
**Sols, biodéchets traités et boues —
Dosage des dioxines, des furanes et
des polychlorobiphényles de type
dioxine par chromatographie en phase
gazeuse avec spectrométrie de masse
à haute résolution (HR CG-SM)**

*Soil, treated biowaste and sludge — Determination of dioxins
and furans and dioxin-like polychlorinated biphenyls by gas
chromatography with high resolution mass selective detection (HR
GC-MS)*

[ISO 13914:2023](https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d5ee3b88-0baa-4f32-9da1-03123aacc63a1/iso-13914-2023)

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d5ee3b88-0baa-4f32-9da1-03123aacc63a1/iso-13914-2023>



iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 13914:2023

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d5ee3b88-0baa-4f32-9da1-03123aec63a1/iso-13914-2023>



DOCUMENT PROTÉGÉ PAR COPYRIGHT

© ISO 2023

Tous droits réservés. Sauf prescription différente ou nécessité dans le contexte de sa mise en œuvre, 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, ou la diffusion sur l'internet ou sur un intranet, sans autorisation écrite préalable. Une autorisation peut être demandée à l'ISO à l'adresse ci-après ou au comité membre de l'ISO dans le pays du demandeur.

ISO copyright office
Case postale 401 • Ch. de Blandonnet 8
CH-1214 Vernier, Genève
Tél.: +41 22 749 01 11
E-mail: copyright@iso.org
Web: www.iso.org

Publié en Suisse

Sommaire

Page

Avant-propos	v
Introduction	vi
1 Domaine d'application	1
2 Références normatives	2
3 Termes et définitions	2
4 Abréviations	2
5 Principe	3
6 Réactifs	3
6.1 Produits chimiques	3
6.2 Étalons	3
7 Appareillage et matériel	4
7.1 Matériel pour la préparation des échantillons	4
7.2 Extracteur Soxhlet	4
7.3 Matériel de purification	4
7.4 Matériel de concentration	4
7.5 Autres équipements	5
8 Conservation et prétraitement des échantillons	5
8.1 Conservation des échantillons	5
8.2 Prétraitement des échantillons	5
9 Extraction et purification	6
9.1 Généralités	6
9.2 Extraction	6
9.3 Purification	7
9.3.1 Généralités	7
9.3.2 Chromatographie par perméation de gel	7
9.3.3 Colonne multicouche	7
9.3.4 Traitement à l'acide sulfurique	8
9.3.5 Colonne de charbon actif	8
9.3.6 Colonne d'oxyde d'aluminium	8
9.3.7 Élimination du soufre	8
9.4 Concentration finale de l'extrait d'échantillon purifié	8
9.5 Ajout des étalons de récupération	9
10 Analyse par CGHR/SMHR	9
10.1 Généralités	9
10.2 Analyse par chromatographie en phase gazeuse	9
10.3 Détection par spectrométrie de masse	9
10.4 Exigences minimales relatives à l'identification des PCDD/PCDF et des PCB	11
10.5 Exigences minimales relatives à la quantification des PCDD/PCDF et des PCB	11
10.6 Étalonnage du système CGHR/SMHR	12
10.6.1 Généralités	12
10.6.2 Étalonnage pour les congénères substitués en 2,3,7,8	12
10.6.3 Étalonnage pour la somme de groupes homologues	13
10.7 Quantification des résultats d'analyse par CGHR/SMHR	14
10.7.1 Quantification des concentrations des congénères substitués en 2,3,7,8	14
10.7.2 Détermination des taux de récupération des étalons marqués au ¹³ C	14
10.7.3 Quantification de la somme de groupes homologues	15
10.7.4 Calcul de l'équivalent toxique	15
10.7.5 Calcul des limites de détection et de quantification	15
11 Expression des résultats	16

12	Fidélité	16
13	Rapport d'essai	16
	Annexe A (informative) Facteur d'équivalence toxique (TEF)	17
	Annexe B (informative) Exemples de méthodes d'extraction et de purification	19
	Annexe C (informative) Exemples de dosages par CG/SMHR	27
	Annexe D (informative) Données de répétabilité et de reproductibilité	31
	Bibliographie	39

iTeh STANDARD PREVIEW
(standards.iteh.ai)

ISO 13914:2023

<https://standards.iteh.ai/catalog/standards/sist/d5ee3b88-0baa-4f32-9da1-03123aec63a1/iso-13914-2023>

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 (IEC) en ce qui concerne la normalisation électrotechnique.

Les procédures utilisées pour élaborer le présent document et celles destinées à sa mise à jour sont décrites dans les Directives ISO/IEC, Partie 1. Il convient, en particulier, de prendre note des différents critères d'approbation requis pour les différents types de documents ISO. Le présent document a été rédigé conformément aux règles de rédaction données dans les Directives ISO/IEC, Partie 2 (voir www.iso.org/directives).

L'attention est attirée 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. Les détails concernant les références aux droits de propriété intellectuelle ou autres droits analogues identifiés lors de l'élaboration du document sont indiqués dans l'Introduction et/ou dans la liste des déclarations de brevets reçues par l'ISO (voir www.iso.org/brevets).

Les appellations commerciales éventuellement mentionnées dans le présent document sont données pour information, par souci de commodité, à l'intention des utilisateurs et ne sauraient constituer un engagement.

Pour une explication de la nature volontaire des normes, la signification des termes et expressions spécifiques de l'ISO liés à l'évaluation de la conformité, ou pour toute information au sujet de l'adhésion de l'ISO aux principes de l'Organisation mondiale du commerce (OMC) concernant les obstacles techniques au commerce (OTC), voir www.iso.org/avant-propos.

Le présent document a été élaboré par le CEN/TC 444, *Caractérisation environnementale des matrices solides* (en tant que EN 16190:2018) et rédigé conformément à ses règles de rédaction. Il a été attribué au comité technique ISO/TC 190, *Qualité du sol*, sous-comité SC 3, *Méthodes chimiques et caractéristiques physiques* et adopté selon la "procédure par voie express".

Cette deuxième édition annule et remplace la première édition (ISO 13914:2013), qui a fait l'objet d'une révision technique.

Les principales modifications sont les suivantes:

- adoption du contenu technique de l'EN 16190:2018;
- intégration de l'ensemble complet des résultats de validation relatifs aux sols, aux biodéchets traités et aux boues;
- ajout du calcul des facteurs de toxicité associés aux données interlaboratoires.

Il convient que l'utilisateur adresse tout retour d'information ou toute question concernant le présent document à l'organisme national de normalisation de son pays. Une liste exhaustive desdits organismes se trouve à l'adresse www.iso.org/fr/members.html.

Introduction

Il existe deux groupes d'éthers aromatiques chlorés apparentés, connus sous les noms de polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et polychlorodibenzofuranes (PCDF); ces groupes comprennent un total de 210 substances individuelles (congénères): 75 PCDD et 135 PCDF.

Il existe un groupe de composés aromatiques chlorés similaires aux polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et aux polychlorodibenzofuranes (PCDF), connu sous le nom de polychlorobiphényles (PCB); ce groupe comprend 209 substances individuelles.

Les PCDD et les PCDF peuvent se former lors de la combustion de matériaux organiques; ils peuvent être également générés en tant que sous-produits indésirables lors de la fabrication ou du traitement ultérieur de produits chimiques organiques chlorés. Les PCDD/PCDF sont introduits dans l'environnement par ces voies d'émission et par l'utilisation de matériaux contaminés. En fait, ils sont universellement présents à de très faibles concentrations. Les congénères substitués en 2,3,7,8 sont significatifs du point de vue toxicologique. Les 74 dibenzo-p-dioxines/dibenzofuranes monochlorés à trichlorés sont beaucoup moins significatifs du point de vue toxicologique que les dibenzo-p-dioxines/dibenzofuranes tétrachlorés à octachlorés.

Les PCB ont été produits pendant une cinquantaine d'années, jusqu'à la fin des années 1990, période durant laquelle ils ont été utilisés à diverses fins dans des systèmes ouverts ou fermés, par exemple, comme isolants électriques ou fluides diélectriques dans les condensateurs et les transformateurs, comme fluides hydrauliques spéciaux, ou encore comme agents plastifiants pour matériaux d'étanchéité. La production mondiale de PCB a dépassé le million de tonnes.

Les PCDD/PCDF et les PCB sont émis lors de processus thermiques tels que l'incinération des déchets, par exemple. En 1997, un groupe d'experts de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) a établi des facteurs d'équivalence toxique (TEF, pour «*toxicity equivalent factors*») pour les PCDD et douze PCB connus sous le nom de PCB de type dioxine (voir [Annexe A](#)). Ces douze PCB de type dioxine comptent quatre PCB non-ortho et huit PCB mono-ortho (aucun ou un seul atome de chlore aux positions 2, 2', 6 et 6') de structure planaire ou principalement planaire. La contribution des PCB de type dioxine au TEQ-OMS total peut être très élevée.

Il convient que la méthode décrite dans le présent document ne soit appliquée que par des opérateurs compétents ayant suivi une formation adéquate sur la manipulation des composés hautement toxiques.

Le présent document est applicable pour plusieurs types de matrices et validé pour les boues de stations d'épuration des eaux usées urbaines (voir également l'[Annexe A](#) pour les résultats de la validation).

AVERTISSEMENT — Il convient que l'utilisateur du présent document connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Le présent document n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques d'hygiène et de santé appropriées.

IMPORTANT — Il est absolument essentiel que les essais réalisés conformément au présent document soient effectués par du personnel ayant suivi une formation appropriée.

Sols, biodéchets traités et boues — Dosage des dioxines, des furanes et des polychlorobiphényles de type dioxine par chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (HR CG-SM)

1 Domaine d'application

Le présent document spécifie une méthode de dosage quantitatif de 17 polychlorodibenzo-p-dioxines et polychlorodibenzofuranes substitués par des atomes de chlore en 2,3,7,8 ainsi que de polychlorobiphényles de type dioxine dans les boues, les biodéchets traités et les sols à l'aide de méthodes de purification chromatographique sur colonne en phase liquide et d'analyse par chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse à haute résolution (CG/SM HR).

Les analytes devant être dosés selon le présent document sont répertoriés dans le [Tableau 1](#).

Tableau 1 — Analytes et leurs abréviations

Substance	Abréviation
Tétrachlorodibenzo-p-dioxine	TCDD
Pentachlorodibenzo-p-dioxine	PeCDD
Hexachlorodibenzo-p-dioxine	HxCDD
Heptachlorodibenzo-p-dioxine	HpCDD
Octachlorodibenzo-p-dioxine	OCDD
Tétrachlorodibenzofurane	TCDF
Pentachlorodibenzofurane	PeCDF
Hexachlorodibenzofurane	HxCDF
Heptachlorodibenzofurane	HpCDF
Octachlorodibenzofurane	OCDF
Polychlorobiphényle	PCB
Trichlorobiphényle	TCB
Tétrachlorobiphényle	TeCB
Pentachlorobiphényle	PeCB
Hexachlorobiphényle	HxCB
Heptachlorobiphényle	HpCB
Décachlorobiphényle	DecaCB

La limite de détection dépend du type d'échantillon, du congénère, de l'équipement utilisé et de la qualité des produits chimiques utilisés pour l'extraction et la purification. Dans les conditions spécifiées dans le présent document, des limites de détection supérieures à 1 ng/kg (exprimées en matière sèche) peuvent être atteintes.

Cette méthode est «basée sur la performance». Il est possible de modifier la méthode si tous les critères de performance donnés dans cette méthode sont remplis.

NOTE En principe, cette méthode peut être également appliquée pour les sédiments, les déchets minéraux et les végétaux. Il appartient à l'utilisateur du présent document de valider l'application pour ces matrices. Pour les mesures dans les matrices complexes telles que les cendres volantes adsorbées sur des végétaux, une amélioration de la purification peut s'avérer nécessaire. Cela peut également s'appliquer aux sédiments et aux déchets minéraux.

2 Références normatives

Les documents suivants sont cités dans le texte de sorte qu'ils constituent, pour tout ou partie de leur contenu, des exigences 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).

EN 15934, *Boues, bio-déchets traités, sols et déchets — Calcul de la teneur en matière sèche par détermination du résidu sec ou de la teneur en eau*

3 Termes et définitions

Pour les besoins du présent document, les termes et définitions suivants s'appliquent.

L'ISO et l'IEC tiennent à jour des bases de données terminologiques destinées à être utilisées en normalisation, consultables aux adresses suivantes:

- ISO Online browsing platform: disponible à l'adresse <https://www.iso.org/obp>
- IEC Electropedia: disponible à l'adresse <https://www.electropedia.org/>

3.1
étalon interne
composé analogue des PCDD/PCDF substitués en 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

[SOURCE: ISO 18073:2004, 3.1.5]

3.2
étalon de récupération
PCDD/PCDF chloro-substitué en 2,3,7,8 et marqué au $^{13}\text{C}_{12}$, ajouté avant l'injection dans le chromatographe en phase gazeuse

[SOURCE: ISO 18073:2004, 3.1.12, modifié – Le terme «positions» a été supprimé avant «2,3,7,8».]

4 Abréviations

I-TEF OTAN/CCMS	facteur international d'équivalence toxique proposé par l'OTAN/CCMS en 1988 (pour une description détaillée, voir l' Annexe A)
I-TEQ	équivalent toxique international obtenu en multipliant la masse déterminée par l'I-TEF correspondant comprenant les PCDD et les PCDF (pour une description détaillée, voir l' Annexe A). Il convient de l'utiliser uniquement à des fins de comparaison avec des données plus anciennes
PCDD/PCDF ou PCDD/F	polychlorodibenzo-p-dioxines/dibenzofuranes
TEF-OMS	facteur d'équivalence toxique proposé par l'OMS en 2005 (pour une description détaillée, voir l' Annexe A)
TEQ-OMS	équivalent toxique obtenu en multipliant la masse déterminée par le TEF-OMS correspondant comprenant les PCDD, les PCDF et les PCB (pour une description détaillée, voir l' Annexe D). Il convient d'utiliser les termes $\text{TEQ}_{\text{PCB-OMS}}$, $\text{TEQ}_{\text{PCDD/PCDF-OMS}}$ pour faire la distinction entre diverses classes de composés.

5 Principe

Le présent document repose sur l'utilisation de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse combinée à la technique par dilution isotopique pour permettre la séparation, la détection et la quantification de PCDD/PCDF et de PCB de type dioxine dans les boues, les biodéchets et les sols. Pour la mise en œuvre de la méthode par dilution isotopique, 17 étalons internes de PCDD/PCDF marqués et 12 étalons internes de PCB marqués sont utilisés. Les extraits destinés aux analyses par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CG-SM) contiennent un ou deux étalons de récupération. Les paramètres de chromatographie en phase gazeuse fournissent des informations permettant l'identification de congénères (position des atomes de chlore de substitution), tandis que les paramètres de spectrométrie de masse permettent la différenciation entre des isomères ayant des nombres différents d'atomes de chlore de substitution et entre des polychlorodibenzo-p-dioxines, des furanes et des PCB.

Les congénères de PCDD/PCDF et de PCB marqués au $^{13}\text{C}_{12}$ sont ajoutés à l'échantillon avant l'extraction et l'analyse par CGHR/SMHR. Les pertes subies au cours de l'extraction et de la purification sont détectées et compensées en utilisant ces congénères ajoutés comme étalons internes pour la quantification conjointement avec les étalons de récupération qui sont ajoutés juste avant l'analyse par CGHR/SMHR. En ce qui concerne le dosage de ces substances, il est nécessaire de séparer les PCB des PCDD/PCDF et inversement.

L'objectif principal du mode opératoire de purification de l'extrait d'échantillon brut est d'éliminer les composants de la matrice d'échantillon susceptibles de surcharger la méthode de séparation, de perturber la quantification ou d'avoir une incidence sérieuse sur la performance de la méthode d'identification et de quantification ainsi que sur la séparation des PCDD/PCDF et des PCB de type dioxine. De plus, ce mode opératoire assure la concentration des analytes dans l'extrait d'échantillon final. Les modes opératoires d'extraction s'appuient généralement sur la méthode d'extraction Soxhlet ou sur des méthodes équivalentes d'extraction d'échantillons séchés, de préférence lyophilisés. La purification des échantillons est habituellement réalisée au moyen de techniques chromatographiques en phase liquide multi-colonnes utilisant divers adsorbants. Le dosage des PCDD/PCDF et des PCB est basé sur la quantification par la méthode par dilution isotopique en utilisant l'analyse par CGHR/SMHR.

6 Réactifs

6.1 Produits chimiques

Les solvants utilisés pour l'extraction et la purification doivent être de qualité «pour analyse de résidus» ou équivalente; ils doivent être contrôlés par des blancs. Les adsorbants tels que l'oxyde d'aluminium, le gel de silice, la terre de diatomées et autres adsorbants utilisés pour la purification doivent être au minimum de qualité analytique; ils doivent être préalablement purifiés et activés si nécessaire.

NOTE Voir l'[Annexe B](#) pour une liste spécifique de solvants et de produits chimiques.

6.2 Étalons

- Solution de dopage au ^{13}C pour les PCDD/PCDF (étalon interne).
- Solution de dopage au ^{13}C pour les PCB (étalon interne).
- Solutions d'étalonnage pour les PCDD/PCDF.
- Solutions d'étalonnage pour les PCB.
- Étalon de récupération pour les PCDD/PCDF.
- Étalon de récupération pour les PCB.

NOTE L'[Annexe B](#) fournit des exemples de concentrations de solutions étalons.

7 Appareillage et matériel

L'appareillage et le matériel énumérés ci-dessous sont censés satisfaire aux exigences minimales pour un traitement «classique» d'échantillons par extraction Soxhlet et purification chromatographique sur colonne. Des appareils et du matériel supplémentaires peuvent s'avérer nécessaires en raison des diverses méthodes d'extraction et de purification d'échantillons.

7.1 Matériel pour la préparation des échantillons

7.1.1 Sorbonne de laboratoire, de taille suffisante pour contenir le matériel de préparation des échantillons décrit ci-dessous.

7.1.2 Dessiccateur.

7.1.3 Balances, comprenant une balance analytique permettant de peser à 0,1 mg près et une balance à plateau supérieur permettant de peser à 10 mg près.

7.2 Extracteur Soxhlet

7.2.1 Soxhlet, diamètre intérieur de 50 mm, capacité de 150 ml ou 250 ml, avec ballon à fond rond de 500 ml.

7.2.2 Cartouche, 43 mm × 123 mm, adaptée au Soxhlet.

7.2.3 Chauffe-ballon hémisphérique, adapté au ballon à fond rond de 500 ml.

7.3 Matériel de purification

7.3.1 Pipettes jetables, soit des pipettes Pasteur jetables, soit des pipettes sérologiques jetables.

7.3.2 Colonnes en verre pour chromatographie ayant les dimensions suivantes:

- 150 mm de longueur × 8 mm de diamètre intérieur, avec un fritté en verre ou un tampon de laine de verre, un réservoir de 250 ml et un robinet d'arrêt en verre ou en polytétrafluoroéthylène (PTFE);
- 200 mm de longueur × 15 mm de diamètre intérieur, avec un fritté en verre ou un tampon de laine de verre, un réservoir de 250 ml et un robinet d'arrêt en verre ou en PTFE;
- 300 mm de longueur × 25 mm de diamètre intérieur, avec un fritté en verre ou un tampon de laine de verre, un réservoir de 300 ml et un robinet d'arrêt en verre ou en PTFE.

7.3.3 Four, permettant de maintenir une température constante (± 5 °C) dans la plage de 105 °C à 450 °C pour l'étuvage et la conservation des adsorbants.

7.4 Matériel de concentration

7.4.1 Évaporateur rotatif, à bain-marie à température variable et:

- source de vide pour l'évaporateur rotatif, munie d'un robinet d'arrêt au niveau de l'évaporateur et d'un manomètre à dépression;
- pompe et refroidisseur d'eau à recirculation, fournissant de l'eau de refroidissement à (9 ± 4) °C (l'utilisation d'eau du robinet pour refroidir l'évaporateur nécessite d'en consommer de grandes quantités et peut entraîner une irrégularité des performances due aux variations de température et de pression de l'eau);

- ballon à fond rond, capacité de 100 ml et 500 ml au minimum, avec raccord en verre rodé compatible avec l'évaporateur rotatif.

7.4.2 Dispositif de balayage à l'azote, avec un bain-marie contrôlé dans la plage de 30 °C à 60 °C ou un flux chauffé d'azote ou d'un autre gaz inerte approprié, installé dans une sorbonne.

7.4.3 Concentrateur de type Kuderna-Danish¹⁾.

7.4.4 Flacons à échantillons, répondant aux critères suivants:

- en verre ambré, capacité nominale de 2 ml à 5 ml, avec bouchon à vis revêtu de PTFE;
- en verre, capacité de 0,3 ml, conique, avec bouchon à vis revêtu de PTFE ou bouchon serti.

7.5 Autres équipements

7.5.1 Chromatographe en phase gazeuse, équipé d'un injecteur «splitless» (sans division de flux), «on column» (dans la colonne) ou à température programmée, pour utilisation avec des colonnes capillaires, et avec programmation de la température du four permettant le maintien d'une température constante.

7.5.2 Colonne CG pour PCDD/PCDF et pour la spécificité isomérique du 2,3,7,8-TCDD (par exemple, 60 m de longueur × 0,32 mm de diamètre intérieur; épaisseur de film de 0,25 µm; colonne capillaire en silice fondue à phase liée composée de 5 % de phényle, 94 % de méthyle, 1 % de vinyle silicone).

7.5.3 Spectromètre de masse, avec ionisation par impact électronique de 28 eV à 80 eV, permettant un balayage sélectif et répétitif à haute résolution (>10 000) d'au moins douze masses exactes pendant une période d'environ 1 s.

7.5.4 Système de traitement de données, permettant de collecter, d'enregistrer et de mémoriser des données relatives à la spectrométrie de masse.

8 Conservation et prétraitement des échantillons

8.1 Conservation des échantillons

Il convient de conserver les échantillons dans des récipients adaptés munis d'un dispositif de fermeture en matériau approprié, tel que le polytétrafluoroéthylène (PTFE). Les échantillons devant être congelés peuvent être conservés dans des récipients en aluminium préalablement nettoyés par chauffage à 450 °C pendant au moins 4 h ou par rinçage avec un solvant non chloré.

Il convient de conserver les échantillons au froid (<8 °C) et à l'abri de la lumière. Il convient que le prétraitement des échantillons soit effectué dans les trois jours qui suivent l'échantillonnage. Si ce n'est pas possible, les échantillons peuvent être congelés (-18 °C) immédiatement après l'échantillonnage et maintenus congelés avant le prétraitement.

8.2 Prétraitement des échantillons

Sauf spécification contraire, il convient que le séchage et l'homogénéisation soient effectués conformément à l'EN 16179. Conserver le matériau broyé dans un dessiccateur ou dans un récipient en verre muni d'un dispositif de fermeture étanche.

1) Kuderna Danish est un exemple de produit approprié disponible sur le marché. Cette information est donnée à l'intention des utilisateurs du présent document et ne signifie nullement que l'ISO approuve l'emploi du produit ainsi désigné.

La détermination de la teneur en eau doit être effectuée conformément à l'EN 15934.

9 Extraction et purification

9.1 Généralités

Le présent document décrit les exigences minimales à respecter pour l'extraction et la purification et fournit des exemples d'utilisation. L'opérateur chargé de l'analyse peut utiliser l'un des modes opératoires décrits ci-dessous et à l'[Annexe C](#) ou tout autre mode opératoire approprié.

Le dosage des PCDD/PCDF repose sur la quantification par la méthode par dilution isotopique en utilisant l'analyse par CGHR/SMHR. Des congénères de PCDD/PCDF substitués par des atomes de chlore en 2,3,7,8 et marqués au $^{13}\text{C}_{12}$ sont ajoutés à différentes étapes du mode opératoire complet. Les pertes subies au cours de l'extraction et de la purification peuvent être détectées et compensées en utilisant ces congénères ajoutés comme étalons internes pour la quantification en même temps que les étalons de récupération ajoutés juste avant l'analyse par CGHR/SMHR. Cependant, en raison des différences possibles au niveau des caractéristiques de liaison et d'adsorption entre les PCDD/PCDF natifs et les congénères marqués au $^{13}\text{C}_{12}$ ajoutés au cours de l'analyse, il n'est pas sûr que l'efficacité de l'extraction et la compensation des pertes lors de la purification puissent être garanties. Par conséquent, les méthodes appliquées doivent en plus être rigoureusement validées. Des exemples de méthodes d'extraction et de purification éprouvées sont donnés à l'[Annexe C](#).

L'objectif principal du mode opératoire de purification de l'extrait d'échantillon brut est d'éliminer les composants de la matrice d'échantillon susceptibles de surcharger la méthode de séparation, de perturber la quantification ou d'avoir une incidence notable sur la performance de la méthode d'identification et de quantification, et de séparer les PCB de type dioxine des PCDD/PCDF. De plus, ce mode opératoire assure une concentration des analytes dans l'extrait d'échantillon final. Les modes opératoires d'extraction reposent normalement sur l'extraction Soxhlet de la fraction inférieure à 2 mm (≤ 2 mm) de l'échantillon solide sec et broyé ou tamisé. La purification des échantillons est habituellement réalisée au moyen de techniques chromatographiques en phase liquide multi-colonnes utilisant divers adsorbants.

En principe, il est possible d'utiliser toute méthode de purification permettant de récupérer les analytes en quantités suffisantes. De plus, l'extrait d'échantillon final ne doit pas avoir d'incidence néfaste sur la performance du système d'analyse ou sur l'étape de quantification. Toutefois, toutes les méthodes appliquées doivent être rigoureusement vérifiées et doivent satisfaire à un ensemble d'exigences de validation avant de pouvoir être utilisées (voir [Annexe D](#)). En outre, la vérification de la performance de la méthode pour chaque échantillon individuel doit faire partie du protocole d'assurance qualité appliqué.

9.2 Extraction

La quantité d'échantillon utilisée pour l'extraction peut varier de 5 g à 50 g selon le niveau de contamination prévu.

L'étalon interne, qui est l'un des congénères marqués au $^{13}\text{C}_{12}$ répertoriés dans le [Tableau 2](#), doit être directement ajouté à l'échantillon avant extraction.

Le mode opératoire d'extraction est mis en œuvre par extraction Soxhlet au toluène. Il convient d'ajuster la durée d'extraction en fonction du type et de la quantité d'échantillon utilisé. L'exigence minimale est de 50 cycles d'extraction ou environ 12 h.

D'autres solvants ou d'autres méthodes, telles que l'extraction par liquide pressurisé, peuvent être également utilisés à condition qu'il soit démontré que leur performance est égale à celle de la méthode préconisée.

Tableau 2 — Congénères marqués au ^{13}C utilisés comme étalons internes

Solution de dopage au ^{13}C - Étalon interne	
Congénères de PCDD/PCDF	Congénères de PCB
2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -TCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 77
1,2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 81
1,2,3,4,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 126
1,2,3,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 169
1,2,3,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDD	
1,2,3,4,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 105
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDD	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 114
	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 118
2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -TCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 123
1,2,3,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 156
2,3,4,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -PeCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 157
1,2,3,4,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 167
1,2,3,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	$^{13}\text{C}_{12}$ -PCB 189
2,3,4,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	
1,2,3,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -HxCDF	
1,2,3,4,6,7,8- $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDF	
1,2,3,4,7,8,9- $^{13}\text{C}_{12}$ -HpCDF	
$^{13}\text{C}_{12}$ -OCDF	

9.3 Purification

9.3.1 Généralités

Les méthodes de purification doivent permettre de préparer l'extrait d'échantillon de manière appropriée pour le dosage quantitatif ultérieur. Les méthodes de purification doivent concentrer les PCDD/PCDF et les PCB de type dioxine dans les extraits et éliminer les composants matriciels interférents présents dans l'extrait brut.

Des modes opératoires de purification éprouvés doivent être utilisés, ceux-ci comprenant habituellement au moins deux des techniques suivantes qui peuvent être combinées selon un ordre quelconque. L'Annexe D fournit une description détaillée de certains modes opératoires.

D'autres méthodes peuvent être également utilisées, mais il doit être prouvé que leur performance est égale à celle des techniques décrites ci-dessous.

9.3.2 Chromatographie par perméation de gel

La plage de poids moléculaires étudiée pour les PCDD/PCDF et les PCB de type dioxine, située entre 200 g/mol et 500 g/mol, peut être isolée des molécules et polymères de poids moléculaires plus élevés qui sont susceptibles de surcharger d'autres méthodes de purification. Cette méthode peut être également utilisée pour éliminer le soufre.

9.3.3 Colonne multicouche

La chromatographie liquide sur colonne multicouche, avec de la silice présentant différents niveaux d'activité et modifications de surface, est utilisée. Les composés ayant des propriétés chimiques différentes de celles des PCDD/PCDF et des PCB de type dioxine peuvent être éliminés.