

Méthode d'analyse

MA. 400 - PCN

2025-04-30 (révision 2)

Détermination des polychloronaphtalènes :
dosage par chromatographie en phase
gazeuse couplée à la spectrométrie 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
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 – 2026
Bibliothèque et Archives nationales du Québec
ISBN : 978-2-555-03457-0 (PDF)

Tous droits réservés pour tous les pays.

© Gouvernement du Québec, 2026

TABLE DES MATIÈRES

1.	Domaine d'application _____	1
2.	Principe et théorie _____	1
3.	Interférence _____	1
4.	Conservation _____	2
5.	Matériel et appareillage _____	2
6.	Réactifs et étalons _____	2
7.	Protocole d'analyse _____	5
7.1	Préparation du matériel _____	5
7.2	Extraction _____	6
7.3	Purification _____	7
7.4	Dosage des PCN _____	10
8.	Calcul et expression des résultats _____	14
9.	Critères d'acceptabilité _____	15
10.	Bibliographie _____	15

1. Domaine d'application

Les polychloronaphtalènes (PCN) sont formés de deux noyaux benzéniques, dont les atomes d'hydrogène peuvent être substitués par autant d'atomes de chlore. Théoriquement, 75 congénères sont possibles mais seulement certains sont réellement produits. Des mélanges commerciaux nommés « Halowax » ont été utilisés et par la suite complètement bannis, comme pour les BPC et les chlorobenzènes. Toutefois, on retrouve encore ces molécules dans l'environnement, et plusieurs études démontrent leur présence dans les sédiments, les eaux ou les poissons.

Cette méthode permet l'identification de 23 congénères de PCN dans les eaux par extraction liquide-liquide. Pour l'analyse dans les poissons, voir le document de référence interne. Le domaine d'étalonnage des congénères par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse **en tandem** (GC-MS/MS) est de 0,25 à 200 pg/µl.

Lors des analyses des PCN, la limite de détection de la méthode doit être évaluée pour chacun des congénères visés, et ce, pour chaque échantillon (**limite de détection dynamique**).

De façon générale, les limites de détection **méthodologique** sont de l'ordre de 50 pg/l pour les échantillons aqueux.

2. Principe et théorie

Chaque échantillon est fortifié avec une solution de PCN marquée au carbone 13 (^{13}C) avant le début des manipulations. Les échantillons aqueux sont extraits sous forme liquide-liquide avec le dichlorométhane. Les tissus biologiques sont extraits par la technique QuEChERS et purifiés par chromatographie par perméation de gel (GPC).

Les extraits sont ensuite purifiés sur une colonne multicouche et une colonne de silice (dans le cas de certaines matrices, un traitement préliminaire à l'acide sulfurique peut être nécessaire). L'extrait qui en résulte 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 d'étalons volumétriques et injecté dans un système de chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse **en tandem**. Les concentrations trouvées sont corrigées pour la récupération des étalons de recouvrement ajoutés au début des manipulations.

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 blancs de procédure. D'autres composés organiques coextraits peuvent interférer lors du dosage des PCN. La procédure de purification décrite dans cette méthode suffit généralement à les éliminer. Dans de rares cas, lorsque la concentration en PCN est extrêmement élevée, il peut y avoir saturation du détecteur, ce qui peut nuire à la détermination de la concentration des composés marqués. Des dilutions doivent alors être effectuées.

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>Tissu biologique</u>	20 - 50 g	5 - 10 g humide	Congélateur	Indéfiniment

5. Matériel et appareillage

Les marques de commerce ci-dessous ne sont mentionnées qu'à titre de renseignement.

- 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 **stationnaire** est d'une épaisseur de 0,25 µm
- 5.3. Colonnes en verre de 20 mm Di x 230 mm (purifications multicouches)
- 5.4. Chromatographe par perméation de gel (GPC)
- 5.5. **Purificateur automatique MIURA GO-4HT**

6. Réactifs et étalons

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

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

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

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

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

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

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

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

6.5. Silice (n° CAS 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 (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. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par petites portions la solution de nitrate d'argent et 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.

6.7. 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. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par petites portions 24,6 g de la solution de NaOH 1,0 M et 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. 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 silice. À l'aide d'une pipette Pasteur, ajouter par portions d'environ 5 ml le H_2SO_4 et 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.

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

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

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

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

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

6.14. Solution étalon de recouvrement à 400 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 400 pg/μl.

N° IUPAC	Étalons de recouvrement PCN
¹³ C ₁₂ -27	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-Tétra-CN (S1)
¹³ C ₁₂ -52	¹³ C ₁₂ -1,2,3,5,7-Penta-CN (S2)
¹³ C ₁₂ -67	¹³ C ₁₂ -1,2,3,5,6,7-Hexa-CN (S3)
¹³ C ₁₂ -73	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,5,6,7-Hepta-CN (S4)
¹³ C ₁₂ -75	¹³ C ₁₂ -Octa-CN (S5)

6.15. Solution étalon volumétrique à 400 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 400 pg/μl.

N° IUPAC	Étalons volumétriques
¹³ C ₁₂ -42	¹³ C ₁₂ -1,3,5,7-Tétra-CN (I1)
¹³ C ₁₂ -64	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,5,7-Hexa-CN (I2)

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

Ces solutions sont obtenues à l'aide de mélanges de PCN disponibles dans le commerce. Ces mélanges contiennent déjà les étalons de recouvrement et les étalons volumétriques à une concentration fixe de 40 pg/μl. Une seule dilution dans l'isooctane est nécessaire.

Solutions étalons de calibration	N° IUPAC	N° CAS	Concentration visée (pg/μl)				
			PCN-1*	PCN-2*	PCN-3*	PCN-4*	PCN-5*
1,2,3-Tri-CN (I1,S1)	13	50402-52-3	0,25	1	10	50	200
1,3,5,7-Tetra-CN (I1,S1)	42	53555-64-9	0,25	1	10	50	200
1,2,5,6-Tetra-CN (I1,S1)	36	67922-22-9	0,25	1	10	50	200
1,2,3,5-Tetra-CN (I1,S1)	28	53555-63-8	0,25	1	10	50	200
1,2,3,4-Tetra-CN (I1,S1)	27	20020-02-4	0,25	1	10	50	200
2,3,6,7-Tetra-CN (I1,S1)	48	34588-40-4	0,25	1	10	50	200
1,4,5,8-Tetra-CN (I1,S1)	46	3432-57-3	0,25	1	10	50	200
1,2,3,8-Tetra-CN (I1,S1)	31	149864-81-3	0,25	1	10	50	200
1,2,3,5,7-Penta-CN (I1,S2)	52	53555-65-0	0,25	1	10	50	200

Solutions étalons de calibration	N° IUP AC	N° CAS	Concentration visée (pg/μl)				
			PCN-1*	PCN-2*	PCN-3*	PCN-4*	PCN-5*
1,2,3,4,6-Penta-CN (I1,S2)	50	67922-26-3	0,25	1	10	50	200
1,2,3,6,7-Penta-CN (I1,S2)	54	150224-16-1	0,25	1	10	50	200
1,2,3,5,8-Penta-CN (I1,S2)	53	150224-24-1	0,25	1	10	50	200
1,2,3,4,5-Penta-CN (I1,S2)	49	67922-25-2	0,25	1	10	50	200
1,2,3,4,6,7-Hexa-CN (I2,S3)	66	103426-96-6	0,25	1	10	50	200
1,2,3,5,6,7,-Hexa-CN (I2,S3)	67	103426-97-7	0,25	1	10	50	200
1,2,3,5,6,8-Hexa-CN (I2,S3)	68	103426-95-5	0,25	1	10	50	200
1,2,3,5,7,8-Hexa-CN (I2,S3)	69	103426-94-4	0,25	1	10	50	200
1,2,4,5,6,8-Hexa-CN (I2,S3)	71	90948-28-0	0,25	1	10	50	200
1,2,4,5,7,8-Hexa-CN (I2,S3)	72	103426-92-2	0,25	1	10	50	200
1,2,3,6,7,8-Hexa-CN (I2,S3)	70	17062-87-2	0,25	1	10	50	200
1,2,3,4,5,6,7-Hepta-CN (I2,S4)	73	32241-08-0	0,25	1	10	50	200
1,2,3,4,5,6,8-Hepta-CN (I2,S4)	74	58863-15-3	0,25	1	10	50	200
1,2,3,4,5,6,7,8,-Octa-CN (I2,S5)	75	2234-13-1	0,25	1	10	50	200

* PCN-1, PCN-2, PCN-3, PCN-4 et PCN-5 réfèrent aux différents types de solutions de calibration.

7. Protocole d'analyse

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

7.1 Préparation du matériel

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

- Après utilisation, rincer la vaisselle à l'acétone et laisser tremper dans la solution de Decon (2-4 %) ou l'équivalent pendant une nuit.

- Laver au lave-vaisselle.
- Juste avant de l'utiliser, la verrerie doit être rincée à l'hexane et au dichlorométhane.

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

7.2 Extraction

Pour des matrices aqueuses, le blanc sera constitué de 150 ml de dichlorométhane enrichi avec une solution d'étalons de recouvrement. Un filtre enrichi avec une solution d'étalons de recouvrement est également extrait.

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 .
- Ajouter directement à l'échantillon 50 μl de la solution des étalons de recouvrement de PCN (400 pg/ml).
- Introduire un barreau magnétique décontaminé recouvert de téflon et débiter l'agitation. Laisser agiter pendant 30 minutes.

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

- Préparer un appareil à filtration avec un Büchner de 10 cm muni d'un filtre en fibre de verre dont la porosité est de 1,2 μm et d'un erlenmeyer à vide. Bien décontaminer la verrerie.
- Filtrer l'échantillon sous vide et récupérer le filtre ou les filtres dans une fiole à centrifugation et les immerger (dans 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'ermeneyer à vide avec environ 150 ml de dichlorométhane, et transférer ce dichlorométhane dans la bouteille de verre ambré.
- Placer la bouteille de verre ambré contenant le filtrat et le dichlorométhane sur une plaque agitatrice et laisser agiter au minimum 1 heure. Lors de l'agitation, s'assurer que le vortex est suffisamment fort pour bien mélanger ensemble le dichlorométhane et l'eau. Cette étape peut être omise si l'échantillon aqueux est exempt de particules.
- Placer ensuite cette bouteille sur un agitateur rotatif à environ 54 tours/minute 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 de 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 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 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 acide (facultatif)

Certains échantillons de tissus biologiques nécessitent un traitement à l'acide. Le blanc et le matériel de référence doivent faire l'objet du même traitement.

- Transférer l'extrait à traiter 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 « Reax » durant une nuit.
- Centrifuger pendant environ 10 minutes.
- Extraire la partie organique (phase supérieure) et transférer dans un tube à centrifuger décontaminé et jaugé à 1 ml.
- Évaporer sous jet d'azote le tube contenant la partie organique jusqu'à un volume de 1 ml.
- L'échantillon est maintenant prêt pour la purification sur colonne silice multicouche.

7.3.2 Purification sur colonne silice multicouche

Préparation de la colonne

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

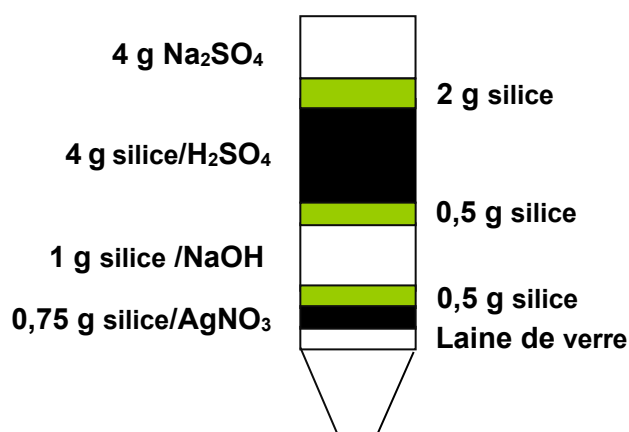


Figure 1 : Colonne multicouche

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

7.3.3 Purification sur colonne silice 3 g

Certains échantillons propres et sans particules pourraient être purifiés seulement avec silice 3 g, sans multicouche préalable.

- Enlever le coton qui se trouve à l'embouchure d'une pipette de 10 ml.
- Insérer de la laine de verre et la faire descendre au bas de la pipette sans trop la compacter.
- Placer un récipient sous la pipette pour récolter les solvants.
- Peser 3 g de gel de silice dans un bécher et ajouter juste assez de dichlorométhane pour l'imprégner.
- Verser en rinçant avec des petites quantités de dichlorométhane à l'aide d'un flacon laveur.
- Laisser écouler le dichlorométhane jusqu'à ce que son niveau rejoigne celui du gel de silice.
- Ajouter l'équivalent d'environ 1 ml de Na_2SO_4 .
- Attendre que le dichlorométhane cesse de s'écouler de la colonne.
- Conditionner la colonne avec trois portions de 6 ml d'hexane.
- Insérer un tube conique de 15 ml sous la colonne et le nommer **Fraction 1**.
- Mesurer 8 ml d'hexane dans un cylindre gradué.
- À l'aide d'une pipette Pasteur, déposer la solution à purifier sur la colonne en plaçant la pipette Pasteur le plus près possible de la surface de paquetage de la colonne.
- Rincer avec 0,5 ml d'hexane du cylindre gradué et transférer sur la colonne de purification. Faire un deuxième rinçage de la même façon qu'au point précédent.
- Laisser écouler l'hexane jusqu'à ce que son niveau rejoigne celui du gel de silice (l'écoulement s'arrête).
- Ajouter le reste de l'hexane du cylindre gradué.

- Laisser écouler l'hexane jusqu'à ce que son niveau rejoigne celui du gel de silice (l'écoulement s'arrête).
- Retirer le tube conique (cette **Fraction 1** peut être conservée pour d'autres applications).
- Insérer un autre tube conique de 15 ml sous la colonne et le nommer **Fraction 2**.
- Mesurer 14 ml de dichlorométhane dans un cylindre gradué et verser doucement sur la colonne.
- Après l'écoulement, retirer le tube (**Fraction 2**) et conserver cette fraction contenant les PCN.

7.3.4 Évaporation finale des extraits purifiés

- La fraction F2 contenant les PCN est transférée dans un tube de verre jaugé à 500 µl, suivie de deux portions de rinçage à l'hexane.

Concentrer l'extrait sous un jet d'azote jusqu'à l'obtention d'un volume inférieur à environ 250 µl.

Ajouter 50 µl de la solution d'étalon volumétrique à 400 pg/µl de PCN et compléter à 500 µl avec de l'isooctane.

- Transférer dans un vial et effectuer le dosage de la manière décrite à la section 7.4.

7.3.5 Purification des extraits avec le purificateur automatique MIURA

- Les extraits peuvent également être purifiés en utilisant le purificateur automatique MIURA GO-4HT. Ce système permet de purifier les extraits d'échantillons de toutes les natures. Pour consulter les détails de la procédure, il faut se référer au document interne. Il est à noter que la purification avec le purificateur automatique MIURA est plus rapide et que le degré de pureté des extraits est comparable ou supérieur à la purification sur colonnes de silice et d'alumine.

7.4 Dosage des PCN

Analyser les solutions étalons et les échantillons avec un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse en tandem muni d'une source APGC (« atmospheric pressure gas chromatography ») opérant en mode MS/MS (MRM) à une résolution d'une unité de masse.

Les conditions chromatographiques sont les suivantes :

INJECTEUR : « Pulse splitless »
 Température de l'injecteur : 310 °C
 Volume d'injection : 1 µl
 « Pulse time » : 1,1 min
 « Pulse pressure » : 32 psi

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 : 10 °C/min
 Température : 170 °C pendant 0 min
 Rampe n° 2 : 4 °C/min
 Température : 250 °C pendant 0 min
 Rampe n° 3 : 6 °C/min
 Température : 180 °C pendant 0 min
 Rampe n° 4 : 4 °C/min
 Température : 300 °C pendant 9 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+
 Courant *coronapin* : entre 1 et 3 µA
 Débit d'azote du flux auxiliaire : 200 l/h
 Débit d'azote du cône : entre 235 et 275 l/h
 Débit d'azote de la ligne de transfert : entre 270 et 300 ml/min
 Température de la source : 150 °C
 Température de la ligne de transfert : 310 °C
 Énergie de collision : de 30 à 40 eV

Transitions MRM pour l'analyse des PCN

Composé N° IUPAC	Ions de quantification MRM 1MRM 2	
TRI-CN		
13	229,50 > 160,01	231,94 > 160,01
TETRA-CN		
36	263,91 > 193,97	265,90 > 195,97
42	263,91 > 193,97	265,90 > 195,97
28	263,91 > 193,97	265,90 > 195,97
27	263,91 > 193,97	265,90 > 195,97
48	263,91 > 193,97	265,90 > 195,97

Composé N° IUPAC	Ions de quantification	
	MRM 1	MRM 2
46	263,91 > 193,97	265,90 > 195,97
31	263,91 > 193,97	265,90 > 195,97
PENTA-CN		
52	297,87 > 227,93	299,86 > 229,93
50	297,87 > 227,93	299,86 > 229,93
53	297,87 > 227,93	299,86 > 229,93
54	297,87 > 227,93	299,86 > 229,93
49	297,87 > 227,93	299,86 > 229,93
HEXA-CN		
66+67	333,83 > 263,88	335,82 > 265,88
68	333,83 > 263,88	335,82 > 265,88
72	333,83 > 263,88	335,82 > 265,88
71+72	333,83 > 263,88	335,82 > 265,88
69	333,83 > 263,88	335,82 > 265,88
HEPTA-CN		
73	367,79 > 297,85	369,78 > 297,85
74	367,79 > 297,85	369,78 > 297,85
OCTA-CN		
75	401,75 > 331,81	403,74 > 333,80
SURROGATES		
¹³ C ₁₂ -27	273,94 > 204,00	275,94 > 204,00

Composé N° IUPAC	Ions de quantification	
	MRM 1	MRM 2
¹³ C ₁₂ -52	309,90 > 237,96	311,90 > 239,96
¹³ C ₁₂ -67	343,86 > 273,92	345,86 > 273,92
¹³ C ₁₂ -73	377,82 > 307,88	379,82 > 309,88
¹³ C ₁₂ -75	411,78 > 341,84	413,78 > 343,84
ÉTALONS VOLUMÉTRIQUES		
¹³ C ₁₂ -42	273,94 > 204,00	275,94 > 204,00
¹³ C ₁₂ -64	343,86 > 273,92	345,86 > 273,92

SÉQUENCE DOSAGE :

Injecter les étalons, échantillons et éléments de contrôle de la qualité selon la séquence décrite ci-dessous. Cette séquence est élaborée 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'effet mémoire (« carryover ») 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. Étalon CS1
3. Étalon CS2
4. Étalon CS3
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 CS4
15. Étalon CS5

8. Calcul et expression des résultats

8.1 Critères d'identification des substances recherchées

Les constituants sont reconnus comme des PCN si les résultats de la GC-MS/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 que le rapport isotopique calculé théoriquement.
3. Le temps de rétention pour les deux ions de quantification doit correspondre à environ 1 seconde.
4. Le temps de rétention des PCN 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 Quantification

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 établi 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. Dans des cas exceptionnels mais explicables, il est possible d'enlever un point d'étalonnage pour un composé particulier si au moins trois points de courbe de bonne qualité existent toujours pour ce composé.

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

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

où

C : concentration des PCN mesurés dans l'échantillon (pg/l)
A : concentration des PCN contenus dans l'extrait injecté (pg/ μ l)
V : volume final de l'extrait (μ l)
Q : Volume de l'échantillon analysé (l)
F : facteur de dilution

Pour les échantillons de tissus biologiques, les résultats sont exprimés en ng/g d'après l'équation suivante :

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

où

C : concentration des PCN mesurés dans l'échantillon (ng/g)
A : concentration des PCN contenus dans l'extrait injecté (pg/ μ l)
V : volume final de l'extrait (μ l)
Q : poids de l'échantillon analysé de tissus biologiques (g)
F : facteur de dilution

9. Critères d'acceptabilité

Les termes utilisés dans cette section sont définis dans le document DR-12-SCA-01. Chacun de ces éléments de contrôle est appliqué comme suit :

Éléments de contrôle	Critères d'acceptabilité
Blanc de méthode	$\leq$ LQM, sinon il est soustrait
Courbe d'étalonnage	Écart type relatif (RSD) $\leq$ 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 $\geq 10 \times$ LQM
Étalons de recouvrement (<i>surrogates</i>)	40 - 130 %

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

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

Dong, S. et al. (2018) *Chemosphere*, 211, 912-917.



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

Québec 