

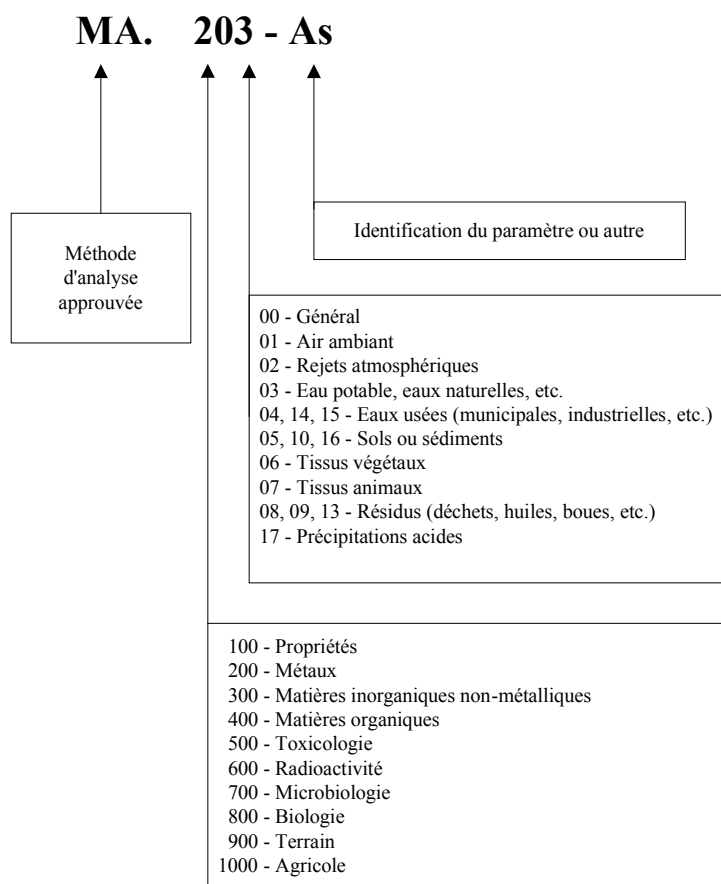
Méthode d'analyse



MA. 400 – D.F. 1.1

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

Comment fonctionne la codification?



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

Référence à citer :

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC.
Détermination des dibenzodioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. MA. 400 – D.F 1.1, (rév. 6), ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2020, 29 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@environnement.gouv.qc.ca

TABLE DES MATIÈRES

AVANT-PROPOS	5
INTRODUCTION	7
1. DOMAINE D'APPLICATION	7
2. PRINCIPE ET THÉORIE	7
3. FIABILITÉ	8
3.1. Interférence	8
4. CONSERVATION	8
5. APPAREILLAGE	9
6. RÉACTIFS ET ÉTALONS	9
7. PROTOCOLE D'ANALYSE	12
7.1. Préparation du matériel	12
7.1.1. Décontamination des mousses et filtres pour air ambiant (<i>PUF</i>) et de la résine pour les rejets à l'atmosphère	13
7.1.2. Décontamination des filtres de téflon pour air ambiant	13
7.2. Extraction	13
7.2.1. Extraction des liquides aqueux	14
7.2.2. Extraction des solides	15
7.2.3. Extraction des échantillons d'air	16
7.2.3.1. Train d'échantillonnage (rejets à l'atmosphère)	16
7.2.3.2. Filtre et mousses de polyuréthane (<i>PUF</i> pour air ambiant)	17
7.2.4. Extraction des échantillons biologiques et des tissus végétaux	17
7.3. Purification	18
7.3.1. Purification par traitement à l'acide	18
7.3.2. Purification sur colonne silice multicouche	18
7.3.3. Purification sur colonne d'alumine 3 fractions	19
7.3.4. Purification sur colonne d'alumine 3 fractions grand format	20
7.3.5. Mise en vial	21
7.4. Dosage par HRMS	21

7.5.	Dosage par APGC-MS-MS	24
8.	CALCUL ET EXPRESSION DES RÉSULTATS	26
8.1.	Critères d'identification des substances recherchées	26
8.2.	Méthode de quantification avec une solution étalon volumétrique	27
8.3.	Détermination des limites de détection	28
9.	CRITÈRES D'ACCEPTABILITÉ	28
10.	BIBLIOGRAPHIE	29

AVANT-PROPOS

À la suite de certaines préoccupations à propos de l'uniformité du calcul des équivalents toxiques, le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) a émis en 2020 des prescriptions qui doivent être respectées pour les échantillons réalisés en vertu du Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse (PALA).

Du même coup, le CEAEQ permet l'utilisation d'instruments de spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS). Ces instruments peuvent remplacer les instruments haute résolution habituellement utilisés.

ATTENTION

Les indications des sections mises en évidence dans un encadré comme celui-ci doivent être appliquées telles quelles puisqu'il s'agit de prescriptions.

Prescriptions à respecter pour les échantillons du PALA – septembre 2020

Il y a 210 congénères de dioxines et furanes, mais seulement 17 ont des équivalents toxiques relatifs au 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-*p*-dioxines (TCDD). Il y a plusieurs références reconnues pour les facteurs d'équivalents toxiques (FET). Il est nécessaire d'utiliser le bon système de facteurs, selon le règlement à appliquer.

Il existe également plusieurs manières de calculer les valeurs non détectées, et il est important que la façon employée soit uniforme à l'intérieur d'une même juridiction. Au Québec, il est attendu que pour le calcul des FET :

- Les valeurs sous la limite de détection méthodologique ($< \text{LDM}$) = 0;
- Les valeurs entre la LDM et la limite de quantification ($< \text{LQM}$, ou encore $< 3,33 \times \text{LDM}$) = 0;
- Tout ce qui est égal ou supérieur à la LQM, doit être multiplié par son FET.

Cette façon de calculer représente le « lower bound » tel que prescrit par la méthode EPA, et a toujours été utilisée pour les analyses effectuées au CEAEQ.

Les LDM sont fournies sur les certificats, telles que calculées dynamiquement pour chaque congénère par le logiciel d'exploitation de l'instrument d'analyse (haute résolution GC-MS ou équivalent). Ce type d'instrument permet des détections inférieures aux limites statistiques normalement préconisées.

De plus, il est attendu que les blancs de méthode (qui permettent la détection des interférences provenant de la verrerie de laboratoire et des réactifs) soient soustraits des résultats s'ils sont

jugés représentatifs de la série d'analyse. Les blancs et tous les contrôles de qualité doivent néanmoins respecter les critères en vigueur dans les laboratoires.

Ces balises vont permettre une interprétation uniforme des résultats d'analyses réalisées dans les laboratoires accrédités par le PALA du ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques (MELCC).

INTRODUCTION

1. DOMAINE D'APPLICATION

Cette méthode d'analyse est utilisée pour mesurer la concentration des dioxines et furanes chlorés possédant de quatre à huit 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 dans 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, 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, de sols, de boues, de sédiments, de résidus solides, de tissus biologiques et de 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 1 500 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 extraits 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. Le filtre et les mousses sont extraits ensemble au dichlorométhane avec le ASE. Les tissus biologiques sont extraits par « Quechers » et purifiés au moyen de la 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 en tandem**. Les concentrations trouvées sont corrigées pour la récupération des étalons de recouvrement ajoutés au début des manipulations.

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

3. FIABILITÉ

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

3.1. Interférences

Les interférences peuvent être causées par des contaminants contenus dans les solvants, les réactifs, la verrerie ou les appareils de préparation. Tous les solvants, les réactifs et les appareils doivent être régulièrement vérifiés par l'analyse de blancs de procédure. D'autres composés organiques coextraits peuvent interférer avec les dioxines et furanes lors du dosage. La procédure de purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer. Cependant, il existe une possibilité d'interférence en ce qui a trait à 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 polychlorobiphényles 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 risque de 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	120 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 ou APGC-MSMS)
- 5.2. Colonne chromatographique capillaire de type Rtx-Dioxin2 d'une longueur de 60 m × 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)
- 5.7. Chromatographe par perméation de gel (GPC)

6. RÉACTIFS ET ÉTALONS

Tous les solvants utilisés sont de qualité « pesticide » ou l'équivalent. Les réactifs commerciaux utilisés sont de qualité ACS, à moins d'indication contraire.

L'eau utilisée pour la préparation des réactifs est de l'eau déminéralisée, traitée sur charbon activé et filtrée sur une membrane de 5 µm.

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

6.2. Solution d'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.

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 le H_2SO_4 par portion d'environ 5 ml, 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, 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 de PCDF disponibles dans le commerce. Ces mélanges contiennent déjà les étalons de recouvrement et les étalons volumétriques aux concentrations indiquées ci-dessous. Une seule 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
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 font référence aux différents types de solutions de calibration (CS).

7. PROTOCOLE D'ANALYSE

Pour toute série d'échantillons, les recommandations des *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie* (DR-12-SCA-01) sont suivies pour assurer 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 la 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 dans l'atmosphère

- La décontamination des mousses et de la résine se fait avec le système d'extraction accéléré par 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 d'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 au congélateur dans un pot en verre ambré préalablement décontaminé

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 dans l'atmosphère, le blanc est constitué uniquement de résine.

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 μl (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 dans 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 amorcer 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 ou les filtres dans une fiole à centrifugation et les immerger (de 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'erenmeyer à vide avec environ 150 ml de dichlorométhane, et transférer le 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 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 trois 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 une boîte de Pétri préalablement décontaminé (environ 30-40 g 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 en note le poids de l'échantillon humide et de l'échantillon 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 trois à cinq 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 dans l'atmosphère)

- Pour l'extraction des trains d'échantillonnage, il faut se rapporter aux différentes natures de la composition du train. Si seule la résine doit être extraite, suivre la procédure d'extraction par solvant accéléré (ASE).
- Ajouter uniformément et directement **sur la résine** 100 µl (ou 200 µl si une division d'échantillon est demandée) de la solution d'étalons de recouvrement à 12,5 pg/µl.

- Lorsque le cycle d'extraction est complet, faire 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 des échantillons

- À la réception des échantillons, vérifier l'identification de chacune des composantes. Le filtre ainsi que les deux mousses de polyuréthane devraient être emballés dans des feuilles d'aluminium.
- Ouvrir le papier d'aluminium contenant le filtre et laisser sécher le filtre au dessiccateur durant un minimum de 6 heures, le peser 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 selon les indications du document interne.
- Ajouter uniformément et directement **sur une des deux mousses** 100 µl (ou 200 µl si une division d'échantillon est demandée) de la solution d'étalons de recouvrement à 12,5 pg/µl.
- Lorsque le cycle d'extraction est complet, faire 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.

7.3. Purification

7.3.1. Purification par traitement à l'acide

Certains échantillons, tels que les tissus biologiques, les végétaux et des 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 la transférer dans un tube à centrifuger décontaminé et jaugé à 1 ml.
- Faire évaporer sous jet d'azote le contenu du tube 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 1 :
 - 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

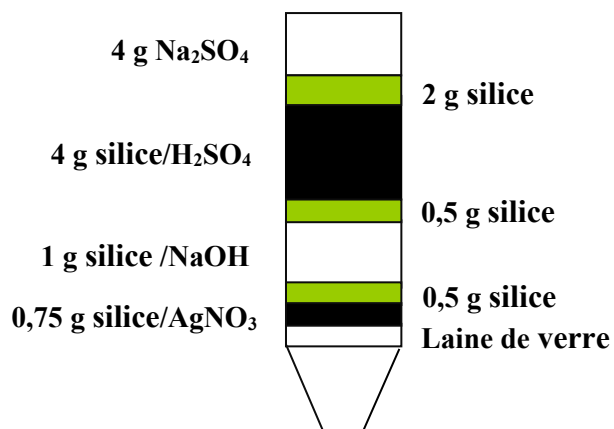


Figure 1 – Colonne multicouche

- Frapper le long de la paroi de la colonne entre chaque addition afin de tasser la colonne et d’obtenir des couches planes.
- Pour chacune des colonnes, préparer 100 ml de dichlorométhane/hexane (2 % de dichlorométhane).
- Laver cette colonne avec 35 ml de dichlorométhane/hexane (2 % de 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 % de dichlorométhane).
- Éluer la colonne avec 50 ml de dichlorométhane/hexane (2 % de 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 des 11 ml de dichlorométhane 1 % utilisés 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 concentrée par évaporation sous jet d'azote jusqu'à environ 50 µl.
- Si l'analyse des BPC planaires et coplanaires est requise, la fraction F1 est modifiée de la façon suivante : les premiers 8 ml sont récupérés dans le tube de 15 ml et les 3 ml suivants sont récupérés dans le ballon avec la fraction F2.

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 égalité avec 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'extraits 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 des 110 ml de dichlorométhane 1 % utilisés 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 fonctionnant 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 l'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 et 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 ce qu'on puisse 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'éluion 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	

Composé	Ion de quantification		Rapport isotopique	Limites de contrôle acceptables
	m1	m2		
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
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-MS-MS

Analyser les solutions étalons et les échantillons par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse muni d'une source APGC fonctionnant 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.

Ordre d'élution des constituants selon cette procédure :

DF	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				

Composé	Ions de quantification		Rapport	Limites de contrôle acceptables
	m1	m2		
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.
5. Le temps de rétention des PCDD et PCDF 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, on peut 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 dosés à l'aide des courbes d'étalonnage obtenues par l'analyse des solutions étalons. La réponse des différents congénères parmi les solutions étalons est comparée à la réponse d'un étalon volumétrique spécifique. La teneur de chaque congénère 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.

Facteur d'équivalent toxique (FET)

La toxicité des mélanges de dioxines et furanes peut être évaluée par l'application d'un système que l'on appelle « facteur d'équivalence toxique ». Un FET est attribué à chacun des congénères substitués aux positions 2,3,7 et 8. Pour obtenir la concentration totale en équivalents toxiques à la 2,3,7,8-TCDD, il suffit de multiplier la concentration obtenue pour chacun de ces congénères dépassant la limite de quantification que l'on définit comme 3,33 fois la LDM dynamique 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'équivalents toxiques 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 de l'échantillon utilisé, 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 sur 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 selon 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 pour la vérification de la courbe de calibration, ou un mélange CS1 pour le calcul de 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	Pour chaque congénère détecté et quantifié, le blanc de méthode doit être soustrait des résultats.
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 %

10. BIBLIOGRAPHIE

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Lignes directrices concernant les travaux analytiques en chimie*, DR-12-SCA-01, édition courante. Québec, ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2018, 24 p., [En ligne] [http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/accreditation/PALA/DR12SCA01_lignes_dir_chimie.pdf].

CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC. *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales*, édition courante. Québec, ministère de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques, 2018, [En ligne] [<http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/documents/publications/echantillonnage.htm>].