

Méthode d'analyse

MA. 400 – D.F. 1.1

2024-03-28 (révision 9)

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

Coordination et rédaction

Cette publication a été réalisée par le Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec (CEAEQ) du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs (MELCCFP). Elle a été produite par la Direction des communications du MELCCFP.

Renseignements

Téléphone : 418 521-3830
1 800 561-1616 (sans frais)

Télécopieur : 418 646-5974
Formulaire : www.environnement.gouv.qc.ca/formulaires/renseignements.asp
Internet : www.environnement.gouv.qc.ca

Pour obtenir un exemplaire du document :

Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec du ministère de l'Environnement, de la Lutte contre les changements climatiques, de la Faune et des Parcs

675, boul. René-Lévesque Est, 4^e étage, boîte 23
Québec (Québec) G1R 5V7
Téléphone : 418 521-3848

Ou

Visitez notre site Web : www.environnement.gouv.qc.ca

Dépôt légal – 2024
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN : 978-2-555-00151-0 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec – 2024

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	Erreur ! Signet non défini.
1. Domaine d'application	2
2. Principe et théorie	2
3. Interférence	3
4. Conservation	3
5. Matériel et appareillage	3
6. Réactifs et étalons	4
7. Protocole d'analyse	7
7.1 Préparation du matériel	7
7.2 Extraction	8
7.3 Purification	11
7.4 Dosage par APGC-MSMS	14
7.5 Séquence de dosage	16
8. Calcul et expression des résultats	Erreur ! Signet non défini.
9. Critères d'acceptabilité	20
10. Bibliographie	21

Introduction

À la suite de certaines préoccupations dans 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 (PALA).

De même coup, le CEAEQ permet l'utilisation d'instruments de spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS). Ces instruments peuvent remplacer les instruments de haute résolution utilisés habituellement tant que la sensibilité est équivalente.

ATTENTION

Les 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-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxines (TCDD). Il y a plusieurs références reconnues pour les facteurs d'équivalents toxiques (FET). Il est nécessaire de s'assurer 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 soit uniforme à l'intérieur d'une province, d'un pays ou d'un État. Au Québec, il est attendu que, pour le calcul des FET :

- Les valeurs sous la limite de détection ($<LDM$) = 0 ;
- Les valeurs entre la LDM et la LQM ($<LQM$, ou encore $<3,33 \times LDM$) = 0 ;
- Cette façon de calculer représente la limite inférieure prescrite par la méthode EPA, et a toujours été utilisée pour les analyses effectuées au CEAEQ.

Les LDM sont fournies sur les certificats, telles qu'elles sont calculées dynamiquement pour chaque congénère par le logiciel d'exploitation de l'instrument d'analyse (haute résolution GC-MS ou GC-MS/MS). Ces instruments permettent des détections inférieures aux limites statistiques normalement préconisées.

De plus, il est attendu que les blancs de méthodes (qui permettent la détection des interférences provenant de la verrerie de laboratoire et des réactifs) sont soustraits des résultats, s'ils sont jugés représentatifs de la série d'analyse. Les blancs et tous les contrôles de qualité doivent néanmoins satisfaire 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 Programme d'accréditation des laboratoires du MELCCFP.

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 dans l'atmosphère, aux tissus biologiques et 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 pour chaque échantillon. L'évaluation de la limite de détection s'effectue selon la procédure décrite dans 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 d'étalons de recouvrements (polychlorodibenzodioxine (PCDD) et de polychlorodibenzofurane (PCDF) marquée au carbone-13 (¹³C)) avant le début des manipulations. Les échantillons aqueux sont extraits par une extraction liquide-liquide avec le dichlorométhane. Les sédiments, les sols et les résidus solides sont séchés sous la hotte puis extraits à l'aide d'un système d'extraction à solvant pressurisé (Automated solvent extractor, ASE) avec du dichlorométhane. 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 alors que les contaminants à l'état gazeux sont adsorbés sur les mousses. Les filtres et les mousses sont extraits ensemble au dichlorométhane avec l'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 en tandem (APGC-MS/MS). 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 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 polychlorodiphényles 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 eau souterraine résidu liquide	800 ml 800 ml 800 ml	800 ml 800 ml 10-800 ml	Environ 4 °C Environ 4 °C Environ 4 °C	28 jours 14 jours 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> <u>Tissu végétal</u>	20-50 g 20-50 g	10-20 g humide 5-10 g sec	Congélateur Congélateur	Indéfiniment 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 en tandem (GC-MS/MS)
- 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) Colonne en verre de 25 mm Di x 300 mm (purification alumine 3 fractions grand format)
- 5.5. Système d'extraction à solvant pressurisé (ASE)
- 5.6. Chromatographe par perméation de gel (GPC)
- 5.7. Évaporateur rotatif de type « Rotavap »
- 5.8. Système d'évaporation sous jet d'azote de type « N-evap »
- 5.9. Centrifugeuse
- 5.10. Agitateur rotatif (de type « Rollacell ») à environ 54 tours par minute
- 5.11. Bain à ultrasons réglé à température ambiante
- 5.12. Agitateur culbuteur « de type Réax »

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. Silice (CAS n° 112926-00-8)
La silice utilisée est une silice neutre dont la granulométrie est de 60 à 200 mesh. Décontaminer la silice au four à environ 650 °C pendant au moins 12 heures. Laisser refroidir à la température ambiante et placer au dessiccateur.
- 6.6. 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 **décontaminée**. 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 cinq heures. Conditionner à l'étuve à environ 115 °C pendant une nuit. Laisser refroidir à la température ambiante et mettre au dessiccateur.

6.7. 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 **décontaminée**. 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.

6.8. Silice imprégnée 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 **décontaminée**. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter le H₂SO₄ par portions d'environ 5 ml, 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.

6.9. 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. Elle est utilisée telle qu'elle est reçue et conservée au dessiccateur après la première utilisation.

6.10. Hexane, C₆H₁₄ (CAS n° 110-54-3)

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

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

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

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

6.15. 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-2,3,7,8-TCDD	¹³ C-2,3,7,8-TCDF
¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDD	¹³ C-1,2,3,7,8-PeCDF
¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDD	¹³ C-2,3,4,7,8-PeCDF
¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDD	¹³ C-1,2,3,4,7,8-HxCDF
¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	¹³ C-1,2,3,6,7,8-HxCDF
¹³ C-OCDD	¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDF
	¹³ C-2,3,4,6,7,8-HxCDF
	¹³ C-1,2,3,4,6,7,8-HpCDF
	¹³ C-1,2,3,4,7,8,9-HpCDF

6.16. 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-1,2,3,4-TCDD
¹³ C-1,2,3,7,8,9-HxCDD

6.17. 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 vendus 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

Solutions étalons de calibration	Concentration visée (pg/μl)			
	CS1*	CS2*	CS3*	CS4*
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 réfèrent 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 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

La verrerie utilisée pour toutes 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 deux 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

- **Avant l'échantillonnage, procéder à 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 bécards 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 de l'ASE est terminé, 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 un 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.

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 enrichi avec les étalons de recouvrement.

Pour les échantillons de rejets dans l'atmosphère, le blanc est constitué de résine enrichi avec les étalons de recouvrements.

7.2.1 Extraction des liquides aqueux

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

- Sortir les échantillons du réfrigérateur et laisser reposer à la température ambiante pendant 30 minutes. Acidifier l'échantillon à $\text{pH} \leq 2$ à l'aide de H_2SO_4 .
- Ajouter directement à l'échantillon 100 μl de la solution des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF à 12,5 $\text{pg}/\mu\text{l}$.
- Agiter manuellement pendant environ 10 secondes.

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 l'obtention d'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 ensuite cette bouteille sur un agitateur rotatif à environ 54 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.
- Mesurer le volume d'échantillon à l'aide d'un cylindre gradué.
- 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 (de 30 à 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 pesées). Les résidus solides ne sont pas séchés.

2^e étape : Extraction des solides

- Introduire environ 5 g du solide dans la cartouche de l'extracteur par solvant accéléré (ASE). Éviter les particules supérieures à 5 mm.

- Ajouter directement sur le solide 100 µl des étalons de recouvrement de PCDD-PCDF à 12,5 pg/µl.
- Suivre la procédure pour l'ASE dans le document interne.
- Lorsque le cycle d'extraction est complet, évaporer l'extrait de dichlorométhane 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 26 °C.
- Effectuer un changement de solvant en ajoutant 20 ml d'hexane dans le ballon et reprendre l'évaporation jusqu'à un volume d'environ 1 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 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 de la solution d'étalons de recouvrement PCDD-PCDF à 12,5 pg/µl.
- Lorsque le cycle d'extraction est terminé, évaporer l'extrait de dichlorométhane 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.
- Effectuer un changement de solvant en ajoutant 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 et les deux mousses de polyuréthane devraient être emballés dans des feuilles d'aluminium.
- Ouvrir le papier d'aluminium contenant le filtre et le laisser sécher au dessiccateur durant un minimum de six 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 de la solution d'étalons de recouvrement à 12,5 pg/µl.
- Lorsque le cycle d'extraction est terminé, évaporer l'extrait de dichlorométhane 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.

- Effectuer un changement de solvant en ajoutant 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

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 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 » pendant **au moins 12 heures**.
- Centrifuger pendant environ 10 minutes.
- Extraire la partie organique (phase supérieure) et transférer dans un tube à centrifugation 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 x 230 mm préalablement décontaminée.
- Ajouter comme indiqué dans la figure 1 :
 - un tampon de laine de verre, légèrement tassée
 - 0,75 g de silice imprégnée de AgNO₃ 10 %
 - 0,5 g de silice **décontaminée**
 - 1,0 g de silice imprégnée de NaOH 1,0 M 33 %
 - 0,5 g de silice **décontaminée**
 - 4,0 g de silice imprégnée de H₂SO₄ 44 %
 - 2,0 g de silice **décontaminée**
 - 4,0 g ou 1 cm de Na₂SO₄

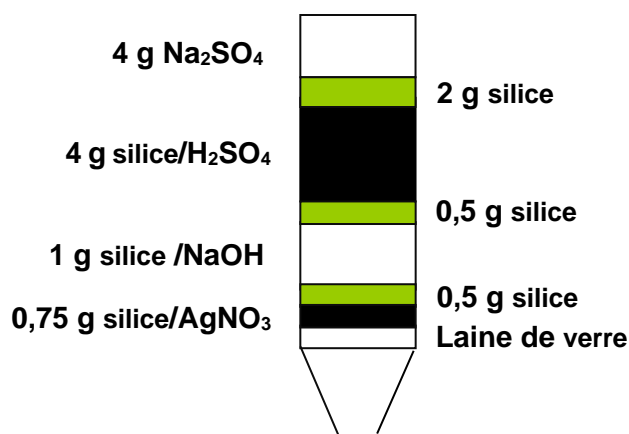


Figure 1 - Colonne multicouche

- 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 tampon de laine de verre, légèrement tassée
- 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 1 ou 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 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.

7.2.1 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 x 300 mm préalablement décontaminée, ajouter dans l'ordre :

- Un tampon laine de verre, légèrement tassée
- 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 1 ou 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.

7.3.4 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 APGC-MSMS

Analyser les solutions d'étalonnage 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
 Pulse time : 1,50 min
 Pulse pressure : 50 psi

COLONNE : RTX-Dioxin2 de 60 m x 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 16,0 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 : API+
 Énergie de collision : de 29 à 40 eV
 Corona : 1 à 3 µA
 Débits d'azote : Flux auxiliaire : 200 litres/h
 Cone : 235 à 275 litres/h Ligne de transfert : 270 à 300 ml/min

L'analyse se fait en mode *multiple reaction monitoring* (MRM) en séparant les congénères en cinq groupes.

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	
	m1	m2
TCDD	319,90 > 256,93	321,89 > 258,93
¹³ C-TCDD	331,94 > 267,97	333,93 > 269,97
TCDF	303,90 > 240,94	305,90 > 242,93
¹³ C-TCDF	315,94 > 251,97	319,90 > 253,97
PCDD	353,86 > 290,89	355,85 > 292,89
¹³ C-PCDD	365,90 > 301,93	367,89 > 303,93
PCDF	337,86 > 274,90	339,86 > 276,90
¹³ C-PCDF	349,90 > 285,94	351,90 > 287,93
HxCDD	391,81 > 328,85	393,80 > 330,80
¹³ C-HxCDD	401,86 > 337,89	403,85 > 339,89
HxCDF	373,82 > 310,86	375,82 > 312,85
¹³ C-HxCDF	385,86 > 321,89	387,86 > 323,89
HpCDD	423,78 > 360,81	425,77 > 362,81

Composé	Ions de quantification	
	m1	m2
¹³ C-HpCDD	435,82 > 371,85	437,81 > 373,85
HpCDF	407,78 > 344,82	409,78 > 346,82
¹³ C-HpCDF	419,82 > 355,85	421,82 > 357,85
OCDD	457,74 > 394,77	459,73 > 396,77
¹³ C-OCDD	469,78 > 405,81	471,77 > 407,81
OCDF	441,74 > 378,78	443,74 > 380,78

7.5 Séquence de dosage

Injecter les étalons, échantillons et éléments de contrôle de la qualité selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est à titre indicatif. L'ordre d'injection et le choix des étalons peuvent varier. Il est à noter que l'instrument APGC présente davantage d'effets mémoire (*carry-over*) en raison de sa grande sensibilité. L'injection répétée de solvant (isooctane) à la suite d'un étalon ou d'un échantillon concentré est requise.

1. HCB (hexachlorobenzène) 1 pg/μl + phénanthrène 20 pg/μl
2. HCB 1 pg/μl + phénanthrène 20 pg/μl
3. Étalon CS1 de 0,25 à 2,5 pg/μl
4. Étalon CS2 de 1 à 10 pg/μl
5. Isooctane
6. Isooctane
7. Isooctane
8. Blanc de méthode
9. Éléments de contrôle de la qualité
10. Isooctane
11. Isooctane
12. Isooctane
13. Série d'échantillons (entre 1 et 10)
14. Étalon CS3 de 5 à 50 pg/μl
15. Étalon CS4 de 20 à 200 pg/μl

8. Calcul et expression des résultats

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 :

- 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).
- 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.
- Le temps de rétention pour les deux ions de quantification doit correspondre à 1 seconde près.
- 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

Les dioxines et les 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 (**facteur de réponse relatif**). La teneur de chaque congénère est rapportée corrigée en fonction du taux de récupération de l'étalon de recouvrement qui lui est associé. **Le certificat d'analyse doit spécifier si les résultats sont corrigés ou non corrigés. À l'occasion de dilutions élevées de l'extrait, il peut arriver que la détermination des étalons recouvrement ne soit pas possible. Dans ce cas, les résultats sont rapportés non corrigés et une mention est inscrite sur le certificat d'analyse.**

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.

Pour les échantillons solides, les résultats sont exprimés en pg/g de DF (sur une base sèche ou non) d'après l'équation suivante :

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

où

C : concentration en DF mesurés dans l'échantillon (pg/g)

A : concentration des DF contenus dans l'extrait injecté (pg/μl)

V : volume final de l'extrait (μl)

Q : poids d'échantillon analysé sur base sèche (g)

F : facteur de dilution

Pour les échantillons liquides aqueux, les résultats sont exprimés en pg/l de DF d'après l'équation suivante :

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

où

C : concentration en DF mesurés dans l'échantillon (pg/l)

A : concentration des DF contenus dans l'extrait injecté (pg/μl)

V : volume final de l'extrait (μl)

Q : volume d'échantillon analysé (l)

F : facteur de dilution

Pour les échantillons d'air ambiant, les résultats sont exprimés en fg/m³ de DF d'après l'équation suivante :

$$C = \frac{A \times V \times 1000}{Q} \times F$$

où

C : concentration en DF mesurés dans l'échantillon (fg/m³)

A : concentration des DF contenus dans l'extrait injecté (pg/μl)

V : volume final de l'extrait (μl)

Q : volume d'échantillon analysé (m³)

F : facteur de dilution

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 de toxicité ». Ainsi, un facteur d'équivalence de toxicité est attribué à 17 congénères présentant une toxicité relative par rapport à la 2,3,7,8-TCDD (10 dibenzo-*p*-dioxines chlorées et 7 dibenzofuranes chlorés). Afin de faciliter l'évaluation de la toxicité d'un mélange de dioxines et furanes chlorés, la concentration totale en équivalent toxique par rapport à la 2,3,7,8-TCDD (CET) est déterminée. Il suffit donc de multiplier la concentration obtenue pour chacun de ces congénères dépassant la limite de quantification que l'on définit comme étant 3,33 fois la LDM dynamique par le facteur qui lui est assigné et de faire la sommation des 17 résultats. Il importe de vérifier quel système de facteurs s'applique selon le cadre réglementaire du projet.

Facteur d'équivalent toxique selon les différents systèmes en vigueur :

Congénères dioxines et furanes	FET OTAN 1988 ⁽²⁾	FET OMS 1998 ⁽¹⁾	FET OMS 2005 ⁽¹⁾
Congénères de dioxines chlorées			
2,3,7,8-TCDD	1	1	1
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1	1
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01	0,01
OCDD	0,0001	0,0001	0,0003
Congénères de furanes chlorés			
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,-PCDF	0,05	0,05	0,03
2,3,4,7,8,-PCDF	0,5	0,5	0,3
1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01	0,01
OCDF	0,001	0,0001	0,0003

(1) M. Van den Berg et collab. 2006, *Toxicol. Sci.*, 93, 223-241.

(2) F.W. Kutz et collab. 1990, *Chemosphere*, 20, 751-757.

La concentration totale en équivalent toxique (CET) est calculée à partir de l'équation suivante :

$$CET = \sum_{i=1}^{17} C_i \cdot FET_i$$

où

CET : concentration totale en équivalent toxique par rapport à la TCDD

C_i : concentration mesurée du congénère i

FET_i : facteur d'équivalent toxique du congénère i

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 trois.

Les variables comme la matrice de l'échantillon, la quantité d'échantillons utilisés, 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. 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.

9. Critères d'acceptabilité

Élément de contrôle	Critère
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 $\leq 15\%$
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 %

Les chimistes peuvent valider les résultats d'analyse à partir de l'ensemble des données du contrôle de la qualité, même s'il y a dépassement de ces critères.

10. Bibliographie

NOTE - Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, se référer à la dernière édition du document.

ENVIRONNEMENT CANADA. *Méthode de référence pour le dosage des polychlorodibenzoparadioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofuranes (PCDF) dans les effluents des usines de pâtes et papiers*, Rapport EPS1/RM/19, 1992.

U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, *Tetra- through Octa-Chlorinated Dioxins and Furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS*, Method 1613, Revision B, Octobre 1994



**Environnement,
Lutte contre
les changements
climatiques,
Faune et Parcs**

Québec 