Analyse des dioxines et dibenzofuranes dans des cendres d'électrofiltre par GC-MSD = Analysis of dioxins and dibenzofurans in filter ash by GC-MSD

Autor(en): **Feola-Paz, Gabriella / Spack, L. / Alencastro, L.F. de**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **82 (1991)**

Heft 6

PDF erstellt am: **29.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-982435

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Trav. chim. aliment. Hyg. **82**, 596–606 (1991)
Présenté le 24 septembre 1991. Accepté le 26 octobre 1991

Analyse des dioxines et dibenzofuranes dans des cendres d'électrofiltre par GC-MSD

Analysis of Dioxins and Dibenzofurans in Filter Ash by GC-MSD

Gabriella Feola Paz, L. Spack, L. F. de Alencastro, Dominique Grandjean et *J. Tarradellas*
Institut du génie de l'environnement (Groupe de recherche en écotoxicologie),
Département du Génie Rural et Géomètres,
Ecole polytechnique fédérale, Lausanne

Introduction

Les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF) sont des contaminants souvent présents à l'état de faibles traces dans l'environnement. Ils constituent deux séries d'hydrocarbures aromatiques tricycliques halogénés de propriétés physico-chimiques similaires. Leur origine n'est pas naturelle; ils ne sont pas produits intentionnellement. Aujourd'hui, on attribue principalement la contamination de base de ces polluants à divers processus de combustion, alors que des concentrations localement plus élevées peuvent être la conséquence d'activités industrielles, comme la production de substances aromatiques chlorées. Les décharges industrielles peuvent aussi entraîner des pollutions locales en dioxines et en dibenzofuranes non négligeables [1, 2].

L'origine de ces composés dans les déchets de combustion peut s'expliquer de différentes manières (2):

i) les PCDD/PCDF sont déjà présents à l'état de traces dans les déchets industriels ou municipaux, et ne sont pas détruits par l'incinération.
ii) les PCDD/PCDF sont produits pendant la combustion à partir des précurseurs présents dans le combustible, par exemple: polychlorobiphényles, chlorophénols,...
iii) les PCDD/PCDF sont formés par synthèse *de novo,* à partir d'autres substances organiques: le chlorure de polyvynile, polystyrène, charbon, tabac, chlorocarbones, chlorures inorganiques,...

Les analyses sont très délicates, longues et coûteuses car de nombreux autres produits se trouvent souvent en présence de ces composés au sein de l'échantillon. De plus il existe 75 isomères pour les dioxines et 135 pour les dibenzofuranes à identifier.

Dans ce travail, un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse à basse résolution comme détecteur, sont utilisés. L'appareillage est moins

coûteux qu'un spectromètre de masse à haute résolution. La sensibilité et la résolution sont suffisantes pour la détermination des teneurs significatives en PCDD/PCDF dans les échantillons environnementaux. La limite de détection est de l'ordre du picogramme.

Des poussières d'électrofiltre d'une usine d'incinération d'ordures ménagères sont utilisées pour la validation de la méthode.

Partie expérimentale

Appareillage

L'appareil utilisé est un chromatographe en phase gazeuse à haute résolution (HRGC), modèle Hewlett-Packard 5890 A, couplé à un détecteur par spectrométrie de masse à basse résolution (LRMSD), modèle Hewlett-Packard 5971 A.

– *HRGC:*	Colonne	Hewlett-Packard Ultra 2; 50 m x 0,2 mm d.i. x 0,33 µm épaisseur film; 95% diméthyl polysiloxane et 5% diphenyl polysiloxane.
	Precolonne	désactivée; 1 m
	Temp. de l'injecteur	250 °C
	Mode splitless	ouverture à 0.75 min
	Gaz vecteur (hélium)	pression 38 psi (260 kPa) flux 0,5 ml/min
	Volume injecté	3 µl

Les programmes de températures pour l'analyse des différents groupes de composés sont donnés dans la figure 1.

– *Interface GCMS:* capillaire direct.

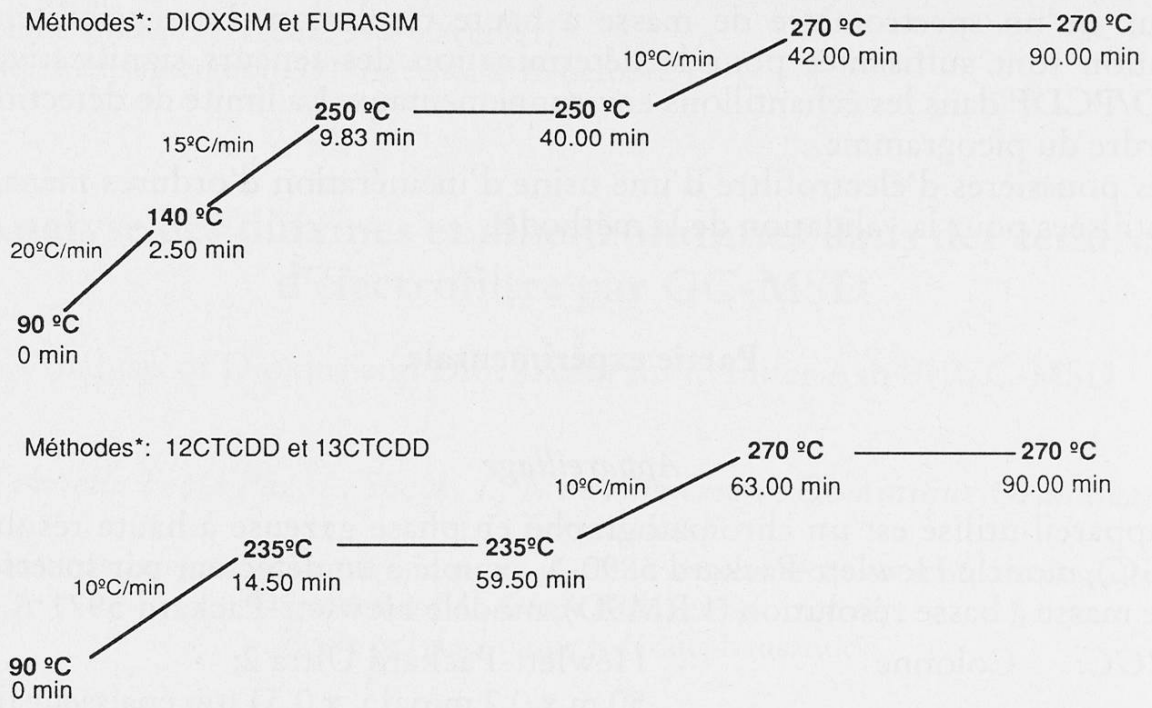
– *LRMSD:*	Mode d'ionisation	Impact électronique (EI)
	Résolution	0,50 ± 0,05 uma
	Temp. de la source	187 °C
	Temp. de l'interface	280 °C
	Source d'ionisation	70 eV
	Voltage de la dynode	2000 V

Quatre masses par famille d'isomères sont utilisées pour l'acquisition des données.

Sécurité au laboratoire

L'analyse de micropolluants tels que les dioxines nécessite des précautions de base:

La manipulation des poussières ne s'effectue qu'avec des gants et un masque à poussières. Les expériences sont réalisées dans un petit laboratoire où seul les gens



* Noms données aux méthodes d'acquisition pour l'ordinateur du GC-MS:
DIOXSIM : pour l'analyse des PCDD
FURASIM: pour les PCDF
12CTCDD: pour les isomères tétrachlorés
13CTCDD: pour la ^{13}C 2,3,7,8-TCDD.

Fig. 1. Programmes de températures (GC)

participant à l'analyse travaillent. Les poussières sont broyées dans une boîte à gants en verre acrylique (Mecaplex mod. 1011/1 + 2201) sous légère aspiration. Un filtre au charbon actif (Charbon actif granulométrie 2,5 mm Merck 2518) précède le ventilateur et l'air circule en circuit fermé. Les extractions et les purifications sont réalisées sous aspiration. Les solutions, pouvant contenir des quantités dépassant 10 ng/ml, sont récuperées dans une bouteille traitée comme déchet contaminé. Toutes les manipulations s'effectuent avec des gants de laboratoires (latex). Un filtre au charbon actif est placé à la sortie du tuyau de purge de l'injecteur du GC. L'huile de vidange de la pompe auxiliaire, servant de trappe finale à la sortie du MS, est traitée comme déchet contaminé.

Standards Internes

L'évaluation du taux de récupération se réalise par standards internes. La spectrométrie de masse permet l'utilisation de standards isotopiques. Ceux-ci sont souvent utilisés pour ces dosages. Ces produits dont tous les carbones sont des isotopes ^{13}C ont des propriétés physico-chimiques similaires aux produits contenant les carbones ^{12}C. L'un des désavantages principal est leur coût élevé. Les standards proviennent de Cambridge Isotopes Laboratories (CIL).

Réactifs

Les solvants sont des produits Mallinkrodt qualité nanograde (adaptés à l'analyse GC). Les réactifs sont de qualité pro-analysi. L'alumine basique d'activité Super I et le silicagel 60 sont fournis par ICN (Technosa, Suisse) et par Merck (Buchs, Suisse), respectivement.

Mode opératoire

Adsorbants

- *Silicagel 60* (70 à 230 mesh): activé à 180 °C pendant 8 heures.
- *Silicagel acide* [3]: 102 g de silicagel 60 sont séchés à 80 °C pendant 30 min et refroidis à température ambiante dans un dessicateur. Le solide est rincé avec 230 ml de méthanol puis 170 ml de dichlorométhane et mis à l'étuve à 50 °C pendant 30 min en augmentant la température graduellement jusqu'à 180 °C, température à laquelle il est laissé 90 min. Une fois refroidi à température ambiante au dessicateur, de l'acide sulfurique concentré est ajouté pour obtenir une concentration de 44% p/p (pour 100 g de silicagel, 80 g d'acide sulfurique concentré sont ajoutés). L'adsorbant est séché à l'azote.
- *Silicagel basique* [4]: 30 g d'hydroxyde de cesium monohydrate sont dissous dans 100 ml de méthanol dans un ballon rond de 500 ml et laissé décanter. 100 ml de méthanol et 50 g de silicagel 60 sont ajoutés à la solution. Le solvant est evaporé au rotavapeur (sans vide, température du bain 55 °C, temps 90 min). L'adsorbant est lavé avec 100 ml de méthanol puis 100 ml de dichlorométhane et séché à l'azote.
- *Alumine basique:* activée à 120 °C pendant 8 heures.

Méthode d'analyse

a) Extraction

1. Vingt grammes de poussières broyées sont pesées dans un bécher de 500 ml. Le standard ^{13}C 2,3,7,8-TCDD (5 ng), dilué dans quelques millilitres d'acétone, est ajouté à l'échantillon.
2. Le bécher est laissé à l'abri de la lumière environ 1 h. La solution est brassée de temps en temps.
3. De l'acide sulfurique 0,5 M (300 ml) est ajouté et la solution est laissée 24 h à l'abri de la lumière. L'échantillon est agité de temps en temps.
4. La solution est ensuite filtrée sur Büchner (Ø 80 mm); le filtrat est passé une seconde fois sur le solide.
5. La phase aqueuse est extraite avec 3 fois 30 ml de dichlorométhane et 1 fois 40 ml d'hexane. La phase organique est ensuite concentrée à 2 ml.
6. Le solide de (4), ainsi que le filtre sont mis à sécher dans une capsule à 105 °C pendant 8 h.

7. Après séchage, le solide est mélangé avec 20 grammes de sulfate de sodium anhydre et le tout est transféré quantitativement dans une cartouche pour Soxhlet (100 ml) préalablement pesée, puis remplie avec 20 g de sulfate de sodium anhydre au haut de la cartouche. La cartouche est ensuite montée avec l'appareil d'extraction Soxhlet. Le solide est extrait avec 200 ml de toluène pendant 24 h. Le toluène est ajouté au ballon qui contient les 2 ml de la phase organique (5).
8. Après extraction, la solution de toluène est rinçée avec:
   3 fois 20 ml d'acide sulfurique 0,5 M
   2 fois 20 ml de chlorure de sodium 5%
   2 fois 20 ml d'hydroxyde de potassium 20%
   2 fois 20 ml de chlorure de sodium 5%
   La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium anhydre puis concentrée à 1 ml.

b) Purification

9. L'échantillon de (8) est chromatographié sur une colonne combinée décrite dans la figure 2. L'élution est réalisée avec 60 ml d'hexane. La solution obtenue est récoltée dans un ballon coeur de 100 ml et concentrée à 0,5 ml.
10. Une colonne contenant 3 g d'alumine basique et 2 g de sulfate de sodium anhydre est préparée (longueur 165 mm, ∅ 8 mm). L'échantillon est élué avec:
    i) 20 ml d'hexane
    ii) 20 ml d'hexane/dichlorométhane (98:2)
    iii) 20 ml d'hexane/dichlorométhane (1:1)
    La fraction (iii) est concentrée avec un léger flux d'azote jusqu'à environ 200 µl.
11. L'échantillon est transféré dans un flacon de 1 ml équipé d'une fermeture avec sceptum étanche. Le solvant est évaporé à sec avec un léger flux d'azote.
12. Vingt microlitres d'isooctane sont ajoutés avec une seringue microvolumétrique pour les taux de récupération et les blancs. Quarante microlitres pour les échantillons. Ceux-ci sont ensuite stockés à 4 °C à l'abri de la lumière.
13. Avant l'injection sur le GC-MS l'échantillon est soumis aux ultrasons pendant 15 minutes pour homogénéisation.

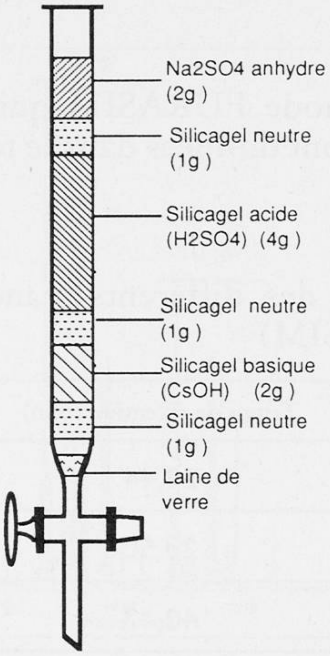
Résultats

Résultats qualitatifs

Dioxines

L'acquisition des données concernant les mélanges de PCDD est réalisée avec la méthode DIOXSIM. Les temps de rétention absolus et relatifs à la 2,3,7,8-TCDD (2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine) sont donnés dans le tableau 2.

Tous les isomères des PCDD et PCDF ne donnent pas le même signal sur le détecteur pour une concentration équivalente. Les taux de réponse sont exprimés en pourcentage de ^{12}C 2,3,7,8-TCDD.



Colonne:
- longueur: 400 mm
- diamètre: 10 mm

Fig. 2. Colonne silica combinée

Tableau 2. Temps de rétention des différents standards de PCDD (méthode d'acquisition DIOXSIM)

Congénère	Temps rétention absolu (min)	Temps de rétention relatif à la 2,3,7,8-TCDD	Taux de réponse (%)
1,3,6,8-TCDD	24,14	0,87	74,3
2,3,7,8-TCDD	27,76	1,00	100,0
^{13}C 2,3,7,8-TCDD	27,76	1,00	100,0
1,2,8,9-TCDD	29,70	1,07	60,2
1,2,4,7,9-PeCDD et 1,2,4,6,8-PeCDD	32,99	1,11	55,8
1,2,3,8,9-PeCDD	40,27	1,45	46,4
1,2,4,6,7,9-HxCDD et 1,2,4,6,8,9-HxCDD	44,80	1,61	19,1
1,2,3,4,6,7-HxCDD	50,22	1,81	17,4
1,2,3,4,6,7,9-HpCDD	59,71	2,15	12,6
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	63,38	2,28	12,3

Dibenzofuranes

Pour les PCDF c'est la méthode FURASIM qui est utilisée. Les temps de rétention et les taux de réponse sont données dans le tableau 3.

Tableau 3. Temps de rétention des différents standards de PCDF (méthode d'acquisition FURASIM)

Congénère	Temps de rétention (min)	Taux de réponse (%)
1,3,6,8-TCDF	22,44	100,0
1,2,8,9-TCDF	29,50	81,4
1,2,3,8,9-PeCDF	40,42	33,2
1,2,3,4,8,9-HxCDF	51,09	21,5
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	57,80	12,1
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	65,02	11,0

En augmentant la température de l'injecteur à 290 °C, les taux de réponse des H x CDF et HpCDF sont ameliorés de 30%.

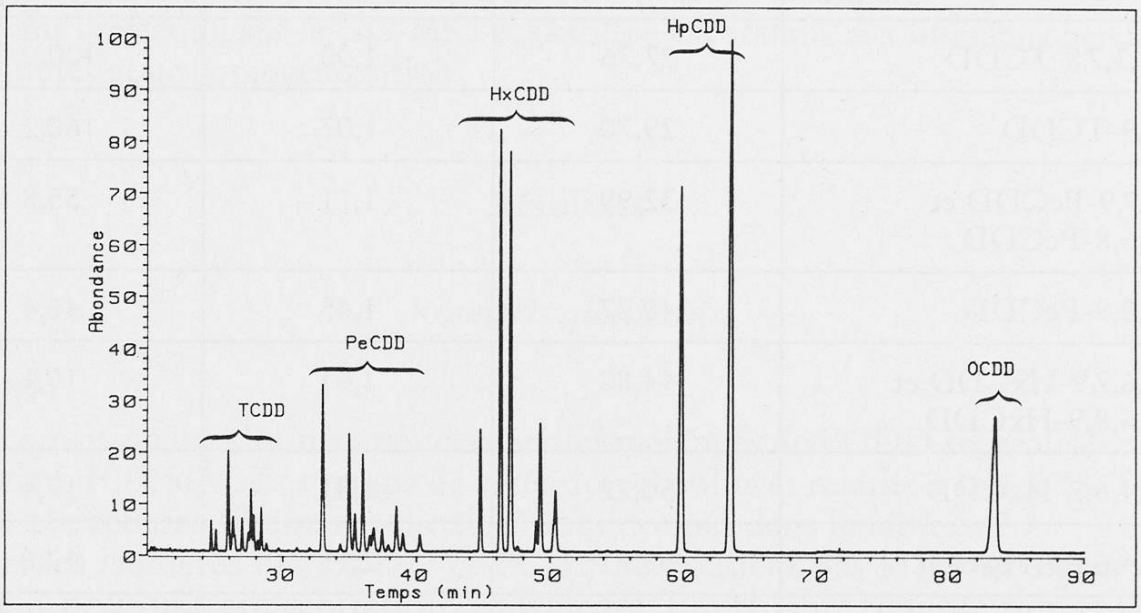


Fig. 3. Chromatogramme des PCDD dans les poussières d'électrofiltre

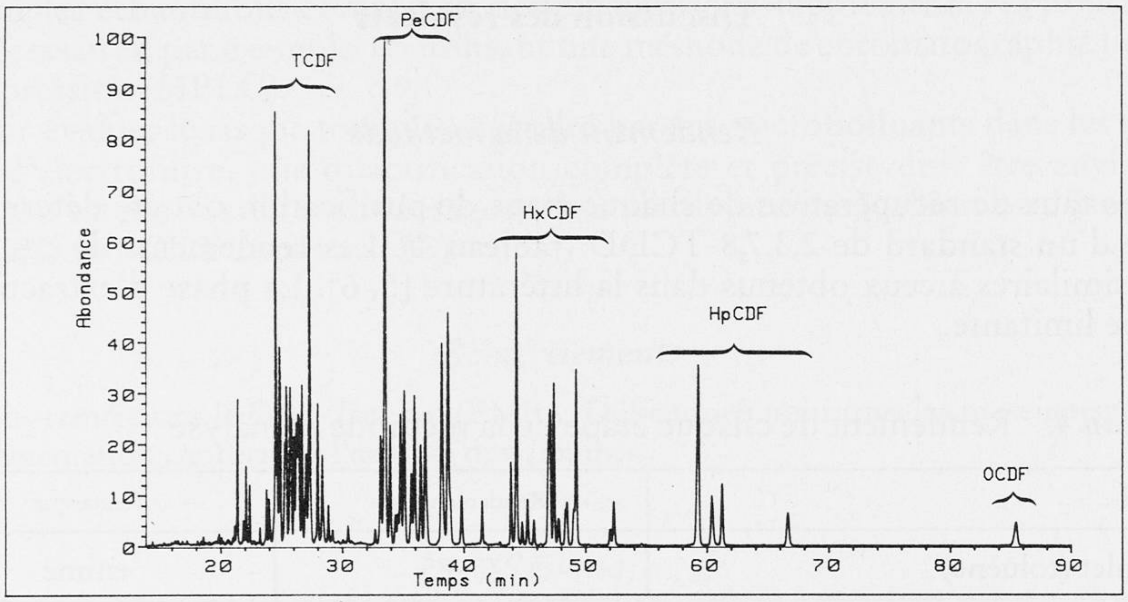


Fig. 4. Chromatogramme des PCDF dans les poussières d'électrofiltre

Résultats quantitatifs

La détermination des concentrations est effectuée à l'aide de droites de calibration, calculées à partir de dilutions successives de standards (concentrations allant de 0,05 à 0,50 ng/µl). Des réponses linéaires ont été observées.

Les résultats quantitatifs sont déterminés à partir d'un seul ion $(M+2)^+$, qui a l'abondance la plus élevée. Ceux-ci permet d'éviter les interactions dues aux autres produits présents dans l'échantillon.

Les concentrations de dioxines mesurées dans les poussières d'électrofiltre varient de 0,5 ng/g pour les TCDD à 200 ng/g pour les HpCDD. Pour la 2,3,7,8-TCDD la quantité détectée est 0,04 ng/g.

Taux de récupération

La récupération de la ^{13}C 2,3,7,8-TCDD, ajoutée à chaque échantillon dans la méthode utilisée, a été de 65 à 75%.

Seuil de détection

Un calcul de rapport signal/bruit de fond a été réalisé pour la 2,3,7,8-TCDD (quantité injectée : 1 pg). Ce calcul est déterminé avec un programme de l'appareillage. Le rapport est calculé de la manière suivante:

$$S/N = \frac{S}{\sqrt{(N)^2}}$$

S: signal
N: bruit de fond

Il est de 4 pour 1 pg dans des conditions d'analyse courantes.

Discussion des résultats

Rendement de la méthode

Les taux de récupération de chaque étape de purification ont été déterminés à l'aide d'un standard de 2,3,7,8-TCDD (tableau 4). Les rendements de ces étapes sont similaires à ceux obtenus dans la littérature [5, 6]. La phase d'extraction est l'étape limitante.

Tableau 4. Rendement de chaque étape de la méthode d'analyse

Etape	Rendement (%)	Remarque
Soxhlet (toluène)	75–85	estimé
Rinçages	90	testé
Colonne silica combinée	98	testé
Colonne alumine	90	testé
Total	65–75	estimé *

* Résultat estimé avec les taux de récupération de la ^{13}C 2,3,7,8-TCDD obtenus.

Résultats chromatographiques

La colonne installée sur le GC (HP Ultra 2) est adéquate pour la séparation des PCDD et PCDF. Un problème se pose pour la séparation des TCDF et PeCDF. Une optimalisation du programme de température de la colonne est encore nécessaire.

La séparation des isomères des TCDD donne des résultats qui correspondent bien à ceux obtenus avec une colonne capillaire ayant une constante de McReynold similaire (DB-5) [7]. La 2,3,7,8-TCDD est bien séparée des autres tétrachlorés avec la colonne Ultra 2.

Pour une meilleure séparation de ces isomères une colonne plus polaire peut être utilisée, par exemple, la SP-2331 (Supelco; phase en cyanosilicone) ou la DB-Dioxin (J & W).

Conclusions

Ce travail démontre que l'analyse des dioxines et dibenzofuranes dans les échantillons de l'environnement peut être réalisée au moyen d'un appareillage relativement économique (HRGC-LRMSD).

Pour les échantillons complexes, des purifications supplémentaires pourraient être nécessaires; par exemple: en utilisant une méthode de chromatographie liquide haute pression (HPLC).

Pour évaluer le risque toxique engendré par ces micropolluants dans les poussières d'électrofiltre, une quantification complète et précise doit être envisagée. Celle-ci n'est pas possible sans dosage par standards internes (utilisation d'isomères de PCDD et PCDF dopés au ^{13}C).

Remerciements

Nous remercions le Dr. *I. Dolezal* (EMPA, Dübendorf) pour tous les renseignements et la documentation concernant l'analyse des dioxines.

Résumé

Les polychlorodibenzo-p-dioxines (PCDD) et les polychlorodibenzofuranes (PCDF) sont des produits chimiques considérés parmi les plus toxiques pour les organismes vivants. Leur origine est anthropogénique et accidentelle, principalement associées aux procédés de combustion. On les retrouve à l'état de traces dans tous les compartiments des écosytèmes. La dose léthale 50 (DL_{50}) observée chez le cobaye est de 0,6 µg/kg de poids corporel pour la 2,3,7,8-tétrachlorodibenzo-p-dioxine.

La complexité des matrices et les faibles concentrations de ces micropolluants demandent des techniques d'extractions et de purifications très spécifiques.

Tous les groupes de congénères des PCDD et PCDF ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur par spectrométrie de masse à basse résolution (GC-LRMSD).

Ce travail démontre que l'analyse des dioxines et dibenzofuranes dans les échantillons de l'environnement peut être réalisée au moyen d'un équipement relativement économique, ce qui permet d'envisager un contrôle plus large de cette famille de polluants.

Zusammenfassung

Die polychlorierten Dibenzo-p-dioxine (PCDD) und die polychlorierten Dibenzofurane (PCDF) gehören zu den giftigsten chemischen Produkten für die Lebewesen. Ihre Herkunft ist anthropogen und durch Unfälle hervorgerufen, hauptsächlich durch Verbrennungsprozesse. Man findet sie in Form von Spuren in allen Bereichen der Ökosysteme wieder. Die lethale Dosis 50 (LD_{50}) beträgt beim Meerschweinchen 0,6 µg/kg Körpergewicht (2,3,7,8-TCDD).

Die Komplexität der Matrizen und die geringen Konzentrationen dieser Mikroschadstoffe erfordern spezielle Extraktions- und Clean-up-Techniken.

Alle Gruppen der Produkte der PCDD und PCDF konnten mit Gaschromatographie gekoppelt mit einem massenspektrometischen Detektor (GC-LRMSD) identifiziert werden. Diese Arbeit zeigt, dass Dioxine und Dibenzofurane in Umweltproben mit einer relativ günstigen Ausstattung analysiert werden können, was eine breiter angelegte Kontrolle dieser Schadstoffamilien möglich machen könnte.

Summary

Polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans are considered to be among the chemical products most toxic to living organisms. Their origin is anthropogenic and entirely accidental. It is mainly associated with combustion processes. Traces of these substances can be found in all compartments of the ecosystem. The 50% lethal dose (LD_{50}) for guinea pig is 0.6 µg/kg of body weight (2,3,7,8-TCDD).

The analysis of this micropollutants demands specific extractions and purifications techniques since the matrixes are complex and the concentrations involved very low.

All the different group of congeners were identified by gas chromatography coupled with a low resolution mass spectrometry detector (GC-LRMSD).

This study shows that dioxins and dibenzofurans in environmental samples can be analysed with a relatively economic equipment, which will allow a more widespread control of this familly of pollutants.

Bibliographie

1. *World Health Organisation:* Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and dibenzofurans. Environmental Health Criteria **88,** Geneva 1989.
2. *Fiedler, H., Hutzinger, O.* and *Timms C. W.:* Dioxins; Sources of environmental load and human exposure. Toxicol. Environm. Chem. **29,** N° 3, 157–234 (1990).
3. *Lamparski, L. L., Nestrick, T. J.* and *Stehl, R. H.:* Determination of part-per-trillion concentrations of 2,3,7,8-TCDD in fish. Anal. Chem. **51,** 1453–1458 (1979).
4. *Smith, M. L., Stalling, D. L.* and *Johnson J. L.:* Determination of part per trillion levels of polychlorinated dibenzofurans and dioxins in environmental samples. Anal. Chem. **56,** 1830–1842 (1984).
5. Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (EMPA): Entwicklung rationeller Reinigungsverfahren für dioxinhaltige Untersuchungsproben. Nr. FE 11303, Dübendorf, Suisse 1990.
6. *Donnelly, J. R., Munslow, W. D.* et al.: Improvements to method performance for environmental monitoring of dioxins and dibenzofurans. Chemosphere **20,** N° 1–2, 123–136 (1990).
7. United States Environmental Agency (E.P.A.): Method 1613: Tetra-through octa-chlorinated dioxins and furans by isotope dilution, HRGC/HRMS. Revision A. Washington, Etats-Unis 1990.

Gabriella Feola-Paz
L. Spack
L. de Alencastro
Dominique Grandjean
Prof. J. Tarradellas
IGE-Ecotoxicologie
Ecole polytechnique fédérale
CH-1015 Lausanne