
**Qualité de l'eau — Dosage des dioxines
et furanes tétra- à octachlorés —
Méthode par dilution d'isotopes
HRGC/SMHR**

*Water quality — Determination of tetra- to octa-chlorinated dioxins and
furans — Method using isotope dilution HRGC/HRMS*

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

[ISO 18073:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/60b55028-fec9-472c-a21d-6d7b1a884456/iso-18073-2004)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/60b55028-fec9-472c-a21d-6d7b1a884456/iso-18073-2004>



PDF – Exonération de responsabilité

Le présent fichier PDF peut contenir des polices de caractères intégrées. Conformément aux conditions de licence d'Adobe, ce fichier peut être imprimé ou visualisé, mais ne doit pas être modifié à moins que l'ordinateur employé à cet effet ne bénéficie d'une licence autorisant l'utilisation de ces polices et que celles-ci y soient installées. Lors du téléchargement de ce fichier, les parties concernées acceptent de fait la responsabilité de ne pas enfreindre les conditions de licence d'Adobe. Le Secrétariat central de l'ISO décline toute responsabilité en la matière.

Adobe est une marque déposée d'Adobe Systems Incorporated.

Les détails relatifs aux produits logiciels utilisés pour la création du présent fichier PDF sont disponibles dans la rubrique General Info du fichier; les paramètres de création PDF ont été optimisés pour l'impression. Toutes les mesures ont été prises pour garantir l'exploitation de ce fichier par les comités membres de l'ISO. Dans le cas peu probable où surviendrait un problème d'utilisation, veuillez en informer le Secrétariat central à l'adresse donnée ci-dessous.

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 18073:2004

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/60b55028-fec9-472c-a21d-6d7b1a884456/iso-18073-2004>

© ISO 2004

Droits de reproduction réservés. Sauf prescription différente, aucune partie de cette publication ne peut être reproduite ni utilisée sous quelque forme que ce soit et par aucun procédé, électronique ou mécanique, y compris la photocopie et les microfilms, sans l'accord écrit de l'ISO à l'adresse ci-après ou du comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 56 • CH-1211 Geneva 20
Tel. + 41 22 749 01 11
Fax. + 41 22 749 09 47
E-mail copyright@iso.org
Web www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	v
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	1
3 Termes, définitions et termes abrégés	2
3.1 Termes et définitions	2
3.2 Termes abrégés	3
4 Principe	4
4.1 Dopage et extraction	4
4.2 Purification	4
4.3 Concentration	5
4.4 Identification	6
4.5 Quantification	6
4.6 Qualité de l'analyse	6
5 Contamination et interférences	6
6 Réactifs et étalons	7
7 Appareillage et matériels	16
7.1 Bouteilles d'échantillons d'eau	16
7.2 Matériel pour la préparation des échantillons	16
7.3 Extracteur	16
7.4 Appareil de filtration	16
7.5 Appareil de purification	17
7.6 Appareil de concentration	17
7.7 Autre matériel	18
8 Prélèvement, préservation, stockage et durée de conservation des échantillons	19
9 Assurance qualité/contrôle qualité	19
9.1 Généralités	19
9.2 Test initial de fidélité et de rendement (IPR)	21
9.3 Dopage	21
9.4 Blancs de méthode	22
9.5 Échantillon témoin de contrôle de la qualité	23
9.6 Fidélité de la méthode	23
10 Étalonnage	23
10.1 Conditions de fonctionnement	23
10.2 Résolution du spectromètre de masse (MS)	24
10.3 Valeurs limites pour le contrôle qualité et rapports théoriques isotopiques des ions	26
10.4 Temps de rétention	27
10.5 Résolution spécifique des isomères	28
10.6 Étalonnage par dilution isotopique	29
10.7 Étalonnage par étalon interne	30
10.8 Étalonnage combiné	31
11 Préparation des échantillons	31
11.1 Généralités	31
11.2 Détermination des matières solides en suspension	32
11.3 Préparation des échantillons aqueux contenant jusqu'à 1 % de matières solides en suspension	32
12 Extraction et concentration	33
12.1 Extraction des échantillons aqueux exempts de particules visibles	33

12.2	Extraction Soxhlet des filtres et/ou des disques	34
12.3	Extraction inverse acide et basique	35
12.4	Macroconcentration	35
12.5	Microconcentration et changement de solvant.....	37
13	Purification de l'extrait.....	38
13.1	Généralités	38
13.2	Chromatographie par perméation sur gel (GPC)	38
13.3	Purification sur silice	39
13.4	Purification sur alumine	40
13.5	Colonne de charbon.....	40
13.6	Purification sur Florisil	41
14	Analyse par HRGC/HRMS.....	41
15	Performances du système et du laboratoire	41
15.1	Généralités	41
15.2	Résolution de la spectrométrie de masse	42
15.3	Vérification de l'étalonnage.....	42
15.4	Résolution GC.....	42
15.5	Blanc.....	42
16	Analyse qualitative	43
17	Analyse quantitative.....	43
17.1	Quantification par dilution isotopique	43
17.2	Rendement des étalons internes et calculs des concentrations	44
17.3	Concentration dans l'échantillon aqueux.....	45
17.4	Équivalents toxiques (TEQ).....	45
18	Analyse des échantillons complexes.....	48
18.1	Généralités	48
18.2	Rendement des étalons internes	48
19	Présentation des résultats.....	48
<p style="text-align: center;">High STANDARD PREVIEW (standards.itech.ai)</p> <p style="text-align: center;">ISO 18073:2004 https://standards.itech.ai/catalog/standards/sist/60b55028-6e9-472e-a21d-6d7b1e884456/iso-18073-2004</p>		
Annexe A (informative) Utilisation de la chromatographie en phase gazeuse haute résolution/spectrométrie de masse basse résolution (HRGC/SMHR)		50
Annexe B (informative) Résultats d'essai interlaboratoire.....		56
Annexe C (informative) Prévention de la pollution et gestion des déchets.....		61
Annexe D (informative) Autres techniques d'extraction et de purification.....		62
Bibliographie.....		66

Avant-propos

L'ISO (Organisation internationale de normalisation) est une fédération mondiale d'organismes nationaux de normalisation (comités membres de l'ISO). L'élaboration des Normes internationales est en général confiée aux comités techniques de l'ISO. Chaque comité membre intéressé par une étude a le droit de faire partie du comité technique créé à cet effet. Les organisations internationales, gouvernementales et non gouvernementales, en liaison avec l'ISO participent également aux travaux. L'ISO collabore étroitement avec la Commission électrotechnique internationale (CEI) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les Normes internationales sont rédigées conformément aux règles données dans les Directives ISO/CEI, Partie 2.

La tâche principale des comités techniques est d'élaborer les Normes internationales. Les projets de Normes internationales adoptés par les comités techniques sont soumis aux comités membres pour vote. Leur publication comme Normes internationales requiert l'approbation de 75 % au moins des comités membres votants.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. L'ISO ne saurait être tenue pour responsable de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence.

L'ISO 18073 a été élaborée par le comité technique ISO/TC 147, *Qualité de l'eau*, sous-comité SC 2, *Méthodes physiques, chimiques et biochimiques*.

ITEH STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)
ISO 18073:2004
<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/60b55028-fec9-472c-a21d-6d7b1a884456/iso-18073-2004>

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 18073:2004

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/60b55028-fec9-472c-a21d-6d7b1a884456/iso-18073-2004>

Qualité de l'eau — Dosage des dioxines et furanes tétra- à octachlorés — Méthode par dilution d'isotopes HRGC/SMHR

AVERTISSEMENT — Il convient que les personnes ayant recours à la présente Norme internationale connaissent bien les pratiques habituelles de laboratoire. Elle ne prétend pas aborder tous les problèmes de sécurité, s'il en est, associés à son utilisation. C'est à l'utilisateur d'établir les règles de sécurité et d'hygiène appropriées et de garantir la conformité aux conditions fixées par toute réglementation nationale.

Il est rappelé qu'il convient de tenir compte de toute réglementation nationale applicable en matière de sécurité. Les PCDD/PCDF chlorosubstitués en positions 2,3,7,8 sont parmi les composés chimiques les plus toxiques qui soient. Tout travail effectué sur ces composés exige donc la plus grande attention; les mesures nationales de sécurité correspondant aux substances les plus toxiques doivent être strictement observées.

1 Domaine d'application

La présente Norme internationale spécifie une méthode pour la détermination des dibenzo-*p*-dioxines (PCDD) et des dibenzofuranes (PCDF) tétra- à octachlorés dans les eaux et les eaux usées (qui contiennent moins de 1 % de matières solides) par chromatographie en phase gazeuse haute résolution/spectrométrie de masse haute résolution (HRGC/SMHR). (standards.iteh.ai)

La présente Norme internationale s'applique aux dix-sept PCDD/PCDF substitués en positions 2,3,7,8 spécifiés dans le Tableau 1. [ISO 18073:2004](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/60b55028-fec9-472c-a21d-6171c8941f5a/iso-18073-2004)

Les limites de détection et les niveaux de quantification de la présente méthode dépendent généralement du niveau des interférences plutôt que des limitations liées aux instruments. Les limites minimales (ML) spécifiées dans le Tableau 2 sont les limites auxquelles les PCDD/PCDF peuvent être déterminés en l'absence d'interférences. La limite de détection de la méthode (MDL) pour la 2,3,7,8-TCDD a été déterminée à 4,4 pg/l à l'aide de la présente méthode sur la base d'un volume d'échantillon de 1 l. Il est possible d'obtenir des niveaux inférieurs de détection en utilisant un volume d'échantillon plus important.

Cette méthode repose sur les performances. L'analyste est autorisé à la modifier pour venir à bout des interférences ou réduire le coût des mesurages, à condition toutefois que les critères de performance de la présente Norme internationale soient respectés. Les exigences pour la validation d'une méthode équivalente sont données en 9.1.2.

2 Références normatives

Les documents de référence suivants sont indispensables pour l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

ISO 3696:1987, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai*

ISO 5667-1, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 1: Guide général pour l'établissement des programmes d'échantillonnage*

ISO 5667-2, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 2: Guide général sur les techniques d'échantillonnage*

ISO 6879:1995, *Qualité de l'air — Caractéristiques de fonctionnement et concepts connexes pour les méthodes de mesurage de la qualité de l'air*

3 Termes, définitions et termes abrégés

3.1 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions donnés dans l'ISO 6879:1995 et les suivants s'appliquent.

3.1.1

analyte

PCDD ou PCDF mesurés à l'aide de la présente méthode

NOTE Une liste de composés est donnée au Tableau 1.

3.1.2

solution d'étalonnage

solution préparée à partir d'un étalon secondaire et/ou de solutions mères, et utilisée pour étalonner la réponse de l'instrument en fonction de la concentration d'analytes

3.1.3

solution de vérification de l'étalonnage

solution d'étalonnage intermédiaire utilisée pour vérifier l'étalonnage

3.1.4

congénère

chacun des 210 PCDD et PCDF individuels

3.1.5

étalon interne

homologue des PCDD/PCDF substitués en positions 2,3,7,8 marqué au $^{13}\text{C}_{12}$, qui est ajouté aux échantillons avant l'extraction et par rapport auquel les concentrations des PCDD et PCDF natifs sont calculées

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/60b55028-fec9-472c-a21d-6d7b1a884456/iso-18073-2004>

3.1.6

solvant de garde

solvant à haut point d'ébullition ajouté à la solution d'étalons de prélèvement

3.1.7

blanc de méthode

partie aliquote d'eau pure traitée exactement comme un échantillon selon le mode opératoire d'analyse comprenant l'extraction, la purification, l'identification et la quantification, et impliquant tous les réactifs et matériels de laboratoire nécessaires

3.1.8

caractéristiques de fonctionnement opérationnelles

influence de l'environnement physique et chimique et des problèmes d'entretien, par exemple tension du secteur, température, approvisionnement de certaines substances, temps de démarrage, période de fonctionnement sans intervention

[Voir l'ISO 6879:1995]

3.1.9

empreinte

tracé impression chromatographique de toute série d'isomères de PCDD/PCDF

3.1.10

isomères de PCDD/PCDF

PCDD ou PCDF de composition chimique identique mais de structure différente

3.1.11

profil

représentation graphique des sommes des concentrations des isomères des PCDD et PCDF

3.1.12**étalon interne de rendement**

PCDD/PCDF chlorosubstitué en positions 2,3,7,8 et marqué au $^{13}\text{C}_{12}$, ajouté avant l'injection dans le chromatographe

3.1.13**dopage**

addition d'étalons des PCDD/PCDF marqués au $^{13}\text{C}_{12}$

3.1.14**caractéristiques de fonctionnement statistiques**

quantification, pour les valeurs mesurées, des éventuels écarts aléatoires de la mesure, par exemple, la répétabilité ou l'instabilité

[Voir l'ISO 6879:1995]

3.2 Termes abrégés

DCDPE	éther de décachlorodiphényle
GC/MS	chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse
GPC	chromatographie par perméation sur gel ou chromatographie d'exclusion
HpCDD	heptachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxine
HpCDF	heptachlorodibenzofurane
HpCDPE	éther d'heptachlorodiphényle
HPLC	chromatographie en phase liquide haute performance
HRGC	chromatographie en phase gazeuse haute résolution
HxCDD	hexachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxine
HxCDF	hexachlorodibenzofurane
HxCDPE	éther d'hexachlorodiphényle
MDL	limite de détection de la méthode
ML	limite minimum (voir Tableau 2)
NCDPE	éther de nonachlorodiphényle
OCDD	octachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxine
OCDF	octachlorodibenzofurane
 OCDPE	éther d'octachlorodiphényle
PCDD/PCDF	dibenzo- <i>p</i> -dioxine/dibenzofurane polychloré
PeCDD	pentachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxine
PeCDF	pentachlorodibenzofurane
PTFE	polytétrafluoroéthylène

SIM	acquisition en mode scrutation d'ions spécifiques
SMHR	spectrométrie de masse haute résolution
TCDD	tétrachlorodibenzo- <i>p</i> -dioxine
TCDF	tétrachlorodibenzofurane
TEF	facteur de toxicité équivalent
TEQ	équivalent toxique

4 Principe

4.1 Dopage et extraction

Des étalons internes, analogues à ceux qui sont marqués par des isotopes stables des PCDD/PCDF substitués en positions 2,3,7,8 (voir Tableau 1), en solution dans un solvant approprié tel que l'acétone, sont ajoutés à un échantillon aqueux de 1 l (un échantillon contenant moins de 1 % de matières solides). On utilise au moins un étalon marqué par série d'homologues et l'échantillon est extrait à l'aide de l'un des deux modes opératoires spécifiés de 4.1 a) ou 4.1 b).

- a) Les échantillons ne contenant aucune particule visible sont extraits avec du dichlorométhane dans une ampoule à décanter ou par extraction en phase solide. L'extrait est concentré pour être purifié.
- b) Les échantillons contenant des particules visibles sont filtrés sous vide à l'aide d'un filtre en fibre de verre. Le filtre est extrait dans un extracteur Soxhlet à l'aide de toluène, et le filtrat est extrait avec du dichlorométhane dans une ampoule à décanter. L'extrait de dichlorométhane est concentré et combiné à l'extrait Soxhlet avant purification.

Il est possible d'utiliser d'autres solvants et d'autres techniques d'extraction pourvu que tous les critères de performance puissent être satisfaits.

4.2 Purification

Après extraction, les extraits de l'échantillon sont purifiés afin d'en supprimer les composants interférents. La purification de l'échantillon peut prendre la forme d'une réextraction inverse acide et/ou basique et d'une chromatographie par perméation sur gel, sur alumine, sur silice, sur Florisil¹⁾ et sur charbon actif.

1) Le Florisil est un exemple de produit approprié disponible sur le marché. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs de la présente Norme internationale et ne signifie nullement que l'ISO approuve ou recommande l'emploi exclusif du produit ainsi désigné.

Tableau 1 — PCDD et PCDF déterminés par la présente méthode

PCDD/PCDF	Numéro CAS	Homologue marqué	Numéro CAS
2,3,7,8-TCDD	1746-01-6	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDD	76523-40-5
—	—	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4-TCDD	—
Somme des TCDD	41903-57-5	—	—
2,3,7,8-TCDF	51207-31-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,7,8-TCDF	89059-46-1
Somme des TCDF	55722-27-5	—	—
1,2,3,7,8-PeCDD	40321-76-4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDD	109719-79-1
Somme des PeCDD	36088-22-9	—	—
1,2,3,7,8-PeCDF	57117-41-6	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8-PeCDF	109719-77-9
2,3,4,7,8-PeCDF	57117-31-4	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,7,8-PeCDF	116843-02-8
Somme des PeCDF	30402-15-4	—	—
1,2,3,4,7,8-HxCDD	39227-28-6	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	109719-80-4
1,2,3,6,7,8-HxCDD	57653-85-7	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	109719-81-5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	19408-74-3	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	109719-82-6
Somme des HxCDD	34465-46-8	—	—
1,2,3,4,7,8-HxCDF	70648-26-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	114423-98-2
1,2,3,6,7,8-HxCDF	57117-44-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	116843-03-9
1,2,3,7,8,9-HxCDF	72918-21-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	116843-04-0
2,3,4,6,7,8-HxCDF	60851-34-5	$^{13}\text{C}_{12}$ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	116843-05-1
Somme des HxCDF	55684-94-1	—	—
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	35822-46-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	109719-83-7
Somme des HpCDD	37871-00-4	—	—
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	67562-39-4	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	109719-84-8
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	55673-89-7	$^{13}\text{C}_{12}$ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	109719-94-0
Somme des HpCDF	38998-75-3	—	—
OCDD	3268-87-9	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	114423-97-1
OCDF	39001-02-0	$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF	109719-78-0

4.3 Concentration

Une fois purifié, l'extrait est concentré jusqu'à une quasi-siccité. Avant l'injection, des étalons internes de rendement sont ajoutés à chaque extrait, et une partie aliquote de l'extrait est injectée dans le chromatographe en phase gazeuse. Les analytes sont séparés par chromatographie en phase gazeuse et détectés par spectrométrie de masse haute résolution. Deux ions de masses exactes par analyte sont scrutés.

Il est recommandé d'utiliser une résolution supérieure ou égale à 10 000. Pour obtenir une sensibilité et une sélectivité adéquates et permettre l'utilisation de tous les étalons marqués au $^{13}\text{C}_{12}$, il est actuellement indispensable que la résolution de la chromatographie haute résolution/spectrométrie de masse haute résolution soit supérieure ou égale à 10 000. Une résolution comprise entre 6 000 et 10 000 devrait être acceptable si l'absence d'interférences est démontrée. Si la détermination des sommes des séries d'homologues de PCDD/PCDF est requise, une résolution de 10 000 est nécessaire. À des résolutions inférieures à 10 000, certains PCDF marqués au $^{13}\text{C}_{12}$ interfèrent avec les PCDD natifs de même niveau de chloration.

4.4 Identification

Chaque PCDD/PCDF individuel est identifié par comparaison du temps de rétention obtenu par chromatographie en phase gazeuse avec celui d'un étalon et du rapport isotopique des deux ions de masses exactes scrutés avec le rapport théorique ou celui obtenu pour l'étalon.

Les congénères et isomères substitués en positions autre que 2,3,7,8 sont identifiés lorsque les temps de rétention et les rapports isotopiques des ions coïncident avec des limites prédéfinies.

4.5 Quantification

L'analyse quantitative est effectuée à l'aide des aires de l'acquisition en mode scrutation d'ions spécifiques (SIM), selon l'une des trois méthodes énumérées ci-après.

- a) Pour les PCDD/PCDF substitués en positions 2,3,7,8 pour lesquels des homologues marqués ont été ajoutés à l'échantillon (4.1), le système GC/SM est étalonné et la concentration de chaque composé est déterminée à l'aide de la technique de la dilution isotopique.
- b) Pour les PCDD/PCDF substitués en positions 2,3,7,8 pour lesquels aucun homologue marqué n'est ajouté aux échantillons avant l'extraction et pour les étalons internes marqués, le système GC/SM est étalonné et la concentration de chaque composé est déterminée à l'aide de la méthode des étalons internes.
- c) Pour les isomères substitués en positions autre que 2,3,7,8 et pour tous les isomères d'un niveau donné de chloration (c'est-à-dire, les TCDD totales), les concentrations sont déterminées à l'aide des facteurs de réponse obtenus par étalonnage des PCDD/PCDF de même niveau de chloration.

4.6 Qualité de l'analyse

(standards.iteh.ai)

La qualité de l'analyse est assurée par la reproductibilité des étalonnages et par des essais de mise en œuvre d'extraction, de purification et de fonctionnement des systèmes GC/SM.

5 Contamination et interférences

5.1 Lorsque cela est possible, nettoyer les réactifs par extraction ou les rincer avec un solvant.

Les solvants, les réactifs, la verrerie et autre matériel de traitement des échantillons peuvent produire des artefacts et/ou des lignes de base élevées entraînant une interprétation erronée des chromatogrammes. Il peut être nécessaire de choisir des réactifs spécifiques et de purifier les solvants par distillation dans des systèmes entièrement en verre.

5.2 Nettoyer la verrerie de sorte que les exigences relatives aux blancs de méthode utilisés dans la présente méthode soient respectées (9.4.3). Un exemple de mode opératoire de nettoyage est donné de 5.2 a) à 5.2 c).

- a) Démonter la verrerie composée de pièces amovibles, notamment les ampoules à décanter munies de robinets en PTFE, avant de la laver avec du détergent. Rincer la verrerie avec un solvant et la laver avec une solution détersive aussitôt que possible après son utilisation. La sonification pendant environ 30 s de la verrerie dans une solution détersive peut contribuer à son nettoyage.
- b) Une fois la verrerie lavée au détergent, la rincer immédiatement, tout d'abord avec du méthanol, puis avec de l'eau chaude du robinet. Le rinçage à l'eau du robinet doit être suivi d'un autre rinçage au méthanol, puis à l'acétone, et enfin au dichlorométhane.
- c) Juste avant son utilisation, préextraire l'appareillage Soxhlet avec du toluène pendant environ 3 h. Verser un mélange de dichlorométhane/toluène (80/20 en fraction volumique) dans les ampoules à décanter et agiter pendant 2 min, égoutter, puis recommencer cette opération avec du dichlorométhane pur et agiter pendant 2 min.

Il est extrêmement important de nettoyer la verrerie convenablement. En effet, celle-ci peut non seulement contaminer les échantillons mais aussi perdre les analytes à mesurer par adsorption sur la surface en verre.

5.3 Démontrer que tous les matériaux utilisés lors de l'analyse sont exempts d'interférences en procédant en premier à des blancs de méthode élaborés avec la matrice de référence, puis en répétant le blanc de méthode avec chaque lot d'échantillons (échantillons dont les extractions ont débuté dans une même période de 12 heures, avec 20 échantillons au maximum).

5.4 La matrice de référence doit simuler, aussi étroitement que possible, la matrice d'échantillon soumise à essai. L'idéal est que la matrice de référence ne contienne pas de PCDD/PCDF en quantités détectables. Toutefois, elle doit contenir d'éventuels composés interférents aux mêmes concentrations que celles attendues dans les échantillons à analyser.

Les interférences se trouvant dans les échantillons et qui sont co-extraites peuvent varier de manière considérable d'une source à l'autre selon la diversité du site échantillonné. Les composés interférents peuvent être présents à des concentrations bien supérieures à celles des PCDD/PCDF. Les interférences les plus fréquemment rencontrées sont les biphenyles chlorés, les biphenyles méthoxylés chlorés, les éthers hydroxydiphényles chlorés, les éthers benzylphényles chlorés, les aromatiques polycycliques chlorés et les pesticides chlorés. Étant donné que la présente Norme internationale a pour objet le mesurage des niveaux très faibles de PCDD/PCDF, l'élimination des interférences est capitale. Les exemples de purification donnés à l'Article 13 peuvent être utilisés pour réduire ou éliminer ces interférences et, de ce fait, permettre une détermination fiable des PCDD/PCDF aux niveaux indiqués au Tableau 2.

5.5 Lorsqu'on ne dispose pas d'une matrice de référence simulant la matrice d'échantillon à analyser, utiliser une eau pure (6.1) pour simuler les échantillons aqueux.

5.6 Numéroter chaque article de verrerie réutilisable pour l'associer au traitement d'un échantillon particulier. Cela aidera le laboratoire à trouver l'origine d'éventuelles sources de contamination concernant des échantillons individuels, à identifier la verrerie associée à des échantillons très contaminés pouvant nécessiter un nettoyage supplémentaire et à déterminer le moment où la verrerie doit être détruite.

6 Réactifs et étalons

Sauf indication contraire, utiliser uniquement des réactifs de qualité analytique reconnue.

6.1 Eau, conforme à la Qualité 3 ainsi que définie dans l'ISO 3696.

6.2 Mise en œuvre de la correction du pH et d'extractions inverses

6.2.1 Solution d'hydroxyde de potassium.

Dissoudre 20 g d'hydroxyde de potassium, KOH, dans 100 ml d'eau.

6.2.2 Acide sulfurique, ρ (H₂SO₄) = 1,84 g/ml.

6.2.3 Acide chlorhydrique, c (HCl) = 6 mol/l.

6.2.4 Solution de chlorure de sodium.

Dissoudre 5 g de chlorure de sodium, NaCl, dans 100 ml d'eau.

Tableau 2 — Suggestions de relations pour la quantification des PCDD/PCDF individuels

PCDD/PCDF	Référence pour le temps de rétention et la quantification	Temps de rétention relatif ^a	Niveau minimum ^{a,b} dans l'eau pg/l	Niveau minimum ^{a,b} dans l'extrait pg/μl
2,3,7,8-TCDF	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	0,999 à 1,003	10	0,5
2,3,7,8-TCDD	¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	0,999 à 1,002	10	0,5
1,2,3,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	0,999 à 1,002	50	2,5
2,3,4,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	0,999 à 1,002	50	2,5
1,2,3,7,8-PeCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	0,999 à 1,002	50	2,5
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	0,923 à 1,103	50	2,5
¹³ C ₁₂ -2,3,7,8-TCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	0,976 à 1,043	50	2,5
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	1,000 à 1,425	50	2,5
¹³ C ₁₂ -2,3,4,7,8-PeCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	1,011 à 1,526	50	2,5
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8-PeCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4-TCDD	1,000 à 1,567	50	2,5
1,2,3,4,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	0,999 à 1,001	50	2,5
1,2,3,6,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,997 à 1,005	50	2,5
1,2,3,7,8,9-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,999 à 1,001	50	2,5
2,3,4,6,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,999 à 1,001	50	2,5
1,2,3,4,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,999 à 1,001	50	2,5
1,2,3,6,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,998 à 1,004	50	2,5
1,2,3,7,8,9-HxCDD	Voir note ^c	1,000 à 1,019	50	2,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,999 à 1,001	50	2,5
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,999 à 1,001	50	2,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,999 à 1,001	50	2,5
OCDD	¹³ C ₁₂ -OCDD	0,999 à 1,001	100	5,0
OCDF	¹³ C ₁₂ -OCDD	0,999 à 1,008	100	5,0
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,944 à 0,970	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,949 à 0,975	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,977 à 1,047	—	—
¹³ C ₁₂ -2,3,4,6,7,8-HxCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,959 à 1,021	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,977 à 1,000	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,6,7,8-HxCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,981 à 1,003	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,043 à 1,085	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,057 à 1,151	—	—
¹³ C ₁₂ -1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,086 à 1,110	—	—
¹³ C ₁₂ -OCDD	¹³ C ₁₂ -1,2,3,7,8,9-HxCDD	1,032 à 1,311	—	—

^a Les limites minimales et les temps de rétention relatifs sont donnés à titre indicatif uniquement.

^b La limite minimum (ML) correspondant à chaque analyte est définie comme la limite pour laquelle l'ensemble du système d'analyse doit produire un signal reconnaissable et un point d'étalonnage acceptable. Elle équivaut à la concentration de la solution d'étalonnage la plus faible, en supposant que tous les poids/volumes d'échantillon et tous les modes opératoires de purification spécifiques de la méthode ont été utilisés, c'est-à-dire sur la base d'un échantillon de 1 l.

^c La référence pour le temps de rétention de la 1,2,3,7,8,9-HxCDD est la ¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HxCDD; la 1,2,3,7,8,9-HxCDD est quantifiée à l'aide de la moyenne des réponses pour la ¹³C₁₂-1,2,3,4,7,8-HxCDD et la ¹³C₁₂-1,2,3,6,7,8-HxCDD.

6.3 Mise en œuvre du séchage et de l'évaporation des solutions

6.3.1 Sulfate de sodium, Na_2SO_4 , granulaire, anhydre.

Rincer du sulfate de sodium granulaire anhydre au dichlorométhane (20 ml/g), chauffé à 400 °C pendant 1 h au minimum, refroidi dans un dessiccateur, puis stocker dans un récipient en verre nettoyé au préalable et fermé par un bouchon à vis empêchant toute entrée d'humidité.

Si, après avoir été chauffé, le sulfate de sodium prend visiblement une couleur grisâtre (due à la présence de carbone dans la matrice du cristal), se débarrasser de ce lot de réactif comme étant inutilisable. L'extraction au dichlorométhane (par opposition au simple rinçage) et le chauffage à une plus basse température peuvent permettre d'obtenir du sulfate de sodium apte à l'emploi.

6.3.2 Azote, N_2 99,999 %.

6.4 Solvants d'extraction

Les solvants d'extraction, distillés dans du verre de qualité «pesticide», et dont l'absence d'interférences est certifiée, comprennent les produits suivants.

a) **Acétone**, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$.

b) **Toluène**, C_7H_8 .

c) **Cyclohexane**, C_6H_{12} .

d) **Hexane**, C_6H_{14} .

e) **Méthanol**, CH_3OH .

f) **Dichlorométhane**, CH_2Cl_2 .

g) **Nonane** C_9H_{20} .

6.5 Solution d'étalonnage du chromatographe par perméation sur gel, dichlorométhane contenant 300 mg/ml d'huile de maïs, 15 mg/ml de bis(2-éthylhexyl)phthalate $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_4$, 1,4 mg/ml de pentachlorophénol, $\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$, 0,1 mg/ml de pérylène, $\text{C}_{20}\text{H}_{12}$, et 0,5 mg/ml de soufre, S.

6.6 Adsorbants pour la purification des échantillons

6.6.1 Silice

6.6.1.1 Silice activée, 75 μm à 140 μm .

Rincer la silice au dichlorométhane, chauffer à 180 °C pendant 1 h au minimum, refroidir dans un dessiccateur, puis stocker dans un récipient en verre nettoyé au préalable et fermé par un bouchon à vis empêchant toute entrée d'humidité.

6.6.1.2 Silice acide, 30 % en fraction massique.

Bien mélanger 44,0 g d'acide sulfurique concentré (6.2.2) avec 100 g de silice activée dans un récipient propre. Décomposer les agrégats à l'aide d'un agitateur jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Stocker ce mélange dans une bouteille fermée par un bouchon à vis avec joint en PTFE.

6.6.1.3 Silice basique.

Bien mélanger 30 g d'une solution d'hydroxyde de sodium [$c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$] avec 100 g de silice activée dans un récipient propre. Décomposer les agrégats à l'aide d'un agitateur jusqu'à obtention d'un mélange homogène. Stocker ce mélange dans une bouteille fermée par un bouchon à vis avec joint en PTFE.