,8 - TCDF | 0,25 | 1 | 5 | 20 |
| 1,2,3,7,8 - PeCDD | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,7,8 - PeCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 2,3,4,7,8 - PeCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,4,7,8 - HxCDD | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,6,7,8 - HxCDD | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,7,8,9 - HxCDD | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,4,7,8 - HxCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,6,7,8 - HxCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,7,8,9 - HxCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 2,3,4,6,7,8 - HxCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |

| Solutions étalons de calibration | Concentration visée (pg/µl) | | | |
|----------------------------------|-----------------------------|------|------|------|
| | CS1* | CS2* | CS3* | CS4* |
| 1,2,3,4,6,7,8 - HpCDD | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,4,6,7,8 - HpCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| 1,2,3,4,7,8,9 - HpCDF | 1,25 | 5 | 25 | 100 |
| OCDD | 2,5 | 10 | 50 | 200 |
| OCDF | 2,5 | 10 | 50 | 200 |

* : CS1, CS2, CS3, CS4 réfèrent aux différents types de solutions de calibration (CS)

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie*, DR-12-SCA-01, sont suivies afin de s'assurer d'une fréquence d'insertion adéquate en ce qui concerne les éléments de contrôle et d'assurance de la qualité (blanc, matériaux de référence, duplicata, etc.). Tous ces éléments d'assurance et de contrôle de la qualité suivent les mêmes étapes du protocole analytique que les échantillons.

7.1. PRÉPARATION DU MATÉRIEL

Toute la verrerie utilisée pour l'ensemble de ces procédures doit être préalablement décontaminée selon la procédure suivante :

- Après utilisation, rincer la vaisselle à l'acétone et laisser tremper dans la solution de DECON (2 - 4 %) ou l'équivalent pendant une nuit.
- Laver au lave-vaisselle.
- Juste avant de l'utiliser, la verrerie doit être rincée à l'hexane et au dichlorométhane.

NOTE – Pour éviter la contamination des blancs et des échantillons, la vaisselle utilisée est traitée à l'acide sulfochromique au minimum pendant 2 heures avant d'être lavée au lave-vaisselle.

7.1.1. Décontamination des mousses et filtres pour air ambiant (PUF) et de la résine pour les rejets à l'atmosphère

- La décontamination des mousses et de la résine se fait avec le système d'extraction accéléré de solvant (ASE). Voir le document interne s'y rattachant.
- Lorsque le cycle d'extraction est complet, retirer les mousses délicatement et les faire sécher sous la hotte, dans des béciers de 2 litres ou sur une grande feuille de papier aluminium décontaminée trois fois à l'hexane et trois fois au dichlorométhane.
- Lorsque les mousses sont sèches, les insérer dans les cylindres de transport (ces cylindres doivent avoir été lavés au préalable à l'aide de papier absorbant imbibé d'hexane). Envelopper ces cylindres avec du papier d'aluminium préalablement décontaminé et apposer une étiquette indiquant la date de décontamination. Les insérer dans des sacs de plastique et conserver au réfrigérateur ou au congélateur.

- Pour la résine, lorsque le cycle du ASE est complété, retirer la résine et la conserver dans un pot en verre ambré préalablement décontaminé au congélateur.

7.1.2. Décontamination des filtres de téflon pour air ambiant

- Décontaminer les filtres de téflon ou de verre en rinçant trois fois à l'hexane les deux côtés du filtre. Mettre ensuite ceux-ci au four à 300 °C pour une nuit (minimum 8 heures). Mettre au dessiccateur et peser jusqu'à poids constant.
- Envelopper dans du papier d'aluminium et conserver au dessiccateur.

7.2. EXTRACTION

Pour des matrices aqueuses, le blanc sera constitué de 150 ml de dichlorométhane enrichi avec une solution d'étalons de recouvrement, et un filtre enrichi avec une solution d'étalons de recouvrement est également extrait. Pour des matrices solides, le blanc sera constitué uniquement des réactifs normalement utilisés dans cette série. Pour les échantillons d'air ambiant, le blanc sera constitué d'une mousse de polyuréthane et d'un filtre. Pour les échantillons de rejets à l'atmosphère, le blanc est constitué de résine uniquement.

7.2.1. Extraction des liquides aqueux

1^{re} étape : Préparation de l'échantillon

- Le volume nécessaire à la réalisation d'une analyse doit être mesuré à l'aide d'un cylindre gradué préalablement décontaminé, à moins que le volume de l'échantillon corresponde exactement au trait de jauge soit 800 ml. Avant de mesurer ce volume, agiter l'échantillon pendant 1 à 2 minutes. Noter le volume précis d'échantillon et retransférer l'échantillon dans sa bouteille originale ou dans une bouteille de 1 litre en verre ambré. Le volume d'eau peut aussi être mesuré seulement après l'extraction lors de la séparation de la phase organique.
- Acidifier l'échantillon à $\text{pH} \leq 2$ à l'aide de H_2SO_4 .
- Préparer la solution de fortification de l'échantillon en ajoutant, dans un tube jetable de 15 ml, 1 ml d'acétone et 100 (ou 200 μl si une division d'échantillon est prévue) des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF (12,5 $\text{pg}/\mu\text{l}$).
- À l'aide d'une pipette Pasteur, transférer la solution de fortification à l'échantillon et rincer le tube avec deux portions successives d'acétone d'environ 1 ml.
- Introduire un barreau magnétique décontaminé recouvert de téflon et débiter l'agitation. Laisser agiter pendant 30 minutes.

2^e étape : Filtration de l'échantillon et extraction du filtrat et du filtre

- Préparer un appareil à filtration avec un Büchner de 10 cm muni d'un filtre en fibre de verre dont la porosité est de 1,2 µm et d'un erlenmeyer à vide. Bien décontaminer la verrerie.
- Filtrer l'échantillon sous vide et récupérer le filtre ou les filtres dans une fiole à centrifugation et immerger le filtre (50 à 75 ml) avec une solution hexane-acétone 50 : 50 (V/V). Changer de filtre si la vitesse de filtration ralentit à cause de l'obturation des pores du filtre.

NOTE – Attendre que le filtre soit sec avant de le retirer du Büchner.

- Extraire les filtres au bain à ultrasons pendant 2 minutes.
- Répéter l'extraction deux autres fois avec une portion fraîche d'hexane-acétone 50 : 50 (V/V).
- Récupérer ces trois portions (extractions) dans un ballon de 500 ml et concentrer l'extrait à l'aide d'un évaporateur rotatif à la température ambiante jusqu'à un volume d'environ 3 ml.
- Récupérer le filtrat dans sa bouteille de verre ambré.
- Rincer le Büchner et l'erlenmeyer à vide avec environ 150 ml de dichlorométhane, et transférer ce dichlorométhane dans la bouteille de verre ambré.
- Placer la bouteille de verre ambré contenant le filtrat et le dichlorométhane sur une plaque agitatrice et laisser agiter au minimum 1 heure. Lors de l'agitation, s'assurer que le vortex est suffisamment fort pour bien mélanger ensemble le dichlorométhane et l'eau. Cette étape peut être omise si l'échantillon aqueux est exempt de particules.
- Placer ensuite cette bouteille sur un agitateur rotatif à environ 12 tours/min pour la nuit.

3^e étape : Séparation du filtrat et combinaison des phases particulières et dissoutes

- Placer un ballon de 500 ml sous une colonnette de sulfate de sodium. Rincer le ballon ainsi que le sulfate de sodium avec environ 30 ml de dichlorométhane.
- Transférer l'extrait de 3 ml de la phase particulière dans la colonnette de sulfate de sodium. Rincer le ballon avec 3 portions d'hexane et transférer le solvant de rinçage dans la colonnette.
- Transférer la phase dichlorométhane contenue dans la bouteille de verre ambré à l'aide d'une pipette jetable de 25 ml sur la colonnette de sulfate de sodium qui a servie à l'assèchement de la phase particulière.
- Ajouter 75 ml de dichlorométhane dans la bouteille de verre ambré, placer sur une plaque agitatrice pour environ 10 minutes et remettre à l'agitateur rotatif pour un minimum de 2 heures.

- Séparer de nouveau la phase organique comme il est mentionné plus haut et combiner ce deuxième extrait au premier après l'avoir asséché sur la colonnette de sulfate de sodium. Ajouter alors 20 ml d'hexane pour le transfert de solvant.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif (température ambiante).
- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

7.2.2. Extraction des solides

1^{re} étape : Préparation de l'échantillon

- L'échantillon solide est déposé dans un vase de Pétri préalablement décontaminé (environ 30 - 40 grammes d'échantillon) et placé sous la hotte pour une période de 24 heures ou jusqu'à l'obtention d'un poids constant, soit une différence acceptable de 0,5 mg entre 2 pesées effectuées à environ 2 heures d'intervalle. Prendre note du poids de l'échantillon humide et sec (première et deuxième pesée). Les résidus solides ne sont pas séchés.
- Une fois sec, l'échantillon peut être broyé finement si de gros agrégats sont visibles.

2^e étape : Extraction des solides (par soxhlet)

NOTE : Les solides sont préférablement extraits au ASE, voir document interne. La procédure par soxhlet est présentée à titre de référence.

- Introduire environ 5 g du solide dans la cartouche pour soxhlet. Noter le poids sec, le poids peut varier selon les besoins.
- Pour les résidus solides, ajouter du sulfate de sodium anhydre directement dans la cartouche pour assécher l'échantillon et triturer.
- Introduire la cartouche dans le soxhlet préalablement décontaminé à reflux au dichlorométhane.
- Ajouter directement sur le solide 100 µl (ou 200 µl si une division d'échantillon est prévue) des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF (12,5 pg/µl).
- Verser environ 300 ml de toluène dans le soxhlet.
- Compléter le montage de l'appareil à reflux et extraire l'échantillon durant une nuit au rythme de 3 à 5 cycles/heure.
- Après la nuit, laisser refroidir et récupérer le maximum de solvant possible dans le ballon.
- Démontez l'appareil et siphonner le solvant qui reste dans le soxhlet.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif (environ 30 °C).
- Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 à 3 ml.

- Changer de solvant en ajoutant environ 20 ml d'hexane et reprendre l'étape de concentration, jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

7.2.3. Extraction des échantillons d'air

7.2.3.1 Train d'échantillonnage (rejets à l'atmosphère)

- Pour l'extraction des trains d'échantillonnage, il faut se rapporter aux différentes natures de la composition du train. Si seulement la résine doit être extraite, suivre la procédure d'extraction par solvant accéléré (ASE).
- Ajouter de façon uniforme et directement **sur la résine** 100 µl (Si une division d'échantillon est demandée, 200 µl) de la solution d'étalons de recouvrement à 12,5 pg/µl.
- Lorsque le cycle d'extraction est complet, évaporer l'extrait sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas environ 26°C.
- Ajouter 20 ml d'hexane dans le ballon et reprendre l'évaporation jusqu'à un volume d'environ 1 ml.

7.2.3.2 Filtre et mousses de polyuréthane (PUF pour air ambiant)

7.2.3.2.1 Préparation de l'échantillon

- À la réception des échantillons, vérifier l'identification de chacune des composantes. Le filtre, comme les deux mousses de polyuréthane, devraient être emballés dans des feuilles d'aluminium.
- Ouvrir le papier aluminium contenant le filtre et le laisser sécher au dessiccateur durant un minimum de 6 heures, peser le filtre et noter ce poids sur l'enveloppe de réception du filtre afin d'évaluer le poids des particules.
- Si nécessaire, déterminer le débit moyen par la lecture de la charte, enregistrer les résultats (poids et débit) et calculer le volume échantillonné.

7.2.3.2.2 Extraction du filtre et des mousses de polyuréthane (PUF)

- Introduire les deux mousses de polyuréthane et le filtre dans la cellule d'extracteur ASE en se référant au document interne.
- Ajouter de façon uniforme et directement **sur une des deux mousses** 100 µl (Si une division d'échantillon est demandée, 200 µl) de la solution d'étalons de recouvrement à 12,5 pg/µl.

- Lorsque le cycle d'extraction est complet, évaporer l'extrait sous vide jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 2 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dont la température du bain ne dépasse pas environ 26 °C.
- Ajouter 20 ml d'hexane dans le ballon et reprendre l'évaporation jusqu'à un volume d'environ 1 ml.

7.2.4. Extraction des échantillons biologiques et des tissus végétaux

Les tissus biologiques sont extraits selon la technique « Quechers » et purifiés par GPC.
[Voir le document interne pour la procédure.](#)

Mis en forme : Police :12 pt, Non Gras

7.3. PURIFICATION

7.3.1. Purification par traitement à l'acide

Certains échantillons, tels que les tissus biologiques, les végétaux et certains sols fortement organiques, nécessitent un traitement à l'acide. Le blanc et le matériel de référence doivent suivre le même traitement.

- Transférer l'extrait à être traité à l'acide dans un tube à centrifugation de 25 ml préalablement décontaminé (jaugé à 6 ml) et rincer le ballon avec trois portions successives d'environ 2 ml d'hexane.
- Ajuster à 6 ml avec de l'hexane.
- Ajouter 15 ml d'acide sulfurique concentré.
- Brasser sur un agitateur culbuteur « de type Réax » durant une nuit.
- Centrifuger pendant environ 10 minutes.
- Extraire la partie organique (phase supérieure) et transférer dans un tube à centrifuger décontaminé et jaugé à 1 ml.
- Évaporer sous jet d'azote le tube contenant la partie organique jusqu'à un volume de 1 ml.
- L'échantillon est maintenant prêt pour la purification sur colonne silice multicouche.

7.3.2. Purification sur colonne silice multicouche

Préparation de la colonne

- Utiliser une colonne de 20 mm Di × 230 mm préalablement décontaminée.
- Ajouter comme indiqué dans la figure 2 :
 - un tampon de laine de verre traitée
 - 0,75 g de silice imprégnée de AgNO₃ 10 %
 - 0,5 g de silice purifiée

- 1,0 g de silice imprégnée de NaOH 1,0 M 33 %
- 0,5 g de silice purifiée
- 4,0 g de silice imprégnée de H₂SO₄ 44 %
- 2,0 g de silice purifiée
- 4,0 g ou 1 cm de Na₂SO₄

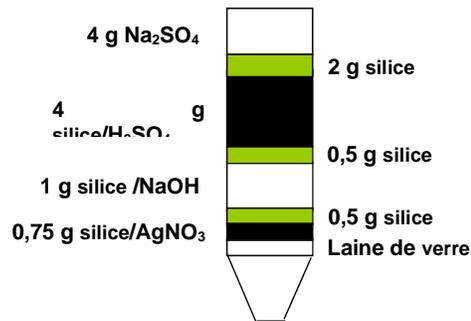


Figure 1 - Colonne multicouche

- Frapper le long de la paroi de la colonne entre chaque addition afin de tasser et d'obtenir des couches planes.
- Pour chacune des colonnes, préparer 100 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane).
- Laver cette colonne avec 35 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane).
- Placer un ballon à évaporation de 125 ml sous la colonne et transférer l'extrait avec une pipette Pasteur sur la colonne. Rincer le ballon contenant l'extrait concentré avec trois portions successives de 5 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane).
- Éluer la colonne avec 50 ml de dichlorométhane/hexane (2 % dichlorométhane). Le volume total d'élution équivaut à 65 ml.
- Fixer le ballon à l'évaporateur rotatif. Démarrer l'évaporation jusqu'à l'obtention d'un volume d'environ 1 à 2 ml.

7.3.3. Purification sur colonne d'alumine 3 fractions

Préparation de la colonne

Dans une colonne décontaminée (Di 6 -7 mm), ajouter dans l'ordre :

- un peu de laine de verre purifiée
- 2 g d'alumine gardée au dessiccateur

- 0,5 cm de Na₂SO₄
- Décontaminer un tube de 15 ml et deux ballons de 125 ml pour chaque extrait à purifier.
- Jauger le tube à 500 µl précisément.

Purification sur la colonne

- Si nécessaire, concentrer sous azote les tubes d'extrait à 1 ml avant la purification sur colonne.
- Pour chacune des colonnes, préparer : 19 ml de dichlorométhane/hexane (1 % de dichlorométhane); 20 ml de dichlorométhane/hexane (5 % de dichlorométhane) et 25 ml de dichlorométhane/hexane (50 % de dichlorométhane).
- Rincer la colonne avec 8 ml de dichlorométhane/hexane 1 % juste avant d'ajouter l'extrait.
- Ajouter l'extrait et rincer le tube trois fois à partir du 11 ml de dichlorométhane 1% utilisé pour la F1.
- Récupérer les fractions d'éluat comme suit :
 - F1 : 11 ml de dichlorométhane/hexane 1 % + 1 ml d'échantillon (tube de 15 ml);
 - F2 : 20 ml de dichlorométhane/hexane 5 % (ballon de 125 ml);
 - F3 : 25 ml de dichlorométhane/hexane 50 % (ballon de 125 ml).
- La fraction F1 contient la majorité des congénères de BPC. La fraction F2 contient les congénères de BPC planaires. La **fraction F3** contient l'ensemble des congénères de dioxines et furanes chlorés. Cette fraction F3 est alors concentrée à l'évaporateur sous vide jusqu'à environ 1 - 2 ml. Ensuite, elle est transférée dans un tube de 15 ml et concentrées par évaporation sous jet d'azote jusqu'à environ 50 µl.
- Si l'analyse des BPC planaires et coplanaires est requise, la fraction F-1 est modifiée de la façon suivante : le premier 8 ml est récupéré dans le tube de 15 ml et le 3 ml suivant est récupéré dans le ballon avec la fraction F-2

7.3.4. Purification sur colonne d'alumine 3 fractions grand format

NOTE – Certains extraits nécessitent une purification sur une colonne d'alumine de grand format. Cette étape supplémentaire peut être effectuée en remplacement de la purification 3 fractions, ou encore par la suite si la F3 n'est pas assez purifiée.

Préparation de la colonne

Dans une colonne de 25 mm Di × 300 mm préalablement décontaminée, ajouter dans l'ordre :

- un peu de laine de verre purifiée
- 40 ml de dichlorométhane/hexane (1% de dichlorométhane)

- 25 g d'alumine gardée au dessiccateur. Taper légèrement la colonne afin d'obtenir une surface plane et un volume uniforme de l'adsorbant. Laisser ensuite le dichlorométhane/hexane s'écouler jusqu'à l'égalité de l'alumine.
- Décontaminer un tube de 15 ml et un ballon de 500 ml pour chaque extrait à purifier.

Purification sur la colonne

- Si nécessaire, concentrer sous azote les tubes d'extrait à 1 ml avant la purification sur colonne.
- Pour chacune des colonnes, préparer : 110 ml de dichlorométhane/hexane (1 % de dichlorométhane); 200 ml de dichlorométhane/hexane (5 % de dichlorométhane) et 250 ml de dichlorométhane/hexane (50 % de dichlorométhane).
- Ajouter l'extrait et rincer le tube trois fois à partir du 110 ml de dichlorométhane 1 % utilisé pour la F1.
- Éluer comme suit :
 - F1 : 110 ml de dichlorométhane/hexane 1 % + 1 ml d'échantillon (au rebut)
 - F2 : 200 ml de dichlorométhane/hexane 5 % (au rebut)
 - F3 : 250 ml de dichlorométhane/hexane 50 % (ballon de 500 ml).
- La fraction F3 contient l'ensemble des congénères de dioxines et furanes chlorés. Cette fraction F3 est alors concentrée à l'évaporateur sous vide jusqu'à environ 1 - 2 ml. Ensuite, elle est transférée dans un tube de 15 ml et concentrée par évaporation sous jet d'azote jusqu'à environ 50 µl. Combiner les fractions F1 et F2 et conserver au cas où la purification devrait être reprise.

7.3.5. Mise en vial

- La fraction F3 contenant les PCDD-PCDF est transférée dans un microtube de verre, suivie de deux portions de rinçage à l'hexane, et évaporée à sec. On ajoutera immédiatement 25 µl de la solution étalon volumétrique pour le dosage des PCDD-PCDF (50 pg/µl dans l'isooctane).

7.4. DOSAGE PAR HRMS

Analyser les solutions étalons et les échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse opérant à une résolution statique d'au moins 10 000, en mode d'ions sélectifs, en mesurant la largeur du pic du PFK à la masse 331 (ou toute autre masse appropriée) à 5 % de sa hauteur.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

INJECTEUR : On column
 Température initiale : 100 °C pendant 0 min
 Programmation : 100 °C/min jusqu'à 315 °C et maintenir 20 min

Volume d'injection : 1 µl

COLONNE : RTX-Dioxin2 de 60 m × 0,25 mm Di, avec une phase stationnaire de 0,25 µm d'épaisseur ou équivalent
Température initiale : 100 °C pendant 1,0 min
Rampe n° 1 : 40 °C/min
Température : 200 °C pendant 0,0 min
Rampe n° 2 : 3 °C/min
Température : 235 °C pendant 10 min
Rampe n° 3 : 8 °C/min
Température : 315°C pendant 17 min

GAZ VECTEUR : Hélium avec un débit constant de 1 ml/min

Les conditions du spectromètre de masse sont les suivantes :

Mode d'ionisation : Impact Électronique (IE)
Temps de balayage : 10 ms
Temps de séjour : 50 ms/ion pour les PCDF, les PCDD et
50 ms/ion pour les PCDE
Énergie d'ionisation : Environ 35 eV (peut être optimisé au besoin)

La résolution de l'appareil doit être vérifiée avant toute série d'analyse. Des copies papier de la forme et de la largeur des pics doivent être disponibles.

L'analyse des PCDD et PCDF se fait en mode de balayage d'ions sélectifs en séparant les congénères en cinq groupes. L'aimant de l'appareil doit se situer à une masse médiane du groupe d'ions à doser, puis le voltage d'accélération doit être calibré de façon à enregistrer tous les ions de ce groupe.

Au début, ou lors de tout changement aux conditions chromatographiques, un mélange contenant le premier et le dernier isomère de chaque groupe à éluer du système chromatographique doit être injecté de façon à définir les domaines d'acquisition des cinq groupes. Un mélange permettant de vérifier les performances de la colonne chromatographique doit également être injecté. Ce mélange contient la 2,3,7,8-TCDD et ses plus proches voisins en concentration égale.

L'intensité de chaque masse d'ancrage doit être enregistrée et ne doit pas avoir de variations soudaines importantes à l'intérieur de sa propre fenêtre. Plusieurs variations soudaines peuvent être indicatrices de la présence d'interférents, ce qui peut réduire substantiellement la sensibilité de l'instrument. La réinjection de cet échantillon à cette étape ne résoudra pas le problème; la seule option viable est de purifier davantage l'extrait, jusqu'à ce que l'intensité de la masse d'ancrage demeure à l'intérieur des limites acceptables. Ces enregistrements doivent être conservés et disponibles pour consultation ultérieure.

Ordre d'élution des constituants d'un mélange de PCDD et de PCDF

| Dioxine furane | 1 ^{er} isomère à éluer | Dernier isomère à éluer | Temps de rétention approximatif (min) |
|----------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| TCDD | 1,3,6,8- | 1,2,8,9- | 27,30 – 32,30 |
| TCDF | 1,3,6,8- | 1,2,8,9- | 26,00 -32,30 |
| PeCDD | 1,2,4,6,8/1,2,4,7,9- | 1,2,3,8,9- | 32,15 – 35,90 |
| PeCDF | 1,3,4,6,8- | 1,2,3,8,9- | 32,30 – 35,90 |
| HxCDD | 1,2,4,6,7,9/1,2,4,6,8,9- | 1,2,3,4,6,7- | 36,00 – 39,30 |
| HxCDF | 1,2,3,4,6,8- | 1,2,3,4,8,9- | 36,50 – 39,50 |
| HpCDD | 1,2,3,4,6,7,8- | 1,2,3,4,6,7,9- | 42,8 - |
| HpCDF | 1,2,3,4,6,7,8- | 1,2,3,4,7,8,9- | 41,2 – 43,6 |
| OCDD | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 48,0 |
| OCDF | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 48,4 |

Masses ioniques pour l'analyse des PCDD et des PCDF

| Composé | Ion de quantification | | Rapport isotopique | Limites de contrôle acceptables |
|---|-----------------------|----------|--------------------|---------------------------------|
| | m1 | m2 | | |
| Groupe 1 | | | | |
| TCDF | 303,9016 | 305,8987 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| ¹³ C ₁₂ -TCDF | 315,9419 | 317,9389 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| TCDD | 319,8965 | 321,8936 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| ¹³ C ₁₂ -TCDD | 331,9368 | 333,9339 | M/M+2 | 0,65 - 0,89 |
| HxCDE* | 375,8364 | | M+2 | |
| PFK | 316,9824 | | Ancrage | |
| Groupe 2 | | | | |
| PeCDF | 339,8597 | 341,8567 | M+2/M+4 | 1,32 - 1,78 |
| ¹³ C ₁₂ -PeCDF | 351,9000 | 353,8970 | M+2/M+4 | 1,32 - 1,78 |
| PeCDD | 353,8576 | 355,8546 | M/M+2 | 0,53 - 0,71 |
| ¹³ C ₁₂ -PeCDD | 367,8949 | 369,8919 | M+2/M+4 | 1,32 - 1,78 |
| HpCDE* | 409,7974 | | M+2 | |
| PFK | 366,9792 | | Ancrage | |
| Groupe 3 | | | | |
| HxCDF | 373,8208 | 375,8178 | M+2/M+4 | 1,05 - 1,43 |
| ¹³ C ₁₂ -H ₆ CDF | 383,8639 | 385,8610 | M/M+2 | 0,43 - 0,59 |
| H ₆ CDD | 389,8157 | 391,8127 | M+2/M+4 | 1,05 - 1,43 |
| ¹³ C ₁₂ -HxCDD | 401,8559 | 403,8529 | M+2/M+4 | 1,05 - 1,43 |
| OCDE* | 445,7555 | | M+4 | |
| PFK | 380,9760 | | Ancrage | |
| Groupe 4 | | | | |
| HpCDF | 407,7818 | 409,7789 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| ¹³ C ₁₂ -HpCDF | 419,8220 | 421,8191 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| HpCDD | 423,7766 | 425,7737 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| ¹³ C ₁₂ -HpCDD | 435,8169 | 437,8140 | M+2/M+4 | 0,88 - 1,20 |
| NCDE* | 479,7165 | | M+4 | |
| PFK | 430,9728 | | Ancrage | |
| Groupe 5 | | | | |
| OCDF | 441,7428 | 443,7398 | M+2/M+4 | 0,76 - 1,02 |
| OCDD | 457,7378 | 459,7348 | M+2/M+4 | 0,76 - 1,02 |

| Composé | Ion de quantification | | Rapport isotopique | Limites de contrôle acceptables |
|-------------------------------------|-----------------------|----------|--------------------|---------------------------------|
| | m1 | m2 | | |
| ¹³ C ₁₂ -OCDD | 469,7780 | 471,7750 | M+2/M+4 | 0,76 - 1,02 |
| DCDE* | 513,6775 | | M+4 | |
| PFK | 454,9728 | | Ancrage | |

* Le signal de cet ion doit être absent, ou jugé négligeable, lors de la détermination des PCDF, car le rapport isotopique est identique à celui du furane.

7.5. DOSAGE PAR APGC-MSMS

Analyser les solutions étalons et les échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse muni d'une source APGC opérant en mode MS-MS (MRM) à une résolution d'une unité de masse.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

INJECTEUR : Pulsed Splitless
Température : 310 °C
Volume d'injection : 1 µl

COLONNE : RTX-Dioxin2 de 60 m × 0,25 mm Di, avec une phase stationnaire de 0,25 µm d'épaisseur
Température initiale : 120 °C pendant 2,0 min
Rampe n° 1 : 50 °C/min
Température : 200 °C pendant 0 min
Rampe n° 2 : 4 °C/min
Température : 270 °C pendant 1,0 min
Rampe n° 3 : 7 °C/min
Température : 310 °C pendant 10,0 min

GAZ VECTEUR : Hélium avec un débit constant de 1.5 ml/min

Les conditions du spectromètre de masse sont les suivantes :

Mode d'ionisation : APGC+
Temps de séjour : ≥ 49 ms/ion pour les DF
Énergie de collision : de 29 à 40 eV
Cone : 35 V
Corona : 2.5 µA
Débits d'azote : Flux auxiliaire : 200 litres/h
Cone : 275 litres/h
Ligne de transfert : 290 ml/min

L'analyse se fait en mode MRM en séparant les congénères en cinq groupes.

Les enregistrements doivent être conservés et disponibles pour consultation ultérieure.

Mis en forme : Hiérarchisation + Niveau : 2 + Style de numérotation : 1, 2, 3, ... + Commencer à : 1 + Alignement : Gauche + Alignement : 0 cm + Tabulation après : 0,63 cm + Retrait : 0 cm

Ordre d'élution des constituants selon cette procédure :

| BPCDF | 1 ^{er} isomère à éluer | Dernier isomère à éluer | Temps de rétention approximatif (min) |
|-------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------------------|
| TCDD | 1,3,6,8- | 1,2,8,9- | 22.0 – 26.5 |
| TCDF | 1,3,6,8- | 1,2,8,9- | 22.0 – 26.5 |
| PCDD | 1,2,4,6,8-/1,2,4,7,9- | 1,2,3,8,9- | 25.5 – 30.0 |
| PCDF | 1,3,4,6,8- | 1,2,3,8,9- | 25.5 – 30.0 |
| HxCDD | 1,2,4,6,7,9-/1,2,4,6,8,9- | 1,2,3,4,6,7- | 29.0 – 33.5 |
| HxCDF | 1,2,3,4,6,8- | 1,2,3,4,8,9- | 29.0 – 33.5 |
| HpCDD | 1,2,3,4,6,7,8- | 1,2,3,4,6,7,9- | 32.5 – 38.5 |
| HpCDF | 1,2,3,4,6,7,8- | 1,2,3,4,7,8,9- | 32.5 – 38.5 |
| OCDD | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 38.0 – 43.5 |
| OCDF | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 1,2,3,4,6,7,8,9- | 38.0 – 43.5 |

Masses ioniques pour l'analyse des PCDD et PCDF :

| Composé | Ions de quantification | | Rapport | Limites de contrôle acceptables |
|--------------------------------------|------------------------|-----------------|---------|---------------------------------|
| | m1 | m2 | | |
| Groupe 1 | | | | |
| TCDD | 319.90 > 256.93 | 321.89 > 258.93 | m1/m2 | 0.85 – 1.15 |
| ¹³ C ₁₂ -TCDD | 331.94 > 267.97 | 333.93 > 269.97 | m1/m2 | 0.89 – 1.21 |
| TCDF | 303.90 > 240.94 | 305.90 > 242.93 | m1/m2 | 0.90 – 1.22 |
| ¹³ C ₁₂ -TCDF | 315.94 > 251.97 | 319.90 > 253.97 | m1/m2 | 2.82 – 3.82 |
| Groupe 2 | | | | |
| PCDD | 353.86 > 290.89 | 355.85 > 292.89 | m1/m2 | 0.70 – 0.94 |
| ¹³ C ₁₂ -PCDD | 365.90 > 301.93 | 367.89 > 303.93 | m1/m2 | 0.69 – 0.93 |
| PCDF | 337.86 > 274.90 | 339.86 > 276.90 | m1/m2 | 0.68 – 0.92 |
| ¹³ C ₁₂ -PCDF | 349.90 > 285.94 | 351.90 > 287.93 | m1/m2 | 0.69 – 0.93 |
| Groupe 3 | | | | |
| HxCDD | 391.81 > 328.85 | 393.80 > 330.80 | m1/m2 | 2.70 – 3.66 |
| ¹³ C ₁₂ -HxCDD | 401.86 > 337.89 | 403.85 > 339.89 | m1/m2 | 1.29 – 1.75 |
| HxCDF | 373.82 > 310.86 | 375.82 > 312.85 | m1/m2 | 1.34 – 1.82 |
| ¹³ C ₁₂ -HxCDF | 385.86 > 321.89 | 387.86 > 323.89 | m1/m2 | 1.35 – 1.83 |
| Groupe 4 | | | | |
| HpCDD | 423.78 > 360.81 | 425.77 > 362.81 | m1/m2 | 1.07 – 1.45 |
| ¹³ C ₁₂ -HpCDD | 435.82 > 371.85 | 437.81 > 373.85 | m1/m2 | 1.11 – 1.51 |
| HpCDF | 407.78 > 344.82 | 409.78 > 346.82 | m1/m2 | 1.09 – 1.47 |
| ¹³ C ₁₂ -HpCDF | 419.82 > 355.85 | 421.82 > 357.85 | m1/m2 | 1.13 – 1.53 |
| Groupe 5 | | | | |
| OCDD | 457.74 > 394.77 | 459.73 > 396.77 | m1/m2 | 0.87 – 1.17 |
| ¹³ C ₁₂ -OCDD | 469.78 > 405.81 | 471.77 > 407.81 | m1/m2 | 0.90 – 1.22 |
| OCDF | 441.74 > 378.78 | 443.74 > 380.78 | m1/m2 | 0.94 – 1.27 |

8. CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS

Les résultats d'analyse sont obtenus à l'aide d'un système informatisé de traitement de données.

8.1. CRITÈRES D'IDENTIFICATION DES SUBSTANCES RECHERCHÉES

Les constituants sont reconnus comme des PCDD et des PCDF si les résultats de la GC-MS satisfont aux critères suivants :

1. Le signal obtenu pour chacun des deux ions choisis, ou la somme des deux ions de chacun des composés, doit être au moins trois fois plus élevé que le bruit de fond (rapport signal/bruit > 3).
2. Le rapport isotopique des ions choisis ne doit pas s'écarter de plus de 15 % du rapport obtenu pour le composé correspondant dans la solution étalon ou le rapport isotopique calculé théoriquement.
3. Le temps de rétention pour les deux ions de quantification doit correspondre à 1 seconde près.
4. La réponse pour l'ion PCDE doit être absente ou faible par rapport aux pics des analytes pour la détermination des PCDF (voir le tableau 4).
5. Le temps de rétention des PCDD et PCDF nature coïncide à 2 secondes près avec le temps de rétention du même isomère marqué (normalement, le temps de rétention de l'isomère marqué est inférieur de 1 à 2 secondes à celui de la molécule non marquée).

8.2. MÉTHODE DE QUANTIFICATION AVEC UNE SOLUTION ÉTALON VOLUMÉTRIQUE

Cette méthode (aussi appelée méthode de normalisation interne) est basée sur la linéarité des mesures du spectromètre de masse dans les intervalles séparant une série de quatre points ou plus sur une courbe d'étalonnage. La méthode de la solution étalon volumétrique est facilement intégrée à l'expression automatisée des résultats d'analyse.

Dans ce cas, les coefficients de réponse obtenus par le dosage des inconnus non marqués sont corrélés aux coefficients de réponse obtenus pour le dosage des ajouts marqués (utilisés comme étalons analogues) qui leur correspondent. Ces coefficients de réponse relatifs (RRF) restent constants pour tout l'intervalle de linéarité du spectromètre de masse. En utilisant conjointement ces coefficients de réponse relatifs et les résultats des étalons de recouvrement, mesurés dans l'échantillon lors de l'analyse, il est possible de calculer directement les concentrations de PCDD et de PCDF sans avoir, au préalable, calculé le pourcentage de recouvrement de ces étalons ajoutés à l'échantillon. Ce pourcentage de recouvrement doit néanmoins être calculé séparément et communiqué, car il donne une indication de la qualité des résultats publiés.

[Dans le cas de l'APGC, les dioxines et furanes sont dosées à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues par l'analyse des solutions étalons. La réponse des différents DF parmi les solutions étalons est comparée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique. La teneur de chaque DF est rapportée corrigée en fonction du taux de récupération de l'étalon de recouvrement qui lui est associé.](#)

Les résultats de la courbe d'étalonnage qui servent à établir les coefficients de réponse relatifs doivent être d'une qualité suffisante et définissable. L'écart type relatif (RSD) des coefficients

relatifs moyens établis pour les quatre ou cinq points de la courbe d'étalonnage doit être inférieur à $\pm 15\%$. Cette dernière valeur correspond effectivement à un critère de linéarité. Pour des cas exceptionnels mais explicables, il est possible d'enlever un point d'étalonnage pour un analyte particulier si au moins trois points de courbe de bonne qualité existent toujours pour cet analyte.

Calcul sous forme d'équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD

La toxicité des mélanges de dioxines et furanes peut être évaluée par l'application d'un système que l'on appelle « facteur d'équivalence de toxicité ». Un facteur d'équivalence de toxicité est attribué à chacun des congénères substitués aux positions 2,3,7 et 8. Pour obtenir la concentration totale en équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD, il suffit de multiplier la concentration obtenue pour chacun de ces congénères par le facteur qui lui est assigné et de faire la sommation des 17 résultats. Cette sommation représente donc une concentration exprimée sous la forme d'équivalent toxique à la 2,3,7,8-TCDD. Il importe de vérifier quel facteur s'applique à tout projet.

8.3. DÉTERMINATION DES LIMITES DE DÉTECTION

Le seuil de détection se définit comme la concentration minimale d'une substance qui produira un pic bien défini correspondant au rapport isotopique acceptable et dont le rapport signal/bruit ne sera pas inférieur à 3.

Les variables comme la matrice de l'échantillon, la quantité d'échantillon utilisée, le volume de l'extrait final, le volume d'injection, le taux de recouvrement des étalons marqués, la performance de la colonne de chromatographie, les paramètres utilisés, le bruit électronique ainsi que la sensibilité de l'appareil peuvent tous influencer directement le seuil de détection de la méthode. Pour les deux instruments, les limites de détection sont dynamiques, c'est à dire qu'elles sont calculées par les logiciels d'exploitation en considérant tous ces facteurs en temps réel.

La sensibilité minimale acceptable pour l'instrument, basée sur un rapport signal/bruit ≥ 3 , doit être supérieure à 0,25 pg pour les TCDD et 1,0 pg pour l'OCDD. Pour chaque tranche de 8 à 12 heures où des échantillons sont analysés, un mélange CS doit être injecté afin de vérifier la courbe de calibration, ou un mélange CS1 afin de calculer la limite de détection.

9. CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ

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

Critères d'acceptabilité

| | |
|-------------------------|---|
| Blanc de méthode | \leq LQM, sinon il est soustrait |
| Courbe d'étalonnage | L'écart type relatif (RSD) doit être $\leq 15\%$ |
| Étalons de vérification | $\pm 20\%$, sauf CS1 $\pm 25\%$ pour 80 % des composés |

| Matériaux de référence (MR) | Chartes de contrôle ($\pm 3 \sigma$) |
|---|--|
| Duplicata | $\pm 30 \%$ si les résultats $\geq 10 \times \text{LQM}$ |
| Étalons de recouvrement (<i>surrogates</i>) | 40 - 130 % |