

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

COMME EXIGENCE PARTIELLE
À L'OBTENTION DE LA
MAÎTRISE EN GÉNIE DE L'ENVIRONNEMENT
M.Eng.

PAR
Guillaume CARLE

LIGNES DIRECTRICES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ POUR LES DIOXINES ET
FURANES DANS DES ÉCHANTILLONS DE SOL

MONTRÉAL, LE 3 MAI 2010

©Guillaume Carle, 2010

CE MÉMOIRE A ÉTÉ ÉVALUÉ

PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Robert Hausler, directeur de mémoire
Génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Mathias Glaus, président du jury
Génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Amr Rouchdy, membre du jury
Maxxam Analytique inc.

IL A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 15 AVRIL 2010

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

AVANT-PROPOS

Avant tout, je pense qu'il est important de mentionner que ce mémoire est le résultat de travaux réalisés dans le cadre de mon travail à titre de chargé de projets en environnement pour la compagnie EnviroServices. C'est parallèlement à des activités de caractérisation que j'ai proposé à Hydro-Québec, l'élaboration de leurs lignes directrices de contrôle de la qualité pour le prélèvement d'échantillons de sol analysés pour le paramètre des dioxines et furanes. Il est aussi important de mentionner que dans le cadre de ce projet, il a été convenu dès le départ avec les différents intervenants que ce projet serait aussi le sujet de mon mémoire pour l'obtention du grade de maîtrise en génie de l'environnement. J'ai réalisé personnellement chacune des étapes de ce projet en étroite collaboration avec Hydro-Québec, par l'entremise de mon employeur. De plus, les résultats de la recherche ont été soumis à l'évaluation du Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec par l'intermédiaire du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec à Laval. Il est aussi important de savoir que l'outil informatique développé dans le cadre de ce projet a été utilisé lors de la réalisation d'études environnementales réalisées pour le compte d'Hydro-Québec par différentes firmes depuis sa première version.

Cet outil est joint à un guide d'utilisation à l'intérieur des demandes de propositions d'Hydro-Québec afin d'éduquer le lecteur à la problématique entourant les dioxines et furanes. Afin de mieux comprendre les enjeux liés aux analyses en dioxines et furanes, deux laboratoires accrédités ont contribué en permettant des visites guidées de leurs installations.. Au moment de la réalisation de ce projet, seulement trois laboratoires québécois offre le dosage pour ce paramètre : Maxxam Analytique à Montréal, AGAT Laboratoires Itée à Montréal et le laboratoire du Centre d'expertise en analyse environnementale à Laval. Ces trois laboratoires ont accepté de répondre à mes multiples questions.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier les professionnels qui ont accepté de donner de leur temps afin de participer à cette étude. Les chimistes et membres du personnel des laboratoires de Maxxam Analytique à Montréal et du Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec à Laval. De même que les chercheurs contactés chez Environnement Canada et au ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec. De plus, un remerciement spécial à monsieur André Gauvreau, conseiller en environnement à l'emploi d'Hydro-Québec pour sa participation au projet et pour avoir rendu possible cette étude en assurant le rôle d'entremetteur entre les différents experts et EnviroServices. La grande disponibilité de toutes les personnes interrogées dans le cadre de ce projet a permis d'acquérir et de colliger l'information nécessaire à la réalisation de celui-ci.

Un remerciement spécial à mes deux patrons qui ont accepté de me laisser toute la latitude pour la réalisation de ce projet, malgré le fait qu'il se situe à l'extérieur des services environnementaux quotidiens offerts par l'entreprise.

Finalement, un remerciement pour les membres de ma famille et ma copine qui m'ont supporté jusqu'au dépôt du document final.

LIGNES DIRECTRICES DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ POUR LES DIOXINES ET FURANES DANS DES ÉCHANTILLONS DE SOL

Guillaume CARLE

RÉSUMÉ

Dans le cadre d'activités de caractérisation environnementale des sols de ses sites, Hydro-Québec demande aux firmes mandatées la mise en place d'un processus d'assurance qualité ainsi que des mesures de contrôle de la qualité. Une problématique liée au contrôle de la qualité sur les échantillons de sols prélevés et analysés en dioxines et furanes s'est présentée lors de récentes études : des duplicatas ont été analysés sur des échantillons dont les résultats ne sont pas dans la zone quantifiable de la méthode analytique. Les résultats ne peuvent donc pas être interprétés sans engendrer un haut niveau d'incertitude lié à la faible représentativité des résultats analytiques. Les analyses effectuées dans le cadre de ce contrôle représentent plusieurs milliers de dollars et Hydro-Québec désire se munir de lignes directrices afin de limiter d'investir des sommes considérables dans des processus de contrôle peu fiables.

Le projet de recherche réalisé a permis de synthétiser l'information relative aux procédures d'assurance qualité et de contrôle de la qualité provenant à la fois de la littérature, mais aussi des publications officielles. À partir de cette information, un programme de contrôle de la qualité a été élaboré, menant à l'élaboration d'un outil informatique. Cet outil répond aux objectifs de départ. C'est-à-dire qu'il permet de maximiser la validité des résultats de contrôle en fonction des coûts associés au programme analytique. Il permet aussi la normalisation des procédures de calcul, d'interprétation et de présentation des résultats du contrôle de la qualité.

Finalement, un essai a été réalisé afin de mettre en application l'outil informatique. Cet essai a permis de colliger des résultats dont l'interprétation a confirmé la pertinence du recours à un tel outil.

Bien qu'ayant des limites, l'outil actuel permet de répondre à la fois aux paramètres identifiés dans la littérature et aux besoins d'Hydro-Québec.

Mots clés : Dioxines et furanes, contrôle qualité, échantillonnage.

QUALITY ASSURANCE AND QUALITY CONTROL GUIDELINES FOR DIOXINS AND FURANS SAMPLING IN SOIL

Guillaume CARLE

ABSTRACT

During environmental site assessments, Hydro-Québec's subcontractors need to follow quality assurance planning and audit quality with quality control. While in the process of soil characterization, an issue emerged regarding quality auditing on dioxins and furans. Soil duplicates were analyzed with samples concentration lower than quantification limit leading to the impossibility of auditing for quality. Dioxins and furans analysis is the most expensive chemical analysis offered by laboratories. The situation led Hydro-Québec to ask for a quality control program applied to dioxins and furans.

The research project has permitted the synthesis of documentation related to quality assurance and quality control in analytical chemistry and environmental sampling. Scientific articles, books and official publications were consulted in this research process. Based on the synthesis, a quality assurance program and quality control audit plan have been created. To help subcontractors, a computer software to use along with the documentation produced has also been created. This tool help to achieve cost effective quality control measures while insuring data validity and also produce harmonized quality control reports.

Finally, a test was conduct using the documentation and the computer software. This test has permitted to collect results which were valid and statistically representative. The test conclusions were positive regarding the use of the computer software, even if some upgrades could be made to better respond to some chemical parameter and Hydro-Québec's needs.

Keywords : Dioxins and furans, quality control, sampling

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE.....	4
1.1 Contexte.....	4
1.1.1 Historique.....	5
1.1.2 Description chimique.....	7
1.1.3 Toxicité.....	7
1.2 Processus d'Assurance et de contrôle de la qualité.....	10
1.3 Contrôle de la qualité lors des travaux de terrain.....	13
1.3.1 Duplicata.....	13
1.3.2 Blanc de terrain.....	14
1.3.3 Blanc de lavage d'équipement.....	14
1.3.4 Blanc de transport.....	15
1.4 Contrôle de la qualité en laboratoire.....	16
1.5 Contrôle de la validité des résultats analytiques.....	18
1.5.1 Limite de détection de la méthode.....	19
1.5.2 Limite de quantification.....	19
1.5.3 Limite de linéarité.....	20
1.6 Autres facteurs d'incertitude.....	22
1.6.1 Effet de matrice et homogénéité.....	23
1.7 Synthèse.....	24
CHAPITRE 2 MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE.....	26
CHAPITRE 3 MISE AU POINT DU PROCESSUS DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ.....	28
3.1 Assurance de la qualité.....	28
3.1.1 Méthode de prélèvement.....	29
3.1.2 Méthode et délai de conservation.....	31
3.2 Contrôle de la qualité.....	32
3.2.1 Interprétation du certificat d'analyse.....	32
3.2.2 Blancs de terrain et de transport.....	33
3.2.3 Duplicata.....	35
3.3 Sélection des seuils de contrôle.....	36
3.3.1 Blancs de terrain et de transport.....	37
3.3.2 Duplicata.....	38
CHAPITRE 4 CRÉATION D'UN OUTIL DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ.....	40
4.1 Opérationnalisation.....	40
4.1.1 Sélection des analyses en duplicata.....	40
4.1.2 Calcul du PDR.....	42

4.1.3	Interprétation des résultats et rapport	43
4.2	Fonctionnement de l'outil.....	43
4.2.1	Entrées de données	43
4.2.2	Traitement des résultats.....	45
4.2.3	Calcul du pourcentage de différence relative et impression des résultats	47
4.2.4	Validation et impression.....	48
4.3	Essai de l'outil	49
4.3.1	Contexte.....	49
4.3.2	Résultats de l'essai.....	51
	CHAPITRE 5 DISCUSSION	53
5.1	Validité des résultats.....	53
5.1.1	Sélection des échantillons.....	53
5.1.2	Validation des résultats du duplicata	54
5.1.3	Calcul du PDR	55
5.2	Avantages et limites.....	57
5.2.1	Coûts.....	57
5.2.2	Validité	58
5.2.3	Harmonisation	58
5.3	Limites et recommandations.....	59
	CONCLUSION	60
	ANNEXE I CERTIFICATS D'ANALYSE CHIMIQUE ANNOTÉS.....	62
	BIBLIOGRAPHIE.....	76

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1	Facteur d'équivalent toxique.....8
Tableau 2	Procédures d'assurance de la qualité et de contrôle de la qualité.....29
Tableau 3	Profondeur des échantillons prélevés50
Tableau 4	Analyses en dioxines et furanes effectuées51
Tableau 5	PDR calculés selon la méthode utilisée56

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1	Système de la mesure de contaminant dans les sols.....	11
Figure 2	Intervalles des résultats d'analyse.	21
Figure 3	Arbre de détermination de la validité des résultats analytiques.	39
Figure 4	Champ de saisi lors de l'ouverture de l'outil informatique.	44
Figure 5	Feuille d'entrée de données pour le laboratoire Maxxam Analytique.....	45
Figure 6	Page de calcul associée aux tests statistiques.	46
Figure 7	Page de calcul du pourcentage de différence relative.....	47
Figure 8	Aperçu d'un sommaire d'impression généré par l'outil informatique.	48

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

BPC	Biphényles polychlorés
CCME	Conseil canadien des ministres de l'Environnement
CEAEQ	Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec
CVR	Critère de variation relatif
EC	Environnement Canada
FET	Facteur d'équivalence toxique
CG/SMHR	Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse haute résolution
LDM	Limite de détection de la méthode
LDR	Limite de détection rapportée
LDE	Limite de détection estimée
LID	Limite instrumentale de détection
LL	Limite de linéarité
LQM	Limite de quantification de la méthode
MEF	Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec
MOE	Ministère de l'environnement de l'Ontario
MDDEP	Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec
MENV	Ancien Ministère de l'Environnement du Québec
PALAE	Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse environnementale
PCDD	Polychlorodibenzo-p-dioxines
PCDD/F	Polychlorodibenzo-p-dioxines et Polychlorodibenzofuranes

PCDF	Polychlorodibenzofuranes
PDR	Pourcentage de différence relative
PDRG	Pourcentage de différence relative en équivalence toxique totale
RPRT	Règlement sur la protection des sols et la réhabilitation des terrains
USEPA	United States Environmental Protection Agency
TCDD	Tetrachlorodibenzo-p-dioxine
TCDF	Tetrachlorodibenzofurane

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

LID	Limite instrumentale de détection
LDM	Limite de détection de la méthode
LDR	Limite de détection rapportée
LDE	Limite de détection estimée
LQM	Limite de quantification de la méthode
LL	Limite de linéarité
CV	Coefficient de variation
pg/g	Picogramme par gramme
ppt	Partie par milliers de milliards

INTRODUCTION

Hydro-Québec est une société d'État québécoise fondée en 1944. Ses principales activités consistent à produire, transporter et distribuer de l'électricité au Québec et en périphérie. La distribution est réalisée en exploitant un réseau de plus de 110 000 kilomètres de lignes à moyenne et à basse tension. Hydro-Québec évaluait en 2004 que quelque 2,4 millions de poteaux de bois étaient toujours en utilisation sur le territoire québécois (Hydro-Québec 2004). Ils jouent donc un rôle important dans la distribution provinciale et le bon fonctionnement du réseau. Ces poteaux d'utilité publique doivent répondre à des normes très strictes préalablement à leur utilisation afin de minimiser les pannes. Ainsi, les poteaux sont traités à l'aide de différents agents de préservation afin de limiter leur dégradation. Il s'agit généralement du pentachlorophénol (PCP) pour les poteaux bruns et d'arséniate de cuivre chromaté (CCA) pour les poteaux verts. En traitant les poteaux à l'aide de ces deux substances, Hydro-Québec s'assure de limiter la pourriture et les dommages liés aux insectes accélérant la dégradation de ceux-ci. Certains organismes gouvernementaux ont envisagé dès les années 1990 de restreindre l'usage du PCP au profit du CCA à la suite d'études confirmant la présence de contaminants toxiques dans celui-ci. Cependant, le PCP continue d'être utilisé puisque l'usage du CCA entraîne des inconvénients jugés « majeurs » pour les monteurs (Bulle 2007). Il est mentionné dans la littérature que celui-ci n'empêche pas le durcissement du bois au même titre que le PCP, ce qui engendre un risque pour les monteurs ayant recours aux grimpettes.

Aujourd'hui, il y a consensus à l'effet que le PCP contient et est précurseur de plusieurs contaminants toxiques, notamment des PCDD/PCDF. Il y a donc une problématique entourant l'entreposage des poteaux en bois traité puisqu'il s'agit d'une forte concentration en un même point de contaminants, notamment sur les sites d'entreposage d'Hydro-Québec. À ce titre, le ministère du Développement Durable de l'Environnement et des Parcs (MDDEP) a décidé d'agir. Les poteaux ont donc été assujettis à différents articles du

Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains. De plus, le MDDEP a décidé d'élaborer des lignes directrices relativement à l'entreposage du bois traité.

Dans le but de se conformer aux *Lignes directrices sur la gestion du bois traité*, le MDDEP et Hydro-Québec prévoient établir différents projets d'entreposage du bois traité (EnviroServices 2009). Dans le cadre de ces différents projets, Hydro-Québec doit effectuer la caractérisation et la réhabilitation des sols en place, le cas échéant; avant de construire des installations répondants aux nouvelles directives du ministère.

Dans le cadre des activités de caractérisation, Hydro-Québec a eu recours aux services de la firme EnviroServices afin d'effectuer des évaluations environnementales de site, phases I et II. Le premier mandat accordé à EnviroServices consistait à effectuer une caractérisation complémentaire des aires d'entreposage de bois traité dans l'un des centres visés par les lignes directrices. Les paramètres analytiques sélectionnés aux fins de cette étude comportaient des analyses en PCDD/F dans les sols. Un programme d'assurance et de contrôle de la qualité a été établi lors de l'élaboration du programme d'échantillonnage afin de satisfaire les exigences d'Hydro-Québec en matière de qualité. Celui-ci comportait le prélèvement d'échantillons en duplicata aux fins d'analyses chimiques. Puisqu'il s'agit de projets prioritaires pour Hydro-Québec et étant donné que le délai régulier d'une analyse en PCDD/F peut prendre jusqu'à vingt jours ouvrables, Hydro-Québec a exigé les résultats dans un délai de cinq jours ouvrables. Cette modification a engendré une forte augmentation des coûts engendrés par les analyses chimiques.

Lors de l'analyse du contrôle de la qualité, une question relative à la validité des résultats des échantillons de contrôle est apparue : tous les résultats se situent sous la limite de détection de la méthode analytique ou à une concentration trop faible pour que les résultats d'analyses soient fiables. Dans ce contexte, aucune analyse statistique n'a pu être effectuée dans le cadre du contrôle de la qualité. Étant donné les frais encourus pour l'ensemble des analyses

effectuées en duplicata et le manque de données afin de statuer sur la qualité du processus d'échantillonnage, une réunion a été tenue.

À la suite de cette réunion, il a été jugé comme important de dresser des lignes directrices pour les futurs projets entourant les contrôles de la qualité dans le cas spécifique de suivi impliquant des analyses de PCDD/F. Ces lignes directrices auraient comme objectif principal de maximiser la validité des données de contrôle de la qualité en fonction des coûts associés au programme analytique. Il a été déterminé que les paramètres à retenir pour ce contrôle de la qualité proviendraient des publications gouvernementales en priorité, tout en s'articulant autour des concepts de contrôle de la qualité disponibles dans la littérature. Finalement, il a aussi été déterminé qu'il serait important de standardiser l'analyse des résultats du contrôle de la qualité pour l'ensemble des firmes ayant recourt à ce contrôle.

Le présent mémoire porte de la mise au point d'un processus de contrôle de la qualité spécifique aux analyses en PCDD/F lors de caractérisation de terrains. Ce contrôle de la qualité devra permettre à l'avenir l'harmonisation des contrôles de la qualité de l'ensemble des firmes engagées par Hydro-Québec.

Ce mémoire comporte cinq sections : la revue de la littérature, la méthodologie, la mise au point du processus de contrôle de la qualité, la réalisation d'un essai, la discussion des résultats et la conclusion de l'étude.

CHAPITRE 1

REVUE DE LA LITTÉRATURE

La revue de la littérature scientifique effectuée est divisée en deux volets. Les publications antérieures ont montré hors de tout doute que la présence de PCP dans le bois traité engendrait la présence des dioxines et furanes (PCDD/F) et que ce contaminant représente le principal enjeu pour Hydro-Québec dans le cadre du respect des *Lignes directrices sur la gestion du bois traité*, du MDDEP. La revue de littérature a donc ciblé dans un premier temps ce contaminant afin de mieux saisir les enjeux l'entourant. Pour ce faire, de l'information a été colligée sur le thème général des PCDD/F, sur leur historique, leur description chimique et leurs effets. En deuxième temps, la revue de la littérature a ciblé les processus de contrôle de la qualité à partir du prélèvement des échantillons sur le site, de leur conservation, du processus analytique en laboratoire afin de colliger l'ensemble de l'information sur les processus de contrôles de la qualité.

1.1 Contexte

Les PCDD/F sont définis par Environnement Canada comme « des composés très persistants ayant une forte affinité pour les sédiments ainsi qu'un potentiel élevé d'accumulation dans les tissus organiques » (Environnement Canada 1990). Le Ministère expert, qui a pour mandat de préserver et d'améliorer la qualité de l'environnement, précise qu'« au Canada, tous les humains et tous les animaux sont exposés à ces substances » et que ces molécules sont présentes dans toutes les composantes des écosystèmes.

Elles s'y insèrent comme résultantes « de réarrangement moléculaire au cours du processus thermique tel que : l'incinération des déchets industriels, hospitaliers ou ménagers, lors de procédés industriels dans le cas des cimenteries ou de l'industrie des pâtes et papiers et lors de la synthèse industrielle de chlorophénol (dont en grande partie le PCP) (INRS 1997). Dans

cette perspective, elles se distinguent des autres polluants. Il n'y a aucune application connue pour cette substance. Malgré le fait qu'ils aient déjà fait l'objet de recherche aux fins d'utilisation comme insecticide ou comme isolant, aucune commercialisation n'est répertoriée à ce jour (USEPA 2009). Certains experts vont jusqu'à affirmer que « les PCDD/F n'ont jamais été fabriqués volontairement et n'ont jamais eu aucune utilité », qu'ils sont « les sous-produits indésirables et hautement toxiques de plusieurs procédés industriels chimiques et de procédés thermiques » (Bulle 2007).

Il semble qu'il y a aujourd'hui consensus concernant le fait que les dioxines et les furannes peuvent être métabolisés et excrétés. Bien que ce processus soit lent, les études épidémiologiques indiquent « qu'une exposition à plusieurs milligrammes de mélanges de dioxines et de furanes peut se traduire par différents effets » (Environnement Canada 1990). Conjointement avec leur nature persistante et leur rejet ininterrompu dans l'environnement, il en résulte que l'exposition à ce contaminant pourrait s'accroître et « avoir ainsi pour résultat une augmentation du risque pour la santé et pour l'environnement » (Environnement Canada 1990).

Si aujourd'hui ces molécules semblent bien connues et documentées, il faut remonter à leur premier déversement recensé afin de mieux comprendre leur toxicité.

1.1.1 Historique

Les dioxines et furannes sont des substances peu connues jusqu'à la catastrophe de Seveso en Italie, le 10 juillet 1976. Lors de cette journée, un nuage contenant une quantité évaluée à moins de 5 kg de dioxines s'échappe d'un des réacteurs de l'usine chimique d'ICMESA en Italie. Cet accident industriel engendré par la surchauffe d'un réacteur fabriquant du 2,4,5-trichlorophénol libère un nuage toxique contenant plusieurs produits mal identifiés sur le moment. Les autorités en place pensent alors que le produit libéré est du 1,2,4,5-tétrachlorobenzène et du polyéthylène glycol, puisque ces deux substances étaient utilisées

comme agents dans la réaction à l'intérieur du réacteur. Après quatre jours, apparurent cependant des cas de chloracné chez l'homme, des décès chez les animaux ainsi qu'une forte perte de végétation qui ne peuvent être attribuables qu'aux substances suspectées d'avoir été rejetées.

C'est seulement après quatre jours, lorsqu'apparurent les premiers cas de chloracné, que les laboratoires identifièrent l'agent responsable : le 2,3,7,8-TCDD. À cette époque, la toxicité des dioxines était toujours méconnue. Il était cependant connu que l'une des substances libérées était une des composantes des défoliants utilisés durant la guerre du Vietnam par l'armée américaine. La question de dangers éventuels pour la santé s'est rapidement posée.

Le bilan exact n'a été connu que sept ans après le rejet, au moment de l'ouverture du procès des responsables des différentes sociétés incriminées. 193 personnes, soit 0,6 % des habitants de la zone concernée, ont été atteintes de chloracné, essentiellement des enfants. Personne n'est décédé, un petit nombre seulement a gardé des séquelles. Malgré la controverse, il ne semble pas que la moyenne des cancers et des malformations fœtales n'ait augmenté de manière significative. En revanche, sur le plan écologique, la catastrophe a été concrète : outre les 3 300 animaux domestiques morts intoxiqués, il a fallu abattre près de 70 000 têtes de bétail. Par ailleurs, les sols agricoles et les maisons ont nécessité de lourds travaux de décontamination. Une grande partie du village a par la suite été rasée puis enterrée¹.

Par la suite, plusieurs études tant sur les propriétés chimiques que sur la toxicité des PCDD/PCDF sont menées par différents groupes d'experts internationaux. Les différentes études entraînent l'évaluation et une meilleure définition de la famille des PCDD/F.

¹ Informations tirées d'un reportage daté du 21 février 1983 provenant des archives de TSR.

1.1.2 Description chimique

Les polychlorodibenzo-p-dioxines et polychlorodibenzofuranes sont définis chimiquement comme « deux groupes de composés aromatiques chlorés planaires possédant des propriétés physico-chimiques semblables et agissant par conséquent sur les systèmes biologiques de façon très similaire » (CEAEQ 2006). Les PCDD sont composés de deux noyaux benzéniques liés par deux atomes d'oxygène tandis que les PCDF n'ont qu'un seul oxygène liant les deux noyaux de benzène. L'ensemble des congénères de PCDD/F se différencie en fonction du nombre d'atomes de chlore (1 à 8) liés à ces deux noyaux et la position de ceux-ci sur les atomes de carbone du noyau benzénique (1,2,3,4,6,7,8,9). Les différentes combinaisons sont associées à un congénère. Au total, on dénombre 75 congénères de PCDD et 135 congénères de PCDF (Gauthier et al. 2006).

1.1.3 Toxicité

Malgré une apparence semblable, les différents congénères ne sont pas tous aussi toxiques. Des études antérieures ont démontré que les congénères substitués aux quatre positions latérales 2,3,7 et 8 sont les congénères les plus toxiques. Parmi les sept dioxines et les dix furanes comportant des atomes de chlore aux positions 2,3,7 et 8, la 2,3,7,8-TCDD est reconnue comme la dioxine la plus toxique. Il n'est donc pas surprenant qu'elle ait été celle ayant fait l'objet de la plupart des recherches. Cette situation explique qu'en 1982, seule la toxicité de la 2,3,7,8-TCDD est reconnue. Les résultats pour les autres congénères sont donc soit ignorés ou tous jugés comme équivalents, ce qui ne concorde pas avec les bioessais effectués (Silkworth et al. 1982). Tel que l'explique Satyendra P Bhavsar, le concept d'équivalence toxique apparaît pour la première fois avec George Eadon (Bhavsar 2008). Celui-ci effectue des essais toxicologiques à la suite d'un incendie à l'intérieur d'un bureau gouvernemental à Birmingham. Puisqu'à l'époque, seule la toxicité de la 2,3,7,8 TCDD est connue, l'équipe de chercheurs administre différentes concentrations des autres congénères afin d'obtenir les mêmes symptômes. Ces essais permettront de dresser une première liste de

facteur d'équivalence toxique en 1986 (Eadon et al. 1986). Plusieurs organismes élaboreront leur échelle d'équivalence toxique dans les années suivantes. La méthode d'analyse pour la détermination des PCDD/F du CEAEQ propose l'utilisation de deux échelles de facteurs internationaux : celle de l'OTAN et celle de Van den Berg (CEAEQ 2006). Les études menées ont permis de confirmer le caractère hautement toxique de la 2,3,7,8 TCDD, seul considéré comme cancérigène par le Centre international de recherche sur le cancer (Van der Berg et al. 1998). Les résultats de dosage sur les analyses en PCDD/F sont donc toujours exprimés en fonction de la toxicité de la 2,3,7,8 TCDD. Le tableau 1 présente les FET des dix-sept congénères réglementés tirés de la méthode MA. 400 – D.F. 1.0 publié par le CEAEQ (CEAEQ, 2006).

Tableau 1 Facteur d'équivalent toxique

Tiré du CEAEQ (2006, p. 37)

Composé	OTAN	Van Der Berg
PCDD		
2,3,7,8-TCDD	1,0	1,0
1,2,3,7,8-PeCDD	0,5	1,0
1,2,3,4,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDD	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDD	0,01	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDD	0,001	0,0001
PCDF		
2,3,7,8-TCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8-PeCDF	0,5	0,5
2,3,4,7,8-PeCDF	0,05	0,05
7,2,3,4,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,7,8,9-HxCDF	0,1	0,1
2,3,4,6,7,8-HxCDF	0,1	0,1
1,2,3,4,6,7,8-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,7,8,9-HpCDF	0,01	0,01
1,2,3,4,6,7,8,9-OCDF	0,001	0,0001

Comme le présente le tableau 1, certains congénères sont jusqu'à dix mille fois moins toxiques que la 2,3,7,8 TCDD. Malgré cette grande variabilité des équivalences toxiques, il

est important de savoir que les différents congénères restent hautement toxiques (INERIS 2005). D'ailleurs, des études de toxicité ont permis d'évaluer les concentrations produisant différents effets chez différentes espèces, principalement chez les rongeurs. Par exemple, la concentration létale pour la moitié d'une population (CL50) varie de concentrations entre 0,6 et 5 051 µg/kg (IRC 1997). Cependant, des effets sur la santé commencent à apparaître à des concentrations bien inférieures. À des concentrations de l'ordre de 10 ng/kg/jour, en excluant les effets cancérogènes, des effets ont été observés chez les rats (INERIS 2005). Par exemple, des lésions hépatiques et pulmonaires commençaient à apparaître. Ces différents effets observés ont engendré la reconnaissance par le Centre international de Recherche sur le Cancer et L'USEPA de la 2,3,7,8 TCDD comme cancérogènes de groupe 1 pour l'homme (INERIS 2005) et comme contaminant hautement toxique par les différents organismes publics à travers le monde.

Afin de restreindre le risque d'exposition aux PCDD/F, les gouvernements se sont dotés de politiques, de règlements et de lignes directrices dans le but de limiter leur émission. Dans le cas des sols du Québec, deux règlements régissent actuellement les PCDD/PCDF (CEAEQ 2006). Ceux-ci sont cités à la fois dans le *Règlement sur les matières dangereuses* (Québec 2009b) et à l'intérieur du *Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers* (Québec 2009a). Les PCDD/F sont aussi cités dans la liste des critères génériques pour les sols énoncés dans la *Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés* (MENV 1999) et dans le *Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains* (Québec 2009c). De plus, leur échantillonnage est recommandé dans le Guide de caractérisation des terrains. De ces ouvrages découlent différents critères concernant les concentrations maximum tolérées dans les sols d'un site en fonction de son zonage et de ses usages permis. Ce n'est toutefois pas l'ensemble des congénères qui sont ciblés par la réglementation, mais ceux qui présentent un atome de chlore lié aux atomes de carbone en position 2, 3, 7 et 8. Bien que les analyses en laboratoire puissent dénombrer l'ensemble des congénères, seulement les dix-sept considérés comme toxiques sont analysés dans le cadre d'étude environnementale (CEAEQ 2006). Ce qui permet au laboratoire de quantifier la concentration en équivalence toxique

totale. L'équivalence toxique totale d'un échantillon soumis à un dosage des PCDD/F est la somme de chacune des concentrations des congénères multipliée par le facteur d'équivalence toxique de ce congénère.

Comme les concentrations à quantifier sont très petites, de l'ordre du picogramme par gramme (pg/g), ou des parties par millier de milliards (ppt); une attention particulière doit entourer le processus menant au résultat analytique. À partir du prélèvement de l'échantillon jusqu'à l'analyse de sa validité, les étapes sont cruciales afin de produire un résultat fiable à un niveau de confiance de l'ordre de 95%. C'est pourquoi différentes étapes de contrôle de la qualité sont nécessaires afin d'obtenir une appréciation quantitative de la représentativité du résultat analytique.

1.2 Processus d'Assurance et de contrôle de la qualité

Afin d'assurer la qualité des résultats d'analyses chimiques sur les échantillons de sols, il est important, comme le souligne John Keenan Taylor, de concevoir la mesure comme un procédé, à l'image d'une chaîne de production (Taylor 1987). L'auteur explique que la mesure d'une contamination peut alors être comprise comme un système où chacune des étapes peut être considérée comme un procédé indépendant formant un tout. La figure 2 présente le système de la mesure de contaminant dans les sols des cours d'entreposage de bois traité d'Hydro-Québec.

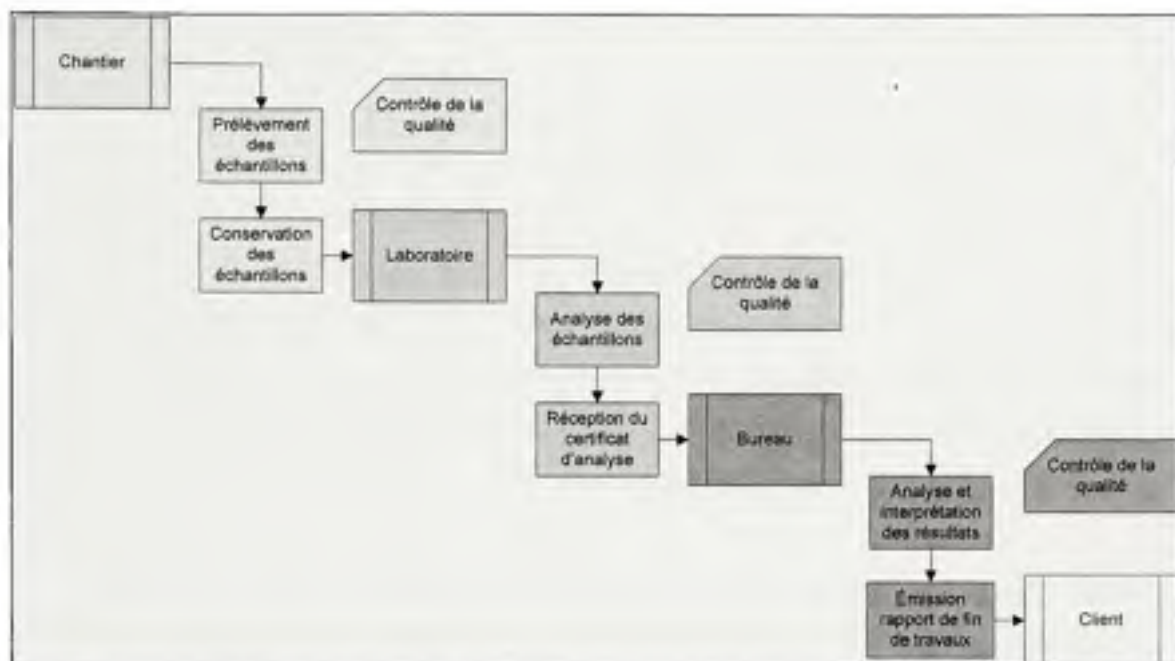


Figure 1 Système de la mesure de contaminant dans les sols.

Il est important à ce stade de faire la distinction entre le processus d'assurance de la qualité et le contrôle de la qualité. Le processus d'assurance de la qualité peut être compris comme un ensemble de «procédures dont le rôle est de garantir un service ou un produit selon une qualité minimale et ce, en fonction d'une précision préétablie » (traduction libre, Taylor 1987). Il s'agit donc d'un ensemble d'activités et de protocoles visant à minimiser les sources de biais qui pourraient fausser les résultats d'une campagne d'échantillonnage. L'assurance de la qualité s'articule autour de l'ensemble des activités. Quant au contrôle de la qualité, il s'agit d'un ensemble de « procédures visant à contrôler la qualité d'un service ou d'un produit afin de s'assurer qu'il satisfait les attentes » (traduction libre, Taylor 1987). Le contrôle de la qualité est donc davantage un audit afin de mesurer la qualité. Il s'agit d'une action ponctuelle qui est réalisée lors d'étapes clés permettant d'apprécier la qualité des données.

La figure du système de mesures des contaminants regroupe en trois phases distinctes les étapes menant à la remise d'un rapport final intégrant les résultats d'analyses chimiques. Premièrement, les travaux de terrains sont réalisés incluant le prélèvement et la conservation des échantillons. Au niveau de l'assurance de la qualité, ces étapes sont déjà soumises à des procédures établies à la fois par Hydro-Québec, le CEAEQ et le MDDEP (HQ 2009; CEAEQ 2008e; MDDEP 1995). Le choix de l'équipement, de la méthode de prélèvement et des modalités de conservation des échantillons font aussi l'objet de protocoles standardisés (CEAEQ 2000; 2001; 2008e; 2009c; MENVQ 2003; Hydro-Québec 2006).

Deuxièmement, les analyses chimiques sont effectuées dans un laboratoire accrédité auprès du MDDEP. Les procédures, méthodologies et résultats analytiques sont donc conformes aux différentes normes édictées à l'intérieur des documents officiels produits par le ministère et soumis à la certification d'un chimiste qualifié membre de l'Ordre des chimistes du Québec. De plus, le laboratoire est soumis à des évaluations ponctuelles afin de parfaire des contrôles de la qualité sous forme d'audits.

Troisièmement, une personne compétente interprète les résultats en correspondance avec les documents émis par les autorités en place au niveau municipal, provincial et national.

À chacune des étapes énumérées ci-haut, un contrôle de la qualité doit être effectué. Dans le cadre des activités de caractérisation de terrain, différents procédés de contrôle de la qualité sont suggérés afin de mesurer la réplicabilité et la reproductibilité du prélèvement de l'échantillon (CEAEQ 2009c). Le *Guide de caractérisation des terrains* (MENV 2003), le *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales, cahier 1 : généralités* (CEAEQ 2008e), le *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales, cahier 5 : échantillonnage des sols* (CEAEQ 2009c) et le *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales, cahier 8 : échantillonnage des matières dangereuses* (CEAEQ 2008d) présentent des méthodes et de l'équipement afin de prélever des échantillons aux fins d'analyse en PCDD/F. De plus, différents ouvrages traitent exclusivement de l'échantillonnage et du traitement statistique des données aux fins de

contrôle de la qualité. Ainsi, de l'information concernant le possible contrôle de la qualité des différentes étapes du processus de mesure des contaminants dans les sols a été colligée. Ces contrôles visent à s'assurer la validité du résultat d'analyse chimique final entre :

- L'échantillon prélevé et les sols échantillonnés;
- L'échantillon prélevé et l'échantillon soumis aux analyses;
- L'échantillon analysé et les résultats d'analyses.

L'analyse des résultats de ces différents contrôles permettra ultimement de porter un jugement sur la représentativité du résultat de l'analyse et les conditions environnementales inhérentes au site lors de l'échantillonnage.

1.3 Contrôle de la qualité lors des travaux de terrain

Le contrôle de la qualité lors d'une campagne d'échantillonnage s'effectue à chacune des étapes de la réalisation du projet. Ce contrôle a pour but d'assurer l'homogénéité des données recueillies. Le contrôle de la qualité doit alors mesurer le maintien des conditions pendant la réalisation de l'ensemble des étapes de l'échantillonnage. Le cahier 1 des Guides d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales présente quatre méthodes de contrôle de la qualité des travaux de prélèvement (CEAEQ 2008e). Parmi celles-ci, trois sont appliquées à l'échantillonnage et une au transport.

1.3.1 Duplicata

Il y a premièrement le prélèvement d'échantillons en duplicata co-localisés et homogénéisés directement sur le site. Ce contrôle permet de mesurer l'erreur liée aux manipulations et particulièrement à l'homogénéisation lors du prélèvement d'échantillon composé (Keith 1991). Le CEAEQ précise que selon « Environnement Canada et l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis, un minimum de 10 % des échantillons prélevés et analysés en duplicata est nécessaire pour que l'interprétation des résultats du contrôle soit scientifiquement valable » (CEAEQ 2008e). Le CEAEQ va plus loin en suggérant que « le

prélèvement d'échantillons en duplicata constitue un mode de contrôle nécessaire dans tous les cas [...] » (CEAEQ 2009c). De plus, « un minimum d'un duplicata par lot d'échantillons destinés à l'analyse doit être respecté, indépendamment du nombre total d'échantillons prélevés pour une campagne d'échantillonnage » (CEAEQ 2008e). Ces analyses permettent de « vérifier la répliquabilité ou la reproductibilité des travaux d'échantillonnage selon qu'ils sont acheminés dans un seul laboratoire ou dans deux laboratoires différents » (CEAEQ 2009c) si les laboratoires ont recours à un processus analytique de performance équivalente. Il est recommandé que la nomenclature du nom de l'échantillon soit différente de celle de son duplicata.

1.3.2 Blanc de terrain

Deuxièmement, le blanc de terrain. Les blancs de terrain sont décrits par Keith (1991) comme des « échantillons sans contaminant similaire à la matrice échantillonnée et exposés à l'environnement ambiant sur le site d'échantillonnage » (traduction libre). Toujours selon le CEAEQ, un blanc de terrain « permet de contrôler la contamination qui pourrait survenir lors de l'échantillonnage » (CEAEQ 2008e). Il est donc important de le manipuler sur le terrain et comme dans le cas du blanc de transport, d'accompagner en tout temps les échantillons prélevés à partir du prélèvement jusqu'à sa réception au laboratoire. Il est recommandé d'exposer le blanc de terrain à l'environnement « pendant environ la même durée de temps que les contenants d'échantillons lors du prélèvement » (CEAEQ 2008e).

1.3.3 Blanc de lavage d'équipement

Troisièmement, le blanc de lavage d'équipement. Toujours selon Keith (1991), les blancs de lavage d'équipement sont des « échantillons provenant du liquide ayant servi au rinçage de l'équipement d'échantillonnage » (traduction libre). Le CEAEQ explique que le « blanc de lavage est utilisé pour évaluer l'efficacité des procédures de lavage de l'équipement d'échantillonnage [...] ou lorsqu'on a des doutes sur la contamination de l'équipement »

(CEAEQ 2008e). Celui-ci doit être prélevé après le lavage de l'équipement et avant le prélèvement d'un échantillon. Son prélèvement consiste à « laver les équipements d'échantillonnage et de prélever, à la manière d'un échantillon, de l'eau purifiée du dernier rinçage pour les composés inorganiques ou du dernier solvant pour les composés organiques » (CEAEQ 2008e). Comme précédemment, le blanc de lavage d'équipement doit accompagner en tout temps les échantillons prélevés à partir du prélèvement jusqu'à sa réception au laboratoire.

1.3.4 Blanc de transport

Afin de mesurer les biais liés au transport, le CEAEQ propose l'utilisation de blancs de transport. Les blancs de transport sont décrits, dans l'ouvrage de Keith (1991), comme des « échantillons sans contaminant transportés du laboratoire au site d'échantillonnage et par la suite retourné au laboratoire sans avoir été ouvert avec les échantillons prélevés » (traduction libre). Un blanc de transport « permet de contrôler la contamination des contenants ou des échantillons qui pourrait survenir pendant le transport » (CEAEQ 2008e). Il doit en tout temps accompagner les échantillons prélevés à partir de son prélèvement jusqu'à sa réception au laboratoire. Le blanc est fourni sur demande par le laboratoire et consiste généralement en un contenant rempli d'eau où est ajouté l'agent de conservation approprié pour le paramètre recherché. Le CEAEQ (2008e) précise que « Les blancs de transport ne sont requis que pour les paramètres d'analyse qui risquent d'être contaminés pendant le transport ».

Ces différents échantillons de contrôle permettront d'évaluer le processus à partir du prélèvement jusqu'à la transmission des échantillons au laboratoire. Une fois au laboratoire, les échantillons font l'objet d'autres contrôles de la qualité dans le cadre du processus analytique.

1.4 Contrôle de la qualité en laboratoire

Le processus analytique est rigoureusement supervisé par différents organismes tant au niveau provincial, national qu'international. Ainsi, un laboratoire d'analyses environnementales accrédité auprès du MDDEP pour le dosage des PCDD/PCDF a satisfait aux exigences ISO 58 concernant les prescriptions générales pour la gestion et la reconnaissance des laboratoires et aux exigences ISO 17025 concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais; puisque le ministère « adopte entièrement ces deux références et les intègre à son programme » (CEAEQ 2009b). De plus, le laboratoire est généralement reconnu par le Conseil canadien des normes et membre de l'Association canadienne des laboratoires d'analyse environnementale. Finalement, celui-ci doit être accrédité auprès du MDDEP. Dans le cadre de son accréditation; le laboratoire doit prendre certaines mesures d'assurance qualité. Généralement, le ministère vérifie certaines exigences de bases concernant notamment l'organisation générale du laboratoire, la qualification du personnel, les installations, la validation des méthodes d'analyse, la conformité des instruments et de l'équipement, l'application des procédures de contrôle de la qualité. De plus, les laboratoires sont soumis à des essais de performance puisque l'accréditation d'un laboratoire est accordée en fonction de la justesse de ses résultats². Dans le cadre de ces audits, des échantillons dont la concentration en analyte est connue sont envoyés au laboratoire. Celui-ci doit respecter un écart à l'intérieur des critères de variation relatifs (CEAEQ 2008c). Le laboratoire a donc droit à l'erreur, dans la mesure où celle-ci se situe à l'intérieur « des concentrations acceptables pour chacun des paramètres visés par le programme d'accréditation des laboratoires d'analyse environnementale » (CEAEQ 2008b).

² Contrairement aux accréditations basées sur la méthode comme dans le cas des États-Unis, le MDDEP a choisi d'accréditer les laboratoires strictement en fonction de leur résultat dans le cadre de tests de performance.

Puisqu'il s'agit d'une accréditation basée sur la performance, le MDDEP ne contraint pas les laboratoires à l'utilisation d'une méthode spécifique. Une méthode pour le dosage des PCDD/F a été élaborée par différents organismes (CEAEQ 2006; EC 1992; EPA 1991; EPA 1994). Au Québec, la méthode d'analyse recommandée est la MA.400 – D.F. 1.0 révision 4 dans laquelle le dosage est réalisé par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à haute résolution (CG/SMHR).

Les critères d'acceptabilité des résultats d'analyses chimiques sont définis dans les *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie* (CEAEQ 2008b), mais s'appliquent selon la méthode d'analyse approuvée (CEAEQ 2006). Il s'agit principalement d'éléments de calibration, d'écarts à respecter (échantillon, duplicata et replica), des mesures de contrôles à effectuer par le biais d'étalons de recouvrement, d'étalons volumétriques, de blancs, du respect de critères de recouvrement et de ratios isotopiques; d'analyses de matériaux de références certifiés ainsi que de la vérification de la résolution de l'instrument. Cependant, ce ne sont pas l'ensemble des résultats de ces contrôles qui sont inscrits sur le certificat d'analyse final. Les informations minimales à inscrire sur le certificat d'analyse chimique sont définies dans *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie* (CEAEQ 2008b). Le certificat doit contenir les informations concernant le projet : nom et adresse du client, date d'échantillonnage, date de réception de l'échantillon, nature de l'échantillon. Il doit aussi contenir les informations concernant le laboratoire : nom, numéro de laboratoire et adresse, indication unique du rapport d'analyse, numéro unique du certificat et identification de la méthode employée. Le certificat contient les résultats des analyses et les unités de mesure, la signature du superviseur ou d'un remplaçant autorisé qui doit être un chimiste membre de l'ordre des chimistes du Québec ainsi que la date d'émission. Finalement, le certificat d'analyse doit contenir le pourcentage de récupération des étalons analogues, analogues marqués, d'extraction ou de recouvrement, une indication concernant la correction des résultats analytiques en fonction des récupérations des étalons analogues, analogues marqués,

d'extraction ou de recouvrement et un commentaire advenant un manquement à une des étapes du contrôle de la qualité.

Puisque les laboratoires font déjà l'objet d'un suivi rigoureux dans le cadre de leurs certifications et accréditations, il n'incombe pas au client de s'assurer du respect des procédures d'assurance qualité et de contrôle de la qualité, mais bien aux autorités compétentes dans le domaine. D'ailleurs, le programme d'accréditation des laboratoires est « d'abord une convention relative à la compétence des laboratoires à générer une information analytique de qualité [...] qui incorpore les droits et les obligations des parties contractantes » (CEAEQ 2002). Cependant, puisqu'il est stipulé à l'article 118.6 de la Loi sur la qualité de l'environnement que le « ministère ne peut être tenu légalement responsable de la qualité de l'information analytique générée par les laboratoires accrédités » (Québec 2009a), il est important d'être en mesure de comprendre les éléments du certificat d'analyse et d'interpréter les résultats du contrôle de la qualité du laboratoire.

1.5 Contrôle de la validité des résultats analytiques

Le laboratoire doit, préalablement à la réalisation d'une analyse chimique, établir sa méthode d'analyse et la faire valider auprès du MDDEP. Le *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie* (CEAEQ 2007) précise « les exigences liées à la validation des méthodes d'analyse en chimie » pour les laboratoires accrédités auprès du MDDEP. La satisfaction des exigences prescrites à l'intérieur du protocole entraîne la détermination des paramètres tels que la limite de détection de la méthode (LDM), la limite de quantification de la méthode (LQM) et la limite de linéarité (LL). La compréhension de ces différents paramètres est une condition essentielle puisqu'ils informent sur la validité statistique du résultat de l'analyse chimique et par conséquent, si les résultats analytiques peuvent faire l'objet d'une analyse quantitative avec un niveau d'incertitude acceptable.

1.5.1 Limite de détection de la méthode

La LDM est définie dans les publications du CEAEQ comme « la plus basse concentration d'une méthode pour un composé analysé dans une matrice réelle qui, lorsqu'il subit toutes les étapes d'une méthode complète, incluant les extractions chimiques et le prétraitement, produit un signal détectable avec une fiabilité définie statistiquement différent de celui produit par un « blanc » dans les mêmes conditions » (CEAEQ 2007). Celle-ci est déterminée en suivant trois étapes : l'estimation de la LDM, l'établissement de la LDM et l'évaluation du ratio de conformité (CEAEQ 2007). La limite de détection peut donc être comprise comme la plus basse concentration détectable d'un produit après avoir subi toutes les étapes de l'analyse chimique, de la réception de l'échantillon jusqu'au dosage. Cette limite se distingue de la limite instrumentale de détection (LID)³ en intégrant les manipulations effectuées sur l'échantillon jusqu'au dosage. Elle peut généralement être estimée à trois (3) fois la LID pour une fiabilité de 95% (Taylor 1987). Des résultats sous la LDM ne sont donc pas synonymes d'absence de contaminant. Ils peuvent être compris comme un résultat où l'incertitude est supérieure au résultat mesuré (Taylor 1987). Afin de pouvoir statuer qu'un contaminant est présent dans un échantillon, il faut alors que celui-ci soit présent en concentration supérieure à la LDM, sinon il est impossible de faire la distinction entre le signal et le bruit (Taylor 1987).

1.5.2 Limite de quantification

La LQM est définie dans les publications du CEAEQ (2007) comme « la concentration minimale qui peut être quantifiée de façon fiable à l'aide d'une méthode d'analyse avec une

³ La limite instrumentale de détection, dans le cas des PCDD/F est généralement fixée par le fabricant de l'appareil analytique. Elle n'est pas pertinente dans le traitement statistique à l'exception de son rôle dans la détermination de la LDM.

fiabilité définie ». Elle se situe à dix fois l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LDM (Taylor 1987), mais peut être jugée comme équivalente à trois (3) fois la LDM (CEAEQ 2007). Les résultats inférieurs à la LQM sont donc jugés comme non fiables statistiquement. Toutes les concentrations mesurées et inférieures peuvent donc être jugées comme équivalentes. Aucun traitement statistique ne peut être effectué sur des valeurs sous la LQM sans engendrer une grande incertitude.

1.5.3 Limite de linéarité

La LL est définie par le CEAEQ comme « le plus haut niveau fiable de mesure qu'on puisse utiliser en tenant compte de tous les facteurs à considérer dans une méthode » (CEAEQ 2007). Elle peut être comprise comme la plus haute concentration mesurable où l'unité de signal mesuré croît de façon linéaire avec la concentration de contaminant. À partir de cette limite, la valeur mesurée perd progressivement validité (Taylor 1987).

Les différentes limites permettent la détermination de l'incertitude liée à un résultat d'analyse. La figure 3 présente les différents intervalles créés par les limites mentionnées précédemment.

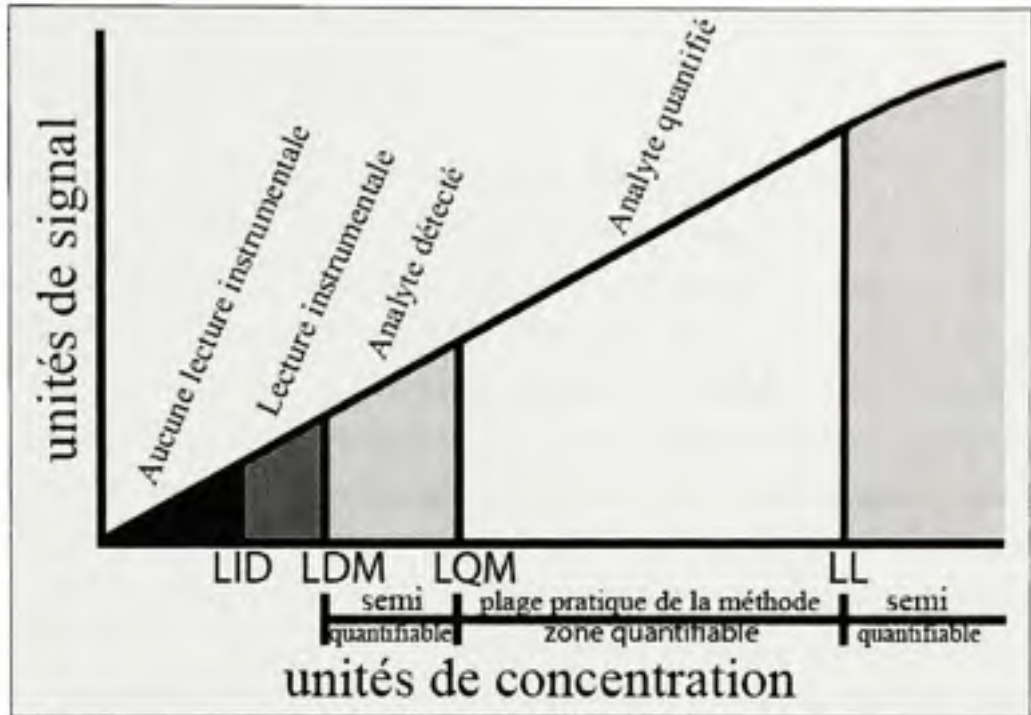


Figure 2 Intervalles des résultats d'analyse.

La figure 2 met en évidence les zones semi-quantifiables et la zone quantifiable en fonction des limites précédemment décrites. Les résultats entre la LDM et la LQM, de même que ceux supérieurs à la LL, sont semi-quantifiables ou « à probabilité élevée d'erreurs » (CEAEQ 1995). Le seul intervalle quantifiable et donc entre la LQM et la LL. Dans les cas où la présence d'un analyte est suspectée, mais que la concentration est sous la LDM, la concentration d'une portion de l'échantillon pourrait, dans certains cas, permettre la détection, voire la quantification. Par opposition, si un résultat dépasse la limite de linéarité d'une méthode, l'échantillon peut être dilué afin de se situer dans l'intervalle quantifiable. Cependant, même à l'intérieur de cet intervalle, des écarts sont possibles liés à des facteurs qui ne peuvent être mesurés.

1.6 Autres facteurs d'incertitude

Malgré le travail rigoureux des laboratoires, une incertitude persiste toujours. Les écarts jugés comme acceptables par le MDDEP proviennent des données statistiques compilées dans le cadre des évaluations de performance des laboratoires au Québec ainsi que des données obtenues de l'EPA (CEAEQ 2008c). L'évaluation de la performance est effectuée selon les modalités présentées dans le *Protocole pour les évaluations de la performance analytique des laboratoires* (CEAEQ 2008f) et est supervisée et analysée par le Centre d'expertise étant donné que l'organisme est accrédité auprès du Conseil canadien des normes comme fournisseur d'essais d'aptitude. Au moins une fois par année, chacun des paramètres analytiques est évalué. La participation des laboratoires accrédités est obligatoire à chacune des évaluations, selon le calendrier établi. L'évaluation est effectuée par une analyse statistique des écarts entre l'échantillon de performance fourni par le CEAEQ d'une concentration en analyte connue et le résultat d'analyse du laboratoire évalué. Or, malgré que le centre d'expertise tente de préparer « des échantillons de performance similaires aux échantillons analysés de façon routinière par les laboratoires participants » (CEAEQ 2008f), les échantillons, préparés par l'Institut de recherche et de développement en agroenvironnement (IRDA), doivent être homogènes et leur concentration doit être stable et juste. De ce fait, les laboratoires sont évalués selon des conditions optimales. Les écarts relatifs à respecter lors des évaluations ne sont donc pas nécessairement représentatifs de l'écart moyen des analyses effectuées sur des échantillons dont l'homogénéité n'est pas assurée en laboratoire. Il y a peu de données publiques concernant les résultats des contrôles de la qualité interne des laboratoires. Cependant, dans le cadre d'une étude réalisée par Imperial Oil afin d'établir les « Procédures recommandées pour la révision de la qualité des données provenant des laboratoires d'analyses environnementales » (traduction libre, Blue 2004), il est établi pour certains contaminants que la LQM dans les sols est supérieure à cinq fois la LDM. De plus, les écarts relatifs acceptables à l'intérieur du contrôle de la qualité peuvent être de l'ordre de 100%. Cette différence entre les écarts permis dans le cadre de l'accréditation et les valeurs retenues par Imperial Oil peut être expliquée par différents facteurs documentés.

1.6.1 Effet de matrice et homogénéité

Dans la littérature, des facteurs expliquant les écarts dans les dosages sont présentés et discutés. Plusieurs concernent l'équipement, la méthode utilisée ou les manipulations. Un rapport du groupe formé de CITAC et Eurachem (CITAC/EURACHEM 2002) précise que la contribution à l'incertitude relative à un résultat d'analyse provient principalement des variations aléatoires à court terme qui sont généralement estimées à partir de la répétition de l'analyse, des manipulations, de l'extérieur du laboratoire (par exemple, l'incertitude liée à la concentration d'un matériau de référence) et d'autres sources telles que la variation de l'homogénéité de l'échantillon, l'effet de matrice et les fausses prémisses. Parmi ces sources, deux peuvent être inhérentes aux conditions environnementales lors du prélèvement : l'homogénéité et l'effet de matrice.

Un des facteurs pouvant augmenter l'incertitude liée à un résultat est l'homogénéité de l'échantillon analysé. Cependant, le terrain faisant l'objet d'un échantillonnage peut comporter un sol avec un niveau variable d'homogénéité. Puisque l'échantillon prélevé doit être représentatif de son lieu de prélèvement, celui-ci pourrait s'avérer hétérogène. Cette hétérogénéité diminue la reproductibilité des analyses chimiques, mais augmente la représentativité de l'échantillon. C'est une des raisons majeures évoquées à l'intérieur du guide d'Imperial Oil (Blue 2004) pour expliquer l'écart toléré. Keith (1991) propose comme solution d'essayer de changer la méthode de prélèvement sur le site afin de caractériser en strates ou en coupes afin d'obtenir des échantillons homogènes; précisant que la plupart du temps ces options sont impossibles. Il faut donc considérer l'homogénéité de l'échantillon comme un facteur engendrant de l'incertitude.

Un autre des facteurs pouvant augmenter l'incertitude liée à un résultat est l'effet de matrice. Un échantillon est constitué de deux composantes : l'analyte, qui est le constituant mesuré par l'analyse et la matrice, qui constitue le restant de l'échantillon (eau, sol, sédiment, etc). Dans certains cas, un sol à échantillonner peut comporter une matrice très complexe. Keith

(1991), dans son guide pratique *Environmental sampling and analysis* explique que « l'influence de la matrice sur la courbe de calibration doit être prise en compte » (traduction libre, Keith 1991). Qu'à cet effet, un des enjeux majeurs entourant la qualité d'un procédé analytique est « sont application à des échantillons d'une granulométrie hétérogène » parce que « avec la matrice, des interférences peuvent apparaître et affecter le signal capté pour l'analyte mesuré [...] » (traduction libre, Keith 1991). L'auteur va jusqu'à dire que l'effet de matrice peut, si aucune mesure correctrice n'est prise, engendrer des erreurs systématiques et biaiser les résultats finaux. L'effet de matrice peut donc engendrer un biais dont l'effet est difficilement quantifiable sur les résultats provenant d'un échantillon.

1.7 Synthèse

La revue de la littérature a permis de cerner les enjeux globaux relatifs au PCDD/F dans les sols. Il apparaît à la lecture des documents que les dioxines et furannes sont émis par différents procédés thermiques et par la dégradation de produits chlorés, dont l'huile de traitement au pentachlorophénol des poteaux d'Hydro-Québec. Les PCDD/F sont des produits persistants dans l'environnement qui sont hautement toxique pour l'environnement et plusieurs espèces vivantes dont l'homme. Des mesures ont été prises afin de limiter leur émission à partir du début des années 1980 suite à de vastes études sur le sujet. Les concentrations permises pour ce contaminant dans les sols sont infimes, de l'ordre du picogramme par gramme. La méthode analytique par CG/SMHR permet donc de mesurer des masses de l'ordre des ultratracés (femtogrammes). Or, les PCDD/F sont reconnus comme étant présents partout en traces. Une importance doit donc être portée sur les mesures de contrôle de la qualité afin d'obtenir un échantillon représentatif. Il faut donc suivre des protocoles à la fois lors du prélèvement, de la conservation, de l'analyse; mais aussi lors de l'interprétation des résultats d'analyse chimique. De plus, des échantillons de contrôle doivent être prélevés afin de mesurer les biais engendrés par les différentes étapes, du prélèvement jusqu'au résultat analytique final. Finalement, il est important de comprendre les informations présentées sur le certificat d'analyse puisque celles-ci permettent aussi

d'évaluer la représentativité statistique des résultats. Ce sont toutes ces considérations qui doivent être intégrées dans le cadre des lignes directrices de contrôle de la qualité d'Hydro-Québec.

CHAPITRE 2

MÉTHODOLOGIE DE RECHERCHE

La méthodologie utilisée dans le cadre de la réalisation de ce projet de recherche est principalement associée à la recherche documentaire et la réalisation d'un prototype informatique. Cependant, dans le cadre de la réalisation des différentes étapes menant à la création d'un outil du prototype, des observations directes dans deux laboratoires ont été effectuées. Ces observations ont permis de suivre les différentes étapes des analyses en PCDD/PCDF du prélèvement jusqu'à l'envoi du certificat d'analyse chimique. Puis, le processus analytique a été discuté lors de deux entrevues. Ces visites ont permis la familiarisation du processus analytique, en plus de l'observation des étapes de contrôle de la qualité des laboratoires visités. De plus, les observations recueillies durant les visites ont permis d'orienter des entrevues réalisées avec des responsables du contrôle de la qualité en laboratoire et des expérimentateurs. Les informations ainsi recueillies ont ensuite servi dans le but d'étendre la revue de la littérature en fonction des éléments nouveaux, de comparer le contenu théorique des différents guides avec les observations de la pratique de l'analyse chimique et d'orienter le modèle de contrôle de la qualité à produire.

La revue documentaire effectuée couvre les publications officielles d'organismes publics tels que le USEPA, le CEAEQ, le MDDEP, le CCME, EC et quelques autres. De plus, les revues avec comité d'évaluation par les pairs ont fait l'objet de recherche à partir des bases de données suivantes : Science-Direct, Proquest Dissertations et Thesis, National Academy Press, PubMed, SpringerLink, Google Scholar et Google Books. De plus, les monographies les plus citées à l'intérieur des guides du CEAEQ et selon Google Scholar ont été consultées.

Ces étapes ont mené à la création d'une fiche de procédures d'assurance qualité et de contrôle de la qualité ainsi qu'à un modèle d'arbre de détermination de la validité des données aux fins d'interprétation de la qualité environnementale des sols. Afin de valider ces

éléments de synthèse, une entrevue a été réalisée avec des experts du MDDEP œuvrant dans le domaine de la recherche en chimie et en caractérisation, spécifiquement dans le cas des PCDD/F.

Une fois la validation du cadre théorique par les autorités du ministère, un prototype a été élaboré sous format Excel et un essai de celui-ci a été réalisé dans le cadre de campagnes d'échantillonnage. L'analyse des résultats de ces essais a permis, par rétroaction, de s'assurer de l'ergonomie de l'outil et de sa facilité d'utilisation. De plus, lors de la réception des analyses chimiques, un guide d'interprétation des certificats d'analyse chimique a été élaboré afin de localiser aisément l'information nécessaire aux fins de contrôle de la qualité pour les trois laboratoires offrant des services de dosage de PCDD/F. Finalement, le prototype a été soumis à des essais externes lors d'échantillonnages effectués par des firmes expertes contractées dans le cadre d'autres campagnes d'échantillonnage effectuées sur des terrains d'Hydro-Québec.

CHAPITRE 3

MISE AU POINT DU PROCESSUS DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

La revue de la littérature a permis de faire ressortir différents paramètres à intégrer dans un contrôle de la qualité, tant lors des activités de prélèvement, de manutention, de conservation, de l'analyse en laboratoire que lors de l'analyse du certificat émis par le laboratoire et de l'interprétation des résultats aux fins de conclusion quant aux respects des normes environnementales. Selon l'information colligée et le système de la mesure de contaminant dans les sols présenté à la figure 1 à la page 10, une grille de procédures a été établie afin d'énoncer certaines recommandations à suivre pour assurer la qualité et les méthodes de contrôle de ces procédures. Il est cependant pertinent d'expliquer les notions d'assurance qualité et de contrôle de la qualité.

3.1 Assurance de la qualité

Au niveau de l'assurance de la qualité dans le cadre de caractérisation de terrain impliquant des analyses en PCDD/F, il est important de se doter de procédures dans le but de maximiser la représentativité des données et la réplicabilité des travaux d'échantillonnage. Ainsi, une méthode de prélèvement standardisée pour les échantillons de contrôle doit être respectée ainsi qu'une méthode de conservation. De plus, puisque des échantillons peuvent être envoyés dans différents laboratoires, il est important qu'une méthode analogue soit utilisée. La méthode MA. 400-D.F. 1.0 est celle recommandée par le MDDEP (CEAEQ 2006). Le tableau 2 présenté à la page suivante présente une fiche de procédures d'assurance qualité et de contrôle de la qualité établie en fonction de l'information colligée lors de la revue de littérature.

Tableau 2 Procédures d'assurance de la qualité et de contrôle de la qualité

Étapes	Assurance qualité	Contrôle de la qualité
Transport	-Maintenir les contenants fermés et le matériel d'échantillonnage dans leurs emballages pour éviter la contamination.	-Blanc de transport
Prélèvement	-Utiliser des matériaux inertes -Porter des gants neufs -Ne pas fumer avant ou pendant -Aucun moteur en état de marche à moins de 10 mètres ou dans le sens opposé du vent.	-Blanc de terrain
Nettoyage de l'équipement	-Nettoyer avec de l'eau -Rincé à l'acétone -Rincé à l'hexane -Rincé à l'acétone -Rincé à l'eau distillée	-Blanc de lavage
Conservation	-Maintenir les contenants fermés -Conserver à une température sous 4 degrés -Conserver dans un endroit non éclairé -Ne pas conserver plus de 60 jours, sinon congeler	-Blanc de conservation
Sélection des duplicata	-S'assurer que les échantillons sont co-localisés et effectuer une bonne homogénéisation sur le site.	-Calcul du pourcentage de différence relative
Interprétation	-S'assurer que l'analyse répond a satisfait les critères d'assurance et de contrôle de la qualité du laboratoire et que les résultats sont quantifiables et valides en fonction des résultats des blancs et du calcul du PDR	-Voir les remarques du chimiste -Vérifier la contamination d'arrière plan par les blancs -Vérifier la variation dans les paires d'échantillon

3.1.1 Méthode de prélèvement

Les recherches pour trouver une méthode de prélèvement d'échantillons de sols appliquée au dosage des PCDD/F ont été vaines. La littérature présente plusieurs méthodes de prélèvement d'échantillon de sol générales, mais aucune spécifique au PCDD/F. Une recherche similaire a été effectuée il y a quelques années par Hydro-Québec afin de déterminer les procédures à mettre en place lors de campagnes d'échantillonnage à l'intérieur de ses cours à poteaux. L'absence de méthode approuvée a mené à un projet de recherche afin d'établir conjointement avec le MDDEP une méthode de prélèvement. Depuis, Hydro-Québec fournit

joint à ses appels d'offres une annexe présentant leur procédure interne (Hydro-Québec 2006). Cette méthode développée est conforme aux informations présentées dans le *Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales*, cahiers 1, 5 et 8 (CEAEQ 2008e; 2009c; 2008d) et celles présentées dans les *Exigences internes d'assurance de la qualité pour l'analyse des dioxines dans des échantillons prélevés dans l'environnement* (EC 1992b).

La méthode de prélèvement consiste à utiliser un équipement d'échantillonnage en acier inoxydable ou tous autres matériaux inertes pour tenter de ne « pas altérer les caractéristiques de la matière » (CEAEQ 2008d). Celui-ci doit être lavé en conformité avec les directives du MDDEP préalablement à chacun des prélèvements d'échantillons. Pour ce faire, un solvant est utilisé lors du nettoyage. Selon le CEAEQ, « Il existe deux solvants dont l'usage est considéré comme universel : l'eau pour les composés de la chimie inorganique, et l'hexane pour les composés de la chimie organique » (CEAEQ 2008d). Cependant, étant donné qu'il s'agit de concentration de l'ordre d'ultratraces, le recours d'un solvant ayant des propriétés agressives de dissolution est recommandé. Bien que l'eau et l'hexane soient « susceptibles de dissoudre lentement un grand nombre de polluants sans affecter la surface de façon significative », l'élimination des traces de contamination est incertaine. Le recours à un solvant plus puissant est nécessaire. La méthode analytique MA. 400-D.F. 1.0 stipule que la dissolution des PCDD/F peut être réalisée « avec un mélange acétone : hexane (1 : 1 volume : volume) comme solvant » (CEAEQ 2006). Il est donc recommandé que l'équipement d'échantillonnage soit rincé à l'eau déminéralisée afin d'enlever les résidus, rincé à l'acétone, rincé à l'hexane, rincé de nouveau à l'acétone et rincé à l'eau déminéralisée (CEAEQ 2009c). Également, le grade du solvant utilisé doit être équivalent à celui utilisé en laboratoire, c'est-à-dire double distillé. De plus, il est suggéré de conserver l'équipement dans son emballage d'origine ou dans une feuille de papier d'aluminium une fois lavé.

Lors du prélèvement de l'échantillon, l'échantillonneur doit porter des gants en nitriles neufs lors de chacun des prélèvements (CEAEQ 2009c). Ces gants sont mis immédiatement avant le prélèvement d'un échantillon. Les gants doivent être conservés dans leur boîte à une

distance limitant la contamination croisée. De plus, l'échantillonneur ne doit pas fumer immédiatement avant ou durant le prélèvement d'un échantillon. Dans un même ordre d'idée, aucun véhicule ou pièce d'équipement fonctionnant à l'essence, au diesel ou au mazout ne doit être en état de marche à moins de dix mètres du point de prélèvement ou dans le sens opposé du vent. Finalement, l'échantillonnage par secteurs doit être réalisé en ordre croissant de la contamination présumée pour chacun d'eux.

Les sols prélevés doivent par la suite être placés dans un contenant neuf fourni par le laboratoire et approuvé pour le dosage des PCDD/F en fonction de la LDM à atteindre. Ce contenant doit « être en verre ambré et doit se fermer à l'aide d'un bouchon garni de téflon » (EC 1992). Dans le cas des échantillons solides, ceux-ci doivent être prélevés dans des bouteilles à large ouverture tout en prenant soin d'éliminer le plus d'eau possible (CEAEQ 2008d). Finalement, les échantillons doivent être de taille suffisante pour permettre une reprise de l'analyse. Le CEAEQ recommande un prélèvement entre 100 et 500 grammes (CEAEQ 2006).

Les échantillons peuvent par la suite être envoyés au laboratoire aux fins d'analyses chimiques ou être conservés selon différentes modalités.

3.1.2 Méthode et délai de conservation

Il est important de respecter certaines modalités dans le cadre de la conservation des échantillons. Des études ont mis à jour que l'activité microbienne, les réactions chimiques et la diffusion des gaz notamment peuvent compromettre l'intégrité d'un échantillon (Keith 1988). Il a aussi été démontré que la température et l'éclairage sont deux facteurs importants dans ces processus. Pour les échantillons faisant l'objet d'un dosage des PCDD/F, il est recommandé que les échantillons soient conservés à une température de 1 à 5 degrés Celsius « à partir du prélèvement jusqu'à l'analyse en laboratoire » (Carle 2008). Les échantillons, d'une taille de conservation recommandée de 300 grammes, doivent être conservés dans des

contenants en verre ambré ou en verre clair entouré de papier d'aluminium avec joint en téflon pour une durée maximale de 90 jours (CEAEQ 2000; 2001) jusqu'à l'analyse chimique.

L'ensemble de ces procédures vise à maximiser la représentativité des données et la réplicabilité des travaux d'échantillonnage. Il est cependant primordial d'avoir recours à des contrôles afin de s'assurer de la qualité des données de la campagne d'échantillonnage.

3.2 Contrôle de la qualité

Plusieurs méthodes de contrôle de la qualité sont proposées par le CEAEQ et dans la littérature consultée. Aux fins du contrôle de la qualité, deux éléments ont été retenus : l'utilisation de blancs de transport et de terrain; ainsi que l'analyse d'échantillon prélevé en duplicata. La section suivante présente les éléments qui ont été retenus et l'interprétation possible des résultats de ces éléments de contrôle. Ce contrôle s'effectue une fois les résultats analytiques de la première campagne reçus. Il est donc important avant d'entreprendre le contrôle des données, de s'assurer la bonne compréhension du certificat d'analyse ainsi que du contrôle de la qualité du laboratoire.

3.2.1 Interprétation du certificat d'analyse

Les certificats d'analyses chimiques contiennent plusieurs données conformément aux normes et exigences contenues dans le programme d'accréditation des laboratoires d'analyse environnementale (PALAE)(CEAEQ 2009a). Par exemple, le PALAE énonce que « les résultats doivent être consignés [...] et doivent être accompagnés de toutes les informations demandées par le client et nécessaires à l'interprétation des résultats [...] » et que « la présentation choisie doit être conçue [...] pour limiter les risques de mauvaise interprétation ou d'abus » (CEAEQ 2009a). Il ne reste donc qu'à savoir où chercher les données importantes dans le cadre d'un programme de contrôle de la qualité. Trois laboratoires ont

été mandatés lors de la réalisation des travaux d'échantillonnage pour Hydro-Québec. L'annexe I présente un certificat d'analyse chimique annoté indiquant la localisation de l'information pertinente aux fins de contrôle de la qualité pour chacun des laboratoires québécois offrant le dosage des PCDD/F.

Outre l'information concernant le projet, l'information pertinente à un contrôle de la qualité est généralement composée de :

- L'analyse effectuée sur l'échantillon ainsi que la méthode utilisée;
- Le résultat pour les congénères avant conversion en équivalence toxique;
- La limite de détection de la méthode pour ces congénères;
- Les résultats du contrôle de la qualité du laboratoire;
- Les remarques du chimiste ou de l'expérimentateur concernant l'analyse.

Après avoir localisée cette information sur chacun des certificats d'analyse, le contrôle de la qualité peut être réalisé.

3.2.2 Blancs de terrain et de transport

Les blancs constituent des outils qui peuvent permettre à la fois le contrôle ponctuel des procédures, mais aussi la compensation des données mesurées en fonction d'un apport externe de contamination. Il est donc primordial que lors de chacune des journées où le prélèvement d'échantillon a lieu, un blanc de transport et de terrain soient analysés afin de déterminer le potentiel de contamination engendré par des sources externes (Taylor 1987).

Il est à noter que l'utilisation du blanc de lavage a été laissée de côté puisque les mesures prises à l'intérieur des procédés de lavage et de prélèvement viennent réduire grandement la possibilité d'une contamination croisée liée à l'instrument. En plus, la contamination liée à l'utilisation de l'équipement d'échantillonnage sur le site est mesurée à l'aide du blanc de terrain.

Dans le cadre d'un contrôle de la qualité, le blanc doit être effectué sur une matrice semblable (sol) dont la teneur en PCDD/F est connue à la sortie du laboratoire. Un matériau de référence certifié dans la zone quantifiable de la méthode peut aussi être commandé afin de s'assurer de la validité du résultat dans les cas où la concentration anticipée est très basse. L'impact d'une contamination d'une source peut être évalué en soustrayant la contamination certifiée à la contamination finale. Ce qui permet de déterminer la contamination liée au transport ou aux autres facteurs présents sur le site lors de l'échantillonnage et ayant pu augmenter la concentration en analyte de l'échantillon prélevé.

L'interprétation des résultats d'analyse chimique sur le blanc de transport et le blanc de terrain se situe à deux niveaux, à moins que l'analyse ne présente aucune détection. Dans ce dernier cas, la contamination des échantillons par une source externe peut être écartée. Dans les cas où une contamination est détectée, l'échantillonnage peut être suspendu jusqu'à ce que la source soit identifiée ou jusqu'à ce que des mesures appropriées soient mises en œuvre pour tenter de limiter l'impact de la contamination externe sur les échantillons prélevés. L'analyse des blancs permet donc un contrôle de la qualité des données mesurées.

À un autre niveau, une évaluation de l'impact du niveau de contamination peut être réalisée en comparant les teneurs en contaminant des échantillons prélevés et des blancs analysés. En additionnant et en soustrayant la somme des concentrations des blancs aux résultats des échantillons de la même campagne d'échantillonnage, il est possible de vérifier si la contamination externe peut modifier l'interprétation des résultats eu égard aux lois et règlements applicables. Dans les cas où la contamination externe ne peut être éliminée et où les teneurs peuvent modifier l'interprétation des résultats, il est possible d'utiliser les résultats des blancs « pour définir les limites qualitatives et quantitatives associées à la mesures des données » (traduction libre, Keith 1988). Aussi, les résultats d'analyse chimique sur les blancs, sur une longue période de temps, peuvent être utilisés « pour ajuster les données afin de les compenser pour la contamination d'arrière-plan (background) » (traduction libre, Keith 1988). Dans le cas des PCDD/F, cette évaluation est d'autant plus

importante puisque le degré de contrôle des sources externes de contamination à l'aide de blancs permet de déterminer « la précision du dosage dans le cas d'une faible contamination » (traduction libre, Taylor 1987). S'il n'est pas possible de quantifier l'apport de sources externes de contamination, les résultats analytiques ne peuvent être interprétés sans incertitude.

Les blancs permettent donc de mesurer la contamination externe ou d'arrière-plan (background). Cependant, ceux-ci ne permettent pas d'évaluer les méthodes de prélèvement.

3.2.3 Duplicata

Au niveau de l'analyse de la méthode de prélèvement, le recours au prélèvement d'échantillon en duplicata peut apporter « de l'information sur les méthodes de prélèvement, mais ne permet pas d'évaluer une erreur d'échantillonnage applicable sur l'ensemble des résultats d'une campagne d'échantillonnage » (traduction libre, Keith 1988). Dans cette mesure, il est important de recourir à « un minimum de 10 % des échantillons prélevés et analysés en duplicata [...] pour que l'interprétation des résultats du contrôle soit scientifiquement valable » (CEAEQ 2008c) et en prélevant « un minimum de 1 duplicata par lot d'échantillons destinés à l'analyse » (CEAEQ 2008c).

Préalablement au calcul de l'écart entre les résultats des échantillons prélevés en duplicata, il est important de s'assurer que celui-ci se situe dans la zone quantifiable de la méthode ($LQM < X < LL$). Pour évaluer la différence entre les paires d'échantillons, le pourcentage de différence relative (PDR) (Blue 2004) semble un outil pertinent. Ce calcul a comme avantage qu'il permet de pondérer l'écart mesuré en fonction de la moyenne des deux résultats. Ce qui a comme effet de donner la même valeur au résultat attendu de chacun des échantillons. Le PDR est calculé selon l'équation suivante (Maxxam 2008):

$$PDR = 100 * ABS \left(\frac{\text{résultat de l'échantillon} - \text{résultat du duplicata}}{(\text{résultat de l'échantillon} + \text{résultat du duplicata}) / 2} \right)$$

Le protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie présente une équation différente. Dans ce protocole, la différence entre les deux échantillons (pourcentage d'erreur relative) est calculée en ne divisant que la valeur de l'échantillon de comparaison (CEAEQ 2007). Cependant, ce calcul a comme effet de considérer un des deux résultats comme prévalents sur l'autre. Il peut être approprié dans le cas où un des échantillons a une concentration attendue ou certifiée. Dans le cas où les deux concentrations sont inconnues, il est approprié d'utiliser la moyenne des deux (Blue 2004; Maxxam 2008).

Une fois l'écart calculé, il faut cependant déterminer un écart acceptable. Étant donné que le dosage des PCDD/F se fait à l'échelle d'ultratraces, il est impensable d'obtenir continuellement des concentrations égales. De plus, tel que mentionné préalablement, les résultats peuvent varier en fonction de la contamination externe, du critère de variation relatif en laboratoire, du problème de l'homogénéisation in situ et de l'effet de matrice, entre autres.

L'analyse des échantillons de contrôle (Blancs et duplicata) nécessite donc la détermination d'intervalles jugés acceptables. Ils agissent à titre de seuils de contrôle lors de l'interprétation des résultats d'analyses chimiques effectuées sur les échantillons de contrôle.

3.3 Sélection des seuils de contrôle

Peu d'ouvrages traitent de la détermination des seuils d'alerte pour le contrôle de la qualité par le biais de blancs de terrain, blancs de transport et d'échantillon prélevé en duplicata. La majorité des ouvrages laisse au lecteur le soin de déterminer si l'incertitude engendrée par les données recueillies peut modifier l'interprétation des résultats analytiques. Les sections suivantes présentent les seuils d'alertes dans le cadre du contrôle de la qualité élaboré.

3.3.1 Blancs de terrain et de transport

Les blancs de terrain et de transport informent sur la possible contamination des échantillons prélevés par une source externe de contamination. Les résultats servent à la fois à modifier la LDM et la LQM, mais aussi à vérifier si la contamination liée à une source externe peut venir modifier l'interprétation des résultats analytiques. Afin de déterminer un seuil d'alerte dans l'interprétation des blancs, il est donc impératif de déterminer en fonction de quelle réglementation les résultats seront comparés.

Les cours d'entreposage de poteau d'Hydro-Québec dans les cadres des lignes directrices relatives à la gestion du bois traité (MDDEP 2009) sont soumises au *Règlement sur la protection des sols et la réhabilitation des terrains* (Québec 2009c). Celui-ci cible « différentes activités au regard de l'application des articles 31.51, 31.52 et 31.53 de la LQE » (Québec 2009c). Il est inscrit dans les lignes directrices que « le RPRT cible les activités nécessitant un suivi des eaux souterraines, dont les activités de préservation du bois qui comprennent l'entreposage sur le terrain de l'usine » (MDDEP 2009). Aussi, la Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés se présente comme « l'élément clef de la stratégie ministérielle en matière de gestion des terrains contaminés au Québec ». C'est elle qui « fournit l'encadrement destiné à assurer la préservation de l'intégrité des sols et de l'eau souterraine » (MDDEP 1999) notamment en identifiant des critères génériques pour les sols. Ces critères sont utilisés « comme objectif de décontamination [...] pour un usage donné » (MDDEP 1999). Ainsi, « tous les sols contaminés au-dessus du critère générique lié à l'usage doivent être excavés [...] ou faire l'objet d'un traitement jusqu'à ce que la concentration [...] soit inférieure à la valeur du critère générique » (MDDEP 1999). Les critères génériques pour les sols applicables au PCDD/F sont applicables à la sommation des PCDD/F en équivalent toxique en fonction de l'échelle de l'OTAN de 1988 (MDDEP 1999). Dans le cas d'un usage résidentiel, la concentration maximale permise en parties par milliers de milliards (ppt) est de 15. Pour un usage industriel, le critère des de 750 (MDDEP 1999).

Lors du traitement résultats des blancs analysés, une évaluation de l'impact de la contamination externe sur l'interprétation des résultats des échantillons prélevés doit être réalisée. Cette évaluation vise à s'assurer que l'addition ou la soustraction du résultat sur un blanc au résultat d'un échantillon prélevé aux fins d'évaluation de la qualité, n'engendre pas de modification dans la plage de contamination en fonction des critères génériques du MDDEP. Si la contamination externe est telle qu'elle peut avoir engendré un changement de plage de contamination, l'interprétation des résultats en fonction du critère applicable n'est pas valide. Si plusieurs blancs ont été prélevés, les résultats peuvent être comparés entre eux afin de déterminer la source de contamination (transport, prélèvement) et prendre des mesures afin de limiter l'impact de cette source de contamination. Si la contamination externe n'engendre aucune modification dans l'interprétation des résultats, les résultats peuvent être jugés valides et être comparés aux critères applicables.

Un seuil d'alerte peut donc être défini comme la plus petite différence entre la concentration d'un échantillon au critère générique applicable. Si la concentration en contaminant d'un blanc est supérieure à cette différence, les résultats de l'échantillon ne sont pas valides aux fins d'analyse environnementale en fonction du critère.

3.3.2 Duplicata

Dans le cas des échantillons prélevés en duplicata, un écart acceptable entre les deux échantillons doit être déterminé. Puisqu'aucune étude statistique n'a été trouvée dans la littérature sur la variation engendrée par le processus de prélèvement sur un résultat analytique final, les seules données disponibles sont celles issues des essais de performances des laboratoires accrédités auprès du MDDEP. Dans ce cas, l'intervalle de confiance aux fins du contrôle de la qualité est proposé dans le guide de procédures d'assurance et contrôle de la qualité pour les travaux analytiques contractuels en chimie (MEF 1995). Celui-ci est situé à 30%, après quoi « le résultat est considéré un échec ». Bien qu'un écart jugé acceptable existe dans les *critères de variations relatifs* (CEAEQ 2008c), celui-ci ne s'applique pas à

une concentration sous le critère générique « B » du MDDEP, soit 16 ppt; puisque l'intervalle de concentration pour laquelle un écart est donné est entre 100 et 1500 ppt (CEAEQ 2008c).

Un seuil d'alerte situé à un PDR de 30% est donc défini. Un PDR supérieur à ce seuil signifie que la méthode de prélèvement ou d'homogénéisation est défectueuse et que le processus d'assurance qualité est non valide. Il est donc recommandé de procéder à nouveau au prélèvement de l'échantillon ou de considérer la concentration plus élevée uniquement aux fins d'interprétation.

Les seuils d'alerte identifiés deviennent l'écart à respecter pour les échantillons de contrôle. Si les résultats d'analyses de l'ensemble des échantillons de contrôle se situent sous ces seuils, les résultats de la campagne d'échantillonnage peuvent être jugés comme valides. La figure 3 présente l'arbre de détermination de la validité d'une interprétation en fonction des résultats des échantillons de contrôle, des résultats des échantillons aux fins d'analyse environnementale et du critère générique applicable.

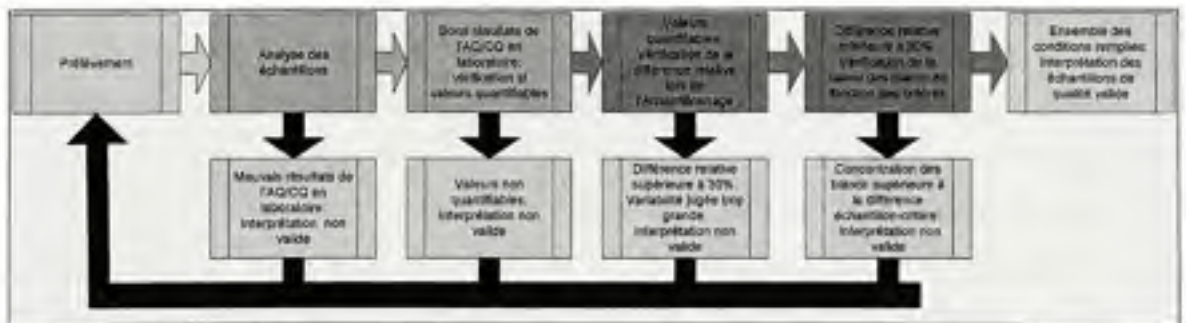


Figure 3 Arbre de détermination de la validité des résultats analytiques.

C'est sur ce système de détermination de la validité des données qu'a été réalisé un outil d'aide au contrôle de la qualité et afin d'assurer une meilleure sélection des duplicatas.

CHAPITRE 4

CRÉATION D'UN OUTIL DE CONTRÔLE DE LA QUALITÉ

Tel que mentionné dans l'introduction, le processus de contrôle de la qualité élaboré doit répondre à différents objectifs. Les principaux sont la normalisation de l'interprétation des résultats sur les échantillons de contrôle ainsi que l'harmonisation du processus de contrôle et de la présentation des résultats dans le rapport de fin de travaux. De plus, un autre objectif majeur est la maximisation de la validité des données de contrôle en fonction des coûts associés au programme analytique. Afin de répondre à ses différents objectifs, un outil informatique a été créé. Le présent chapitre présente l'outil créé dans le cadre de ce projet de recherche.

4.1 Opérationnalisation

Un outil électronique a été élaboré afin d'automatiser le processus de contrôle de la qualité et la sélection des analyses en duplicata. L'outil en format Microsoft Excel[®] reprend les seuils énumérés à la section 3 et permet des inférences afin de déduire des conclusions à partir des résultats d'analyse sur les échantillons et les échantillons de contrôle. Le rôle de l'outil se situe à trois niveaux : premièrement, il sélectionne les analyses sur les duplicata en fonction des résultats des blancs et de la concentration mesurée sur l'échantillon d'origine. Deuxièmement, il effectue le calcul du PDR lors de la réception des résultats d'analyse sur les duplicatas. Finalement, il fait l'interprétation des résultats sur les échantillons de contrôle et produit un rapport du contrôle de la qualité sur une page afin d'harmoniser la présentation des résultats pour l'ensemble des firmes utilisant l'outil.

4.1.1 Sélection des analyses en duplicata

La sélection des échantillons devant faire l'objet d'une analyse en duplicata est réalisée lors de l'entrée des résultats analytiques. Afin d'aider la localisation de l'information pertinente

sur le certificat d'analyse chimique, des certificats d'analyse annotés sont disponibles (voir les certificats annotés à l'annexe 1 afin de localiser l'information pertinente).

Ce choix de gestion implique le prélèvement en duplicata de l'ensemble des échantillons et la conservation des duplicata jusqu'à la sélection de ceux devant être analysés. Dans le but du respect de l'objectif de maximiser la validité des données de contrôle en fonction des coûts d'analyse, seuls les échantillons dont la concentration en PCDD/F est suffisante afin de garantir l'interprétation du PDR sont sélectionnés aux fins d'analyse en duplicata. Avant la sélection d'un duplicata aux fins de contrôle, l'échantillon d'origine doit présenter une concentration respectant les critères suivants :

- Les concentrations mesurées sur les blancs n'engendrent aucune modification de l'interprétation des données;
- La concentration mesurée de l'échantillon d'origine se situe dans la zone quantifiable de la méthode;
- La concentration mesurée de l'échantillon d'origine est supérieure à la variation des résultats provenant de l'homogénéisation de l'échantillon, de la variation des résultats analytique et de l'effet de matrice évaluée jusqu'à 5 x la LDM;
- Les deux dernières conditions doivent s'appliquer à au moins six congénères (35%) aux fins du calcul du PDR moyen⁴.

⁴ La valeur de 35% a été convenue arbitrairement afin d'avoir un nombre de données minimum sur lequel calculer la moyenne lors de discussion avec un représentant du MDDEP.

4.1.2 Calcul du PDR

Au moment de la réception des résultats d'analyses du duplicata, ceux-ci doivent être entrés dans la colonne associée à l'échantillon d'origine, tout comme les valeurs de la LDM associée à chacun des congénères. Le PDR est calculé conformément à l'équation présentée à la page 33 si le résultat analytique du duplicata est quantifiable. Dans le cas où le résultat d'analyse du duplicata s'avère à ne pas être quantifiable, une justification doit être faite par le laboratoire ou une reprise de l'analyse doit être effectuée. Si celle-ci s'avérait être toujours non quantifiable, le résultat de l'échantillon peut être jugé comme non valide. Un nouveau prélèvement peut être réalisé ou la concentration la plus contraignante doit être utilisée lors de l'interprétation des données.

Si les deux résultats d'analyse sont quantifiables, le PDR est calculé. Celui-ci doit être inférieur à 30% afin que l'écart entre les paires d'échantillons soit jugé comme acceptable.

Dans de rares cas, des différences peuvent subsister puisqu'un écart supérieur à ce critère est aussi un indicateur des conditions environnementales inhérentes au site. Il est effectivement possible d'observer des différences relatives élevées dans des sols hétérogènes comportant une contamination à faible dispersion. Si un PDR supérieur à 30% est constant, celui-ci pourrait être expliqué par le fait que le sol en place est hétérogène ou comporte différents matériaux granulaires ne pouvant être triés sans le recours à de l'équipement spécialisé et non disponible au moment de la réalisation des travaux. Ceci peut être lié au fait que les PCDD/F sont peu mobiles et s'adsorbent à la matière organique (Bulle 2007). De fortes concentrations ciblées peuvent donc être rencontrées. Les différences entre les paires d'échantillons, dans des cas, peuvent être jugées comme représentatives des caractéristiques du point d'échantillonnage. Il faut alors tenir compte de la grande variabilité des résultats au moment de l'interprétation des résultats. Dans ces cas, l'approbation des résultats d'analyses chimiques doit être demandée au responsable du projet qui devra vérifier l'impact que pourraient engendrer des résultats à haut niveau d'incertitude.

4.1.3 Interprétation des résultats et rapport

Lorsque l'ensemble des résultats a été entré correctement, les résultats du calcul des PDR sont rapportés sur une feuille sommaire présentant les informations sur le projet. Les différentes analyses effectuées sur les échantillons de contrôle sont présentées ainsi que l'interprétation de la validité de l'échantillonnage. En sélectionnant « imprimer », un rapport est produit sur une page uniforme rapportant les résultats du contrôle de la qualité ainsi que les informations relatives au projet identifiant, entre autres, le nom de la compagnie ayant supervisé les travaux, l'identification des échantillons et les résultats de l'interprétation des données de contrôle.

4.2 Fonctionnement de l'outil

La section suivante présente les principales étapes d'utilisation de l'outil provenant du guide accompagnant l'outil élaboré (Carle, 2009). L'utilisation de cet outil informatique comporte quatre étapes principales, dont trois nécessite l'intervention de l'utilisateur afin à la fois de soumettre les données à analyser et les valider.

4.2.1 Entrées de données

La première étape de l'utilisation de l'outil est l'entrée de données. Cette étape débute lors de l'ouverture de l'outil avec l'apparition du champ de saisi présenté à la figure 4.

Démarrage du Projet

Numéro de projet: Date:

Projet:

Identification de votre firme:

Dans quel laboratoire ont été réalisés les analyses chimiques?

CEAEO - MDEP Laboratoire AGAT Maxxam Analytique

Figure 4 Champ de saisie lors de l'ouverture de l'outil informatique.

Cette fenêtre permet d'inscrire les informations nécessaires afin de permettre à Hydro-Québec d'identifier le projet en cause et la firme effectuant le prélèvement d'échantillons. De plus, le laboratoire retenu aux fins de dosage en PCDD/F doit être identifié. Le choix du laboratoire permet d'obtenir un champ d'entrée de données utilisant les mêmes unités et le même format de présentation que le certificat émis (voir les certificats annotés à l'annexe I). Il y a effectivement des différences entre les certificats émis provenant des différents laboratoires. Par exemple, certains présentent la LQM et d'autres la LDM. Ce qui modifie les calculs à effectuer afin d'assurer la validité des données. De plus, en sélectionnant le laboratoire effectuant les analyses chimiques « le format d'entrée de données ainsi que les titres des colonnes seront modifiés afin de correspondre aux informations présentées sur le certificat émis par le laboratoire » (Carle, 2009).

Après l'entrée des informations sur le projet et la sélection du laboratoire, l'utilisateur est dirigé sur la page de saisie de données où il doit entrer les résultats reçus du laboratoire tel que présenté sur les rapports de laboratoire annotés présentés à l'annexe I. Une colonne apparaît pour l'entrée des résultats ainsi qu'une colonne pour la LDM ou la LQM, selon le laboratoire. La figure 5 présente un aperçu de la feuille d'entrée de données pour le laboratoire Maxxam Analytique.

1 Feuille de saisie des résultats provenant de Maxxam Analytique									
2									
3 Effacer les données									
4									
5 Paramètres	6 Nom des échantillons	7 LDE	8 LDE	9 LDE	10 LDE	11 LDE	12 LDE	13 LDE	14 LDE
15 0.2.1.8-Tera CDF	▼ ENTREZ LES RÉSULTATS ▼								
16 0.2.1.7.8-Hera CDF									
17 0.2.1.4.7.8-Hera CDF									
18 0.2.1.3.7.8-Hera CDF									
19 0.2.1.7.8.9-Hera CDF									
20 0.2.1.4.5.7.8-Hera CDF									
21 Chlorocobaltite-poudre									
22 Dichlorodibromite-poudre (D)									
23 Pentachlorobromite-poudre (D)									
24 Hexachlorobromite-poudre (D)									
25 Heptachlorobromite-poudre (D)									
26 Chlorocobaltite-poudre (D)									
27 Chlorocobaltite-poudre (D)		N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
28 0.2.1.7.8-Hera CDF									
29 0.2.1.7.8-Hera CDF									
30 0.2.1.7.8-Hera CDF									
31 0.2.1.7.8-Hera CDF									
32 0.2.1.7.8-Hera CDF									
33 0.2.1.7.8-Hera CDF									
34 Chlorocobaltite-poudre									
35 Chlorocobaltite-poudre (D)	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	

Figure 5 Feuille d'entrée de données pour le laboratoire Maxxam Analytique.

Les résultats par congénères ainsi colligés sont rapportés sur une feuille effectuant les différents calculs afin de déterminer si les échantillons se qualifient pour une analyse en duplicata. La conclusion de ces tests apparaîtra à la ligne du bas du tableau, à savoir si le duplicata de l'échantillon analysé peut faire l'objet à son tour d'une analyse. La page d'entrée de données comporte vingt colonnes. La dernière ligne présente le résultat de la première étape du traitement des résultats, c'est-à-dire la sélection du duplicata.

4.2.2 Traitement des résultats

Le traitement des résultats est effectué à deux étapes distinctes. Premièrement, lors de la sélection des échantillons se qualifiant pour une analyse en duplicata. Tel que mentionné précédemment, les résultats de l'échantillon d'origine sont reportés sur une feuille de test logique afin de déterminer s'il le résultat d'un duplicata leur étant lié permet une interprétation de la différence relative. Pour ce faire, différents tests logiques sont effectués afin de s'assurer que les résultats des analyses en duplicata de l'échantillon d'origine seront interprétables aux fins de contrôle de la qualité.

Les résultats entrés à l'étape précédente ainsi que LQM ou la LDM sont comparés dans le but de déterminer que ceux-ci se situent dans l'intervalle nécessaire à un taux d'analyse interprétable de 100%. Ainsi, le résultat est comparé à la LQM afin de s'assurer que le résultat est quantifiable. Ensuite, le critère de variation relatif est soustrait au résultat (30%), de même que le résultat d'analyse du blanc de terrain afin de s'assurer que le résultat de l'analyse en duplicata peut être interprété et ce même dans le cas d'une non-détection. De plus, l'outil vérifie qu'un minimum de 6 résultats satisfait ces critères, soit plus de 25% des résultats. La figure 6 présente la page de calcul associée aux tests statistiques.

Échantillon		Unité							
	Catégorie	Résultats pg	LDE	LQM	Statut	CONF	Résultat Vale	Comp. in	
1	2,2,7,8-Tetra CDD	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
2	1,2,3,7,8-Penta CDD	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
3	1,2,3,4,7,8-Hexa CDD	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
4	1,2,3,6,7,8-Hexa CDD	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
5	1,2,3,7,8,9-Hexa CDD	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
6	1,2,3,4,6,7,8-Hexa CDD	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
7	Dioxinodibenzop-dioxine	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
8	Tétrachlorodibenzo-p-dioxines tot	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
9	Pentachlorodibenzo-p-dioxines tot	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
10	Hexachlorodibenzo-p-dioxines tot	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
11	Heptachlorodibenzo-p-dioxines tot	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
12	2,2,7,8-Tetra CDF	2	1	3,000	ND	PAS BCN	FAUX	0	
13	1,2,3,7,8-Penta CDF	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
14	2,2,4,7,8-Penta CDF			#VALUE!			VRAI		
15	1,2,3,4,7,8-Hexa CDF	15	15	29,000	MD	PAS BCN	FAUX	0	
16	1,2,3,6,7,8-Hexa CDF	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
17	2,2,4,6,7,8-Hexa CDF	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
18	1,2,3,7,8,9-Hexa CDF	15	5	18,000	MD	PAS BCN	FAUX	0	
19	1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF	15	3	9,000	Q	PAS BCN	FAUX	0	
20	1,2,3,4,7,8,9-Hepta CDF	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
21	Dioxinodibenzofuranne	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
22	Tétrachlorodibenzofurannes tot	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
23	Pentachlorodibenzofurannes tot	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
24	Hexachlorodibenzofurannes tot	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
25	Heptachlorodibenzofurannes tot	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
26	Heptachlorodibenzofurannes tot	15	1	3,000	Q	BCN	FAUX	1	
Se qualifie pour une analyse en duplicata?							OUI	Nbr valeurs	24
								Variables	83%

Figure 6 Page de calcul associée aux tests statistiques.

Le résultat final de ce test permet est de savoir si la concentration mesurée à l'intérieur de l'échantillon assure une interprétation fiable avec les résultats analytiques sur son duplicata. Si les tests effectués assurent la valeur statistique des résultats à venir, l'analyse en duplicata sera approuvée. Les résultats doivent être sauvegardés jusqu'à l'obtention du certificat d'analyse du duplicata aux fins du calcul du PDR.

4.2.3 Calcul du pourcentage de différence relative et impression des résultats

Au moment de la réception des résultats d'analyses du duplicata, ceux-ci peuvent être entrés dans la page de saisie de données du duplicata (onglet PDR dans l'outil). Les résultats de l'échantillon d'origine préalablement entrés ont été rapportés sur cette page au moment de leur entrée à l'étape précédente. Il s'agit alors d'entrer les résultats du duplicata dans la colonne « DUP » en commençant par le nom de l'échantillon en duplicata dans la colonne adjacente aux résultats de son échantillon d'origine. La figure 7 présente un aperçu de la page de calcul du PDR.

Paramètres	Nom des échantillons	test 1	DUP	LDE	PDR	DUP	LDE	PDR	DUP	LDE	PDR
			test 1	test 1	test 1	test 1	test 1	test 1	test 1	test 1	test 1
2,2,7,8-Tetra CDD	▼ ENTREZ LES RÉSULTATS ▼										
2,2,3,7,8-Penta CDD											
1,2,3,4,7,8-Hexa CDD											
1,2,3,6,7,8-Hexa CDD											
1,2,3,7,8,9-Hexa CDD											
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDD											
Chlorodibenzop-dioxine											
Tétrachlorodibenzo-p-dioxines totales											
Pentachlorodibenzo-p-dioxines totales											
Hexachlorodibenzo-p-dioxines totales											
Heptachlorodibenzo-p-dioxines totales											
Chlorodibenzo-p-dioxines totales											
2,2,7,8-Tetra CDF											
1,2,3,7,8-Penta CDF											
2,3,4,7,8-Penta CDF											
1,2,3,4,7,8-Hexa CDF											
1,2,3,6,7,8-Hexa CDF											
2,3,4,6,7,8-Hexa CDF											
1,2,3,7,8,9-Hexa CDF											
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF											
1,2,2,4,7,8,9-Hepta CDF											
Chlorodibenzofuranne											
Tétrachlorodibenzofurannes totales											
Pentachlorodibenzofurannes totales											
Hexachlorodibenzofurannes totales											
Heptachlorodibenzofurannes totales											
Chlorodibenzofurannes totales											

Figure 7 Page de calcul du pourcentage de différence relative.

Une fois les concentrations mesurées par congénère, les limites de détection ou de quantification doivent à leur tour être entrées. Un dernier test logique sera effectué afin de s'assurer que le résultat est quantifiable avant le calcul du PDR. Il est important de noter que l'ensemble des lignes présentant un total par nombre d'atomes de chlore sur le certificat d'analyse a été reporté afin de faciliter l'entrée de données, mais n'est pas considéré dans le

Comme le présente la figure 7, les analyses effectuées en duplicata sont présentées en indiquant le nom de l'échantillon et celui de son duplicata. De plus, une phrase mise à jour automatiquement présente le résultat du contrôle de la qualité, facilitant la lecture pour le responsable de projet. Les résultats dans le tableau sont aussi colorés afin de faciliter leur compréhension au premier coup d'œil. Une seule case peut être modifiée : la case PDR. La modification de cette dernière engendre la modification de l'interprétation des données.

4.3 Essai de l'outil

La section suivante présente un essai réalisé afin de valider l'outil informatique développé dans le cadre de ce projet de recherche.

4.3.1 Contexte

Dans le cadre d'une caractérisation réalisée par le prélèvement d'échantillon à l'intérieur de tranchées exploratoires et impliquant des analyses en PCDD/F, des mesures d'assurance et de contrôle de la qualité ont été prises afin de garantir la validité des résultats. Une campagne d'échantillonnage a été effectuée. Lors de celle-ci, des tranchées ont été réalisées dans différents types de sol. Le sol échantillonné comportait du sable, des pierres concassées, de la terre végétale, de l'argile et du silt aux différents endroits sondés. Trois des tranchées réalisées avaient une profondeur de 1,5 mètre et deux de 1 mètre. Par la suite, une nouvelle tranchée a été réalisée et les tranchées réalisées préalablement ont fait l'objet d'un nouveau prélèvement dans les horizons sous-jacents (1,5 à 3,4 mètres).

Les échantillons ont été prélevés à l'intérieur des six tranchées réalisées et sont associés à des profondeurs spécifiques. Celles-ci sont présentées au tableau 2 :

Tableau 3 Profondeur des échantillons prélevés

TE 1 à 6	1	0 à 0,1 mètre
	2	0,1 à 0,3 mètre
	3	0,3 à 0,6 mètre
	4	0,6 à 0,8 mètre
	5	0,8 à 1,1 mètre
	6	1,1 à 1,2 mètre
TE 1 et 5	7	1,2 à 1,5 mètre
	8	Fond d'une des tranchées à 1,5 mètre
TE 3 à 5	9	1,5 à 2,2 mètres
	10	2,2 à 2,7 mètres
	11	2,7 à 3,4 mètres

Le préfixe «TE» indique que l'échantillon provient d'une tranchée. Il est suivi d'un chiffre identifiant sa tranchée composée d'origine. Ce chiffre est également suivi d'un suffixe numérique qui croît avec la profondeur au sein de la tranchée composée et qui associe l'échantillon à un horizon de sol particulier. Le préfixe « TD », indique que l'échantillon est un duplicata de l'échantillon initial (Exemple : TD1-1 est un duplicata de l'échantillon TE1-1).

Dans le cadre du programme analytique proposé, un nombre total de 49 analyses en PCDD/F a été approuvé. Le tableau 3 présente les analyses effectuées sur les différents échantillons, ainsi sur les duplicata. Un blanc de transport et un blanc de terrain ont aussi fait l'objet d'analyse en PCDD/F.

Tableau 4 Analyses en dioxines et furanes effectuées

		ANALYSES EN PCDD/F EFFECTUÉES													
		TE1		TE2		TE3		TE4		TE5		TE6		TE10	
horizon		O	D	O	D	O	D	O	D	O	D	O	D	O	D
1		X	X	X		X		X		X		X		X	
2		X	X			X		X		X		X		X	
3		X				X		X		X		X		X	
4		X		X		X				X	X				
5		X				X		X		X					
6		X	X			X				X					
7		X				X				X					
8		X				X				X					
9						X		X	X	X					
10										X	X				
11								X							

Le tableau 3 présente les échantillons d'origine (colonne « O ») ayant été prélevés et analysés en PCDD/F. Au total, 41 analyses en PCDD/F ont été réalisées sur ces échantillons. Aux fins de contrôle de la qualité, six analyses ont été effectuées en duplicata (Colonne « D »). De plus, un blanc de transport et de terrain ont été analysés pour le paramètre des PCDD/F.

4.3.2 Résultats de l'essai

L'essai réalisé à l'aide de l'outil a permis de conclure, aux différents stades de la caractérisation, que :

- Lors de la sélection des analyses en duplicata, tous les résultats analytiques permettaient d'assurer que les résultats d'un duplicata pourraient être interprétés à l'exception de l'échantillon TE10-3;
- Six échantillons ont été sélectionnés aux fins d'analyse en PCDD/F. Les résultats des échantillons de contrôle ont révélé que seulement une des six analyses en duplicata présentait un PDR acceptable, soit un écart de moins de 30% entre l'échantillon d'origine et son duplicata. Les pairs d'échantillons (origine / duplicata) ont présenté un écart moyen de 60% pour un PDR variant de 21% à 110%;
- Tous les duplicata analysés ont présenté des résultats qui ont pu être interprétés.

Dans le présent essai, une analyse en duplicata aurait pu être effectuée sans que les résultats ne puissent être interprétés. Toutes les analyses effectuées en duplicata ont permis une interprétation fiable impliquant des résultats à l'intérieur de la zone pratique de la méthode.

CHAPITRE 5

DISCUSSION

La section suivante présente la discussion entourant les résultats obtenus lors de l'essai réalisé ainsi que l'interprétation de ceux-ci. De plus, les avantages et les limites de l'utilisation de l'outil de contrôle de la qualité sont présentés. Des recommandations sont aussi formulées dans le but d'orienter les modifications futures pour éliminer les limites rencontrées.

5.1 Validité des résultats

La validité des résultats est assurée à trois niveaux lors d'un contrôle de la qualité effectué avec l'utilisation de l'outil : au moment de la sélection des échantillons à analyser en duplicata, au moment de valider les résultats du duplicata et lors du calcul du PDR.

5.1.1 Sélection des échantillons

L'outil de contrôle de la qualité s'assure que les résultats interprétés sont dans la zone quantifiable de la méthode analytique. Ce qui engendre une augmentation de la validité de l'interprétation des résultats des échantillons de contrôle par rapport avec une comparaison des résultats sans égard à leur fiabilité. L'utilisation de l'outil a permis de noter qu'une première règle s'assure que l'échantillon d'origine a un minimum de 6 congénères quantifiables. Une deuxième règle s'assure que les résultats du duplicata puissent être interprétés, même si ces derniers présentent des résultats sous la LDM pour l'ensemble des congénères. Pour ce faire, l'outil calcul la LQM de chacun des congénères en fonction de la LDM donnée. L'outil prend ensuite le résultat pour le congénère et lui soustrait la valeur de la concentration la plus élevée entre le blanc de transport et le blanc de terrain. À ce résultat est ensuite retranché 30%, soit la valeur du critère de variation relatif prévue dans le cadre de l'accréditation. Finalement, si ce résultat est plus grand que cinq fois la LDM, l'outil

confirme que le résultat du duplicata est interprétable à 100%. L'outil confirme pour chacun des congénères que celui-ci parfait ce calcul en qualifiant le résultat pour ce congénère de « Bon » ou « Pas bon ». Finalement, pour chacun des échantillons, le compte des « bons » congénères est effectué. S'il y en a plus de six, l'analyse du duplicata peut être effectuée.

Dans le cadre de l'essai, tous les échantillons analysés ont satisfait les exigences afin d'être analysés en duplicata à l'exception du TE10-3. Cette situation peut être expliquée par la concentration présente dans le sol et par des sols assez homogènes. Cependant, la situation n'est pas toujours ainsi. Effectivement, une discussion avec un représentant d'Hydro-Québec a confirmé cette observation⁶. Dans les cas de faible détection, le recours à la sélection d'un échantillon à l'aide de l'outil peut s'avérer plus bénéfique que dans des sols présentant une forte teneur.

Dans le cadre de cet essai, les six échantillons sélectionnés aux fins d'analyse en duplicata ont montré des résultats quantifiables pour le calcul du PDR à la suite de la validation du résultat d'analyse sur le duplicata.

5.1.2 Validation des résultats du duplicata

Une fois les résultats du dosage effectué sur le duplicata entrés dans l'outil, ce dernier s'assure qu'ils sont quantifiables. Il vérifie alors que chacune des concentrations de congénères est supérieure à la LQM. Dans les cas où un congénère est non détecté ou non quantifié, l'outil rejette le résultat pour le calcul du PDR. Le calcul du PDR est ensuite effectué.

⁶ Une compilation des statistiques par Hydro-Québec montre qu'il peut généralement être établi qu'un échantillon peut faire l'objet d'analyse en duplicata en fonction d'une contamination au-delà de 15 ppt ou du critère générique « B » du MDDEP.

L'essai effectué a mis en évidence la pertinence d'effectuer cette vérification. Lors de la réalisation de l'essai, six analyses en duplicata ont été réalisées. 102 résultats ont été reçus aux fins de calcul du PDR (six échantillons, dix-sept congénères chacun). Sur ces 102 résultats, 38% se sont avérés non quantifiables dont 29% se situant sous la limite de détection rapportée; alors que 62% se sont avérés être quantifiables. Ce sont donc près de 4 résultats reçus sur 10 qui se situent à l'extérieur de la zone pratique de la méthode et à faible probabilité d'erreur. Il est important de ne pas en tenir compte puisqu'ils ne peuvent être valides aux fins de calcul. Le calcul du PDR s'effectue après le rejet de ces résultats.

5.1.3 Calcul du PDR

Dans le cadre de cet essai, le PDR a été calculé pour les six échantillons analysés en duplicata. Celui-ci s'appuie donc uniquement sur des résultats dans la zone de quantification de la méthode, ce qui a pour effet de diminuer l'incertitude quant aux PRD calculés. Au niveau de la représentativité des PDR, ceux-ci semblent plus représentatifs des différences de concentrations qu'en omettant les étapes proposées par l'outil. Outre le fait que les résultats pourraient ne pas être comparés si les analyses en duplicata étaient sélectionnées préalablement⁷, les écarts mesurés représentent davantage ceux exprimés par les concentrations totales.

Lors de la réalisation de l'essai, les PDR ont été calculés à la fois à l'aide de l'outil en omettant les résultats sous la LQM, mais aussi sans considération de validité des résultats comparés. L'analyse statistique vient appuyer le recours à l'outil. Le tableau 4 présente les PDR calculés avec l'outil, les PDR calculés sans le rejet des données non quantifiable et le pourcentage de différence relative global pour l'échantillon en équivalence toxique totale

⁷ Tel que mentionné dans l'introduction, cette situation est l'évènement déclencheur de ce projet de recherche.

(PDRG). Les valeurs entre les parenthèses représentent l'écart entre les PDR calculés et le PDRG.

Tableau 5 PDR calculés selon la méthode utilisée

	MÉTHODE DE CALCUL DU PDR UTILISÉE		
	Avec l'outil	Sans l'outil	Global (ETT)
PDR mesuré entre :			
TE1-1 et TD1-1	63 (11)	101 (49)	52
TE1-2 et TD1-2	87 (23)	92 (28)	64
TE1-6 et TD1-6	36 (2)	38 (4)	34
TE5-4 et TD5-4	47 (1)	61 (15)	46
TE4-9 et TD4-9	15 (6)	21 (0)	21
TE5-10 et TD5-10	110 (2)	77 (31)	108

En analysant les données présentées dans le tableau 4, il est possible de constater que les PDR calculés à l'aide de l'outil sont plus représentatifs du PDRG entre les deux échantillons puisque les valeurs entre parenthèses sont plus petites. Effectivement, la moyenne des écarts entre les PDR et les PDRG lors de l'utilisation de l'outil est de 6% avec le recours à l'outil comparativement à 22% sans l'utilisation de l'outil. De plus, l'étendue des écarts entre le PDR calculé avec l'outil est nettement réduite. L'étendue des écarts avec l'outil est effectivement de 23 points de pourcentage comparativement à 49 sans le rejet des résultats sous la LQM. Un autre avantage de l'outil est que la comparaison entre les PDR et les PDRG est facilitée par une meilleure corrélation, ce qui favorise l'interprétation des PDR en regard au critère générique du MDDEP applicable, lui aussi exprimé en équivalence toxique totale. Le calcul des coefficients de corrélation montre un coefficient de 61% entre le PDR et le PDRG en ne rejetant pas les résultats non quantifiables alors que la corrélation entre le PDR et le PDRG lorsque calculé avec l'outil est de 97%.

L'essai du processus de contrôle de la qualité à l'aide de l'outil a donc permis de faire ressortir plusieurs avantages, mais aussi quelques limites d'utilisation.

5.2 Avantages et limites

L'utilisation d'un outil informatique comporte toujours certains avantages et certaines limites. L'outil de contrôle de la qualité créé dans le cadre de cette étude n'y échappe pas. Puisque celui-ci a été élaboré dans le but de l'atteinte d'objectifs, il peut être intéressant d'analyser ses avantages et ses limites en comparaison avec ceux-ci. Les trois objectifs principaux étaient de maximiser la validité des données de contrôle en fonction des coûts, l'harmonisation du processus de contrôle et de la présentation des résultats dans le rapport de fin de travaux.

5.2.1 Coûts

Au niveau des coûts, l'outil peut représenter un avantage comme un inconvénient. Les contrôles de la qualité actuellement réalisés dans les évaluations environnementales réalisées vont de la simple interprétation qualitative par des termes vagues (semblables, même plage de contamination, etc) jusqu'à l'étude statistique complète des données de contrôle. De plus, les différentes firmes œuvrant dans le domaine de l'environnement ont chacune leur propre processus de contrôle de la qualité. L'utilisation d'un nouveau modèle peut donc à la fois être contraignante pour les firmes qui en utilisent déjà un, mais peut aussi permettre une économie de plusieurs mois de recherche et de mise au point pour les autres. Les coûts peuvent donc varier positivement comme négativement.

C'est du côté des analyses chimiques que les économies peuvent être intéressantes. Étant donné le fait que le contaminant recherché en concentration de l'ordre des ultratrace, la sélection des échantillons à analyser en duplicata en fonction des signes organoleptiques (odeur et couleur) est plus qu'incertaine. Puisque le délai de conservation est long (90 jours),

rien n'empêche d'attendre la réception des résultats sur les échantillons d'origines avant de faire analyser le duplicata. Puisque l'outil approuve aux fins d'analyse en duplicata seulement les échantillons pour lesquels les résultats du duplicata pourront être interprétés, il est impossible d'obtenir résultats invalides aux fins de contrôle. De plus, l'outil n'a que des effets bénéfiques quant à la validité des résultats du contrôle de la qualité.

5.2.2 Validité

L'analyse des résultats de contrôle de la qualité obtenus avec l'outil créé tend à démontrer une augmentation significative de la validité des données. Non seulement les calculs excluent-ils maintenant les données non quantifiables, mais ils augmentent la représentativité du PDR calculé lorsque comparé avec le PDRG. Avec l'utilisation de l'outil, non seulement les PDR mesurés sont valides puisque toujours quantifiable, mais ils facilitent leur interprétation dans un contexte de gestion de contamination puisque le calcul du PDR avec l'outil augmente la corrélation entre les écarts mesurés par congénère et le PDRG de l'échantillon en unité similaire aux critères génériques du MDDEP. L'utilisation de l'outil n'est donc que bénéfique au niveau de la validité des données puisqu'il prend en considération l'ensemble des seuils d'alertes lors du traitement des données.

5.2.3 Harmonisation

Le recours à un outil tel que celui conçu dans le cadre de ce processus de contrôle de la qualité permet l'harmonisation du processus de sélection des duplicata, des méthodes de calcul et d'interprétation des résultats. De plus, puisque l'outil fait ses calculs à partir d'équations relatives, aucune manipulation n'est effectuée par le consultant. De ce fait, il offre la possibilité d'utiliser les données provenant des différentes firmes afin de compiler des statistiques permettant de revoir certains paramètres. L'utilisation d'un rapport unique sur une page et joint à l'ensemble des rapports de fin de travaux des consultants permet aussi la

validation du processus de contrôle de la qualité en un seul coup d'œil de la part du gestionnaire de projet.

5.3 Limites et recommandations

L'application du processus de contrôle de la qualité par la mise en application de l'outil créé a permis de faire ressortir une limite importante quant à la flexibilité de l'outil. Bien que l'outil permette d'encadrer le processus de contrôle de la qualité, il souffre de deux facteurs limitatifs principaux. Premièrement, il ne permet pas l'analyse d'échantillon en duplicata ou en triplicata dans deux laboratoires différents afin d'évaluer la reproductibilité des travaux d'échantillonnage. De plus, bien que le CEAEQ présente dans le *protocole pour la validation d'une méthode* en chimie (CEAEQ 2007) une relation linéaire entre l'unité de signal et de l'unité de concentration, le niveau d'incertitude aux limites de la zone pratique de la méthode est exponentiel. L'outil, dans le traitement des données, ne rend pas cette relation.

Afin de parfaire ces limites, deux étapes pourraient être réalisées. Premièrement, une analyse statistique devrait être effectuée sur des résultats d'analyse interlaboratoires afin de déterminer les modalités de mesure et d'expression de la reproductibilité des travaux d'échantillonnage sur un nombre restreint d'échantillons. Deuxièmement, il pourrait être intéressant d'utiliser un critère d'acceptabilité du PDR variable afin d'intégrer la variabilité plus grande des données à l'approche des limites inférieures et supérieures de la zone quantifiable de la méthode. Ce qui pourrait permettre d'obtenir des résultats s'accordant davantage à la réalité de la chimie analytique aujourd'hui.

CONCLUSION

Ce projet de recherche visait à élaborer les lignes directrices de contrôle de la qualité pour les échantillons de sol prélevés et analysés pour le dosage des PCDD/F. Une problématique sur la validité des résultats avait été soulevée par Hydro-Québec lors de récentes études de caractérisation. L'étude documentaire réalisée a permis de synthétiser l'information entourant à la fois les procédures d'assurances et de contrôle de la qualité afin d'encadrer davantage les différentes phases à partir du prélèvement de l'échantillon jusqu'à la réception des résultats analytiques. Des méthodes de contrôle de la qualité par l'analyse d'échantillon de contrôle ont été recensées pour chacune des étapes de réalisation d'une campagne d'échantillonnage afin de s'assurer de l'efficacité des éléments d'assurance de la qualité. Aux fins d'interprétation des résultats d'analyse effectuée sur les échantillons de contrôle, des seuils d'alerte ont été identifiés dans le but d'assurer la validité des résultats de l'étude et limiter les risques d'erreur d'interprétation. L'information colligée a permis l'élaboration des lignes directrices de contrôle de la qualité pour les dioxines et furanes dans les échantillons de sol.

Les lignes directrices élaborées incluent des procédures et des paramètres entourant les activités de prélèvement d'échantillons, de manutention et de conservation des échantillons. Aussi, différents aspects de l'analyse des certificats d'analyse et de l'interprétation de la validité des résultats analytiques ont été présentés. Une méthode uniformisée a finalement été développée dans le but d'uniformiser les calculs, l'interprétation et la présentation des résultats de l'analyse des résultats d'analyses effectuées sur les échantillons de contrôle tel que les blancs et les duplicata. Afin de supporter la mise en application de ces lignes directrices, un outil informatique a été mis au point aidant la firme supervisant les travaux de caractérisation notamment en sélectionnant les échantillons à faire analyser en duplicata et en évaluant la validité des résultats en regard à certains paramètres tels que la limite de détection de la méthode, la limite de quantification de la méthode et la limite de linéarité.

L'outil informatique créé a été mis en application et l'analyse des données a permis de noter l'atteinte des objectifs initiaux. De plus, le recours à l'outil informatique engendre une normalisation de l'interprétation des résultats sur les échantillons de contrôle ainsi que l'harmonisation du processus de contrôle et de la présentation des résultats dans le rapport de fin de travaux. Finalement, il maximise la validité des données de contrôle en fonction des coûts associés au programme analytique puisque l'outil ne recommande les analyses en duplicata uniquement sur les échantillons dont le résultat du duplicata est assuré de pouvoir être interprétés aux fins de contrôle de la qualité.

ANNEXE I

CERTIFICATS D'ANALYSE CHIMIQUE ANNOTÉS

Dans cette annexe est présenté un certificat d'analyse chimique annoté indiquant la localisation de l'information pertinente aux fins de contrôle de la qualité pour chacun des laboratoires québécois offrant le dosage des PCDD/F. Ces certificats ont été fournis par Hydro-Québec. À leur demande, certaines informations ont été masquées.



Certificat d'analyse

9770 ROUTE TRANSCANADIENNE
ST LAURENT QUEBEC
CANADA H4S 1Y9
PH (514) 374-5000
FAX (514) 333-3366
http://www.agatlab.com

NOM DU CLIENT: [REDACTED]
PRELEVE PAR: [REDACTED]

N° BON DE TRAVAIL: [REDACTED]
N° DE PROJET: Hydro-Québec [REDACTED]

A L'ATTENTION DE: [REDACTED]
LIEU DE PRELEVEMENT: [REDACTED]

Dioxines et Furanes (eau, OTAN 1988)

DATE DE RECEPTION: [REDACTED]

DATE DU RAPPORT: [REDACTED]

DESCRIPTION D'ÉCHANTILLON:

DATE D'ÉCHANTILLONNAGE: [REDACTED]

MATRICE: [REDACTED]

LDR: [REDACTED]

Analyse effectuée

C/N

LDR

<0.4

<0.7

<0.4

1.5

1.9

54.0

360

<0.3

<0.7

<0.6

DNQ

<0.2

<0.3

<0.2

4.5

DNQ

14.0

<0.4

<0.7

11.0

86.0

457

<0.3

<0.6

2,3,7,8-Tetra CDD

2,3,7,8-Penta CDD

2,3,4,7,8-Penta CDD

2,3,6,7,8-Penta CDD

2,3,7,8-Hexa CDD

2,3,4,6,7,8-Hexa CDD

2,3,7,8-Tetra CDF

2,3,7,8-Penta CDF

2,3,4,7,8-Penta CDF

2,3,4,7,8-Hexa CDF

2,3,6,7,8-Hexa CDF

2,3,7,8-Hexa CDF

2,3,4,6,7,8-Hexa CDF

2,3,4,7,8-Hexa CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

OCDF CDF

Concentration de chacun des congénères.

Limite de détection pour chacun des congénères

Ce sont ces résultats qui doivent être trois (3) fois plus grand que la LDE afin de se situer dans l'intervalle de résultats quantifiable.

Ce sont ces limites qui, une fois multipliées par trois (3), donneront la LCM.

Chimiste ayant jugé conforme les résultats

[Signature]

Certifié par:

AGAT

Laboratoires

Certificat d'analyse

N° BON DE TRAVAIL: [REDACTED]

N° DE PROJET: [REDACTED]

9770 ROUTE TRANSCANADIENNE
51 LAURENT QUEBEC
CANADA H4S 1V9

PH: (514) 337-1330
FAX: (514) 333-3048
http://www.agatlab.com

NOM DU CLIENT: [REDACTED]

PRELEVE PAR: [REDACTED]

À L'ATTENTION DE: [REDACTED]

LIEU DE PRELEVEMENT: [REDACTED]

Dioxines et Furanes (eau, OTAN 1988)

DATE DE RECEPTION: [REDACTED]

DATE DU RAPPORT: [REDACTED]

DESCRIPTION D'ÉCHANTILLON:

MATRICE:

DATE D'ÉCHANTILLONNAGE:

Unités:

C, N

LOR

Equivalence toxique de chacun des congénères pour l'échantillon. Calculer des données brutes, donc n'est pas la somme des équivalences présentées à la page du haut

Concentration une fois convertie en équivalence toxique (OLD= 0 pour un résultat sous la limite de détection)

Equivalence toxique totale pour l'échantillon

DESCRIPTION	Unités	0,2	2,5
Summation des Hexachlorobenzène-Laureth	ppL	0,2	2,5
Summation des Heptachlorocycloparaffinés	ppL	0,4	4,5
Summation des PCDFs	ppL	21,0	21,0
2,3,7,8-Tetra CDF (TEF 0,1)	TEQ	0	0
1,2,3,7,8-Penta CDD (TEF 0,5)	TEQ	0	0
1,2,3,4,7,8-Hexa CDD (TEF 0,1)	TEQ	0,15	0,15
1,2,3,6,7,8-Hexa CDD (TEF 0,1)	TEQ	0,19	0,19
1,2,3,7,8,9-Hexa CDD (TEF 0,1)	TEQ	0,54	0,54
1,2,3,4,5,7,8-Hepta CDD (TEF 0,01)	TEQ	0,36	0,36
OCB CDD (TEF 0,05)	TEQ	0	0
2,3,7,8-Tetra CDF (TEF 0,1)	TEQ	0	0
1,2,3,7,8-Penta CDF (TEF 0,05)	TEQ	0	0
2,3,4,7,8-Penta CDF (TEF 0,1)	TEQ	0	0
1,2,3,4,7,8-Hexa CDF (TEF 0,1)	TEQ	0	0
1,2,3,6,7,8-Hexa CDF (TEF 0,1)	TEQ	0	0
1,2,3,7,8,9-Hexa CDF (TEF 0,1)	TEQ	0	0
2,3,4,6,7,8-Hexa CDF (TEF 0,1)	TEQ	0,045	0,045
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF (TEF 0,01)	TEQ	0	0
OCB CDF (TEF 0,05)	TEQ	0,014	0,014
Summation des PCDDs et PCDFs (TEF)	%	1,30	1,30
19C-2375-PCDF	%	85	85
19C-12378-PxCDF	%	71	71
19C-23478-HxCDF	%	N/A	N/A
19C-123478-HxCDF	%	N/A	N/A
19C-123678-HxCDF	%	73	73

Certifié par: [Signature]



**CERTIFICAT D'ANALYSE
DIOXINES ET FURANES CHLORÉES**

NUMERO DE LABORATOIRE: [REDACTED]

CLIENT: [REDACTED]

PROJET: [REDACTED]

RESPONSABLE: [REDACTED]

PRÉLEVEUR: [REDACTED]

DATE D'ANALYSE: [REDACTED]

DATE DE RÉCEPTION: [REDACTED]

DATE DE PRÉLEVEMENT: [REDACTED]

ENDROIT DU PRÉLEVEMENT: # Projet [REDACTED]

NATURE DE L'ÉCHANTILLON: [REDACTED]

NUMÉRO DE BOUTEILLE: [REDACTED]

Limite de détection de la méthode

DIOXINES CHLORÉES	CONC. pg/g	ÉQUI. TOX. pg/g	L. D. M. pg/g	GROUPES HOMOLOGUES	NOMBRE DE PICS	CONC. pg/g	L.D.M. pg/g
2378-T4CDD	ND	0	0.1	T4CDD	0	ND	0.1
12378-P5CDD*	0.8	0.4	0.1	P5CDD	1	0.8	0.1
123478-H6CDD*	2.8	0.28	0.1	H6CDD	5	34	0.1
123678-H6CDD*	8.7	0.87	0.1	H7CDD	2	400	0.1
123789-H6CDD*	5.6	0.56	0.1	OCDD	1	3100	0.1
1234678-H7CDD	280	2.8	0.1				
OCDD	3100	3.1	0.1	TOTAL	9	3534.8	

Concentration
mesurée à rapporter
dans la section résultat

Ce rapport ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Concentration une fois convertie en équivalence toxique (0 pour un résultat sous la limite de détection)

CERTIFICAT D'ANALYSE DIOXINES ET FURANES CHLORÉES

Limite de détection pour chacun des congénères

NUMÉRO DE LABORATOIRE: XXXXXXXXXX

FURANES CHLORÉES	CONC. pg/g	EQUI. TOX. pg/g	L. D. M. pg/g	GROUPES HOMOLOGUES	NOMBRE DE PICS	CONC. pg/g	L.D.M. pg/g
2378-TCDF*	ND	0	0.1	T4CDF	0	ND	0.1
12378-P5CDF*	ND	0	0.1	P5CDF	3	4.9	0.1
23478-P5CDF*	ND	0	0.1	H6CDF	7	58	0.1
123478-H6CDF*	2.1	0.21	0.1	H7CDF	3	260	1
123678-H6CDF*	1.2	0.12	0.1	OCDF	1	440	0.1
234678-H6CDF*	1.1	0.11	0.1				
123789-H6CDF*	ND	0	0.1	TOTAL	14	762.9	
1234678-H7CDF	61	0.61	1				
1234789-H7CDF	5.3	0.053	1				
OCDF	440	0.44	0.1				

ANALOGUES MARQUÉS	QTÉ AJ. (pg)	RÉCUP. %	ANALOGUES MARQUÉS	QTÉ AJ. (pg)	RÉCUP. %
13C-2,3,7,8-T4CDD	1250	82	13C-2,3,7,8-T4CDF	1250	87
13C-1,2,3,7,8-P5CDD	1250	78	13C-1,2,3,7,8-P5CDF	1250	82
13C-1,2,3,6,7,8-H6CDD	1250	90	13C-1,2,3,6,7,8-H6CDF	1250	85
13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	1250	92	13C-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	1250	88
13C-OCDD	1250	104			

Ce rapport ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire.

CERTIFICAT D'ANALYSE
DIOXINES ET FURANES CHLORÉES

NUMERO DE LABORATOIRE: XXXXXXXXXX

FACTEURS D'ÉQUIVALENCE DE LA TOXICITÉ :

La toxicité des mélanges de dioxines et furanes dans l'environnement peut être évaluée par l'application d'un système de comparaison, agréé internationalement, que l'on appelle "facteurs d'équivalence de la toxicité". Un facteur d'équivalence de la toxicité est attribué à chaque dioxine et furane selon sa toxicité par rapport à celle de la 2,3,7,8-T4CDD, la dioxine la plus toxique.

La valeur de "1" a été attribuée à ce contaminant (voir tableau ci-bas). On obtient une concentration en équivalent toxique en multipliant la concentration d'un composé par son facteur d'équivalence. Les concentrations totales exprimées sous forme d'équivalent toxique permettent de comparer le potentiel toxique des échantillons entre eux.

Malheureusement les facteurs d'équivalence de la toxicité ne sont pas connus pour les 75 congénères de dioxines et les 135 congénères de furanes. Par contre les 17 facteurs d'équivalence reconnus sont ceux des 17 molécules les plus toxiques et les plus persistantes, c'est-à-dire celles substituées en 2,3,7,8 par des atomes de chlore.

FACTEURS INTERNATIONAUX D'ÉQUIVALENCE TOXIQUE (SOURCE : OTAN 1988)

Dioxine / Furane	Facteur d'équivalence
2,3,7,8-T4CDD	1.0
1,2,3,7,8-P5CDD	0.5
1,2,3,4,7,8-H6CDD	0.1
1,2,3,6,7,8-H6CDD	0.1
1,2,3,7,8,9-H6CDD	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDD	0.01
OCDD	0.001
2,3,7,8-TCDF	0.1
2,3,4,7,8-P5CDF	0.5
1,2,3,7,8-P5CDF	0.05
1,2,3,4,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,6,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,7,8,9-H6CDF	0.1
2,3,4,6,7,8-H6CDF	0.1
1,2,3,4,6,7,8-H7CDF	0.01
1,2,3,4,7,8,9-H7CDF	0.01
OCDF	0.001

Echelle des facteurs d'équivalence toxique utilisée pour le calcul de l'équivalence toxique pour chacun des congénères.

Ce rapport ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire.

CERTIFICAT D'ANALYSE DIOXINES ET FURANES CHLORÉES

NUMERO DE LABORATOIRE: XXXXXXXXXX

CONCENTRATIONS EN ÉQUIVALENT TOXIQUE À LA 2,3,7,8-T4CDD	UNITÉ DE MESURE pg/g
CONCENTRATION EN DIOXINES CONCENTRATION EN FURANES	8.01 1.543
CONCENTRATION TOTALE EN ÉQUIVALENT TOXIQUE	9.553

Équivalence toxique totale pour l'échantillon. Calculer des données brutes, donc n'est pas la somme des équivalences présentées à la page du haut

NOTE : Les résultats sont corrigés pour la récupération.

Les résultats ne se rapportent qu'à l'échantillon soumis à l'analyse.

* Cette valeur représente la quantité maximum possible, car cet isomère peut co-éluer avec d'autres isomères.

L.Q.M. : Limite de quantification de la méthode.

L.D.M. : Limite de détection de la méthode.

ND : Non détecté.

DNQ : Détecté non quantifié (LDM < DNQ < LQM).

NDR : Détecté mais ne satisfait pas le rapport isotopique.

Remarques générales sur l'échantillon. Peut mener à l'élimination de la sélection de l'échantillon dans le cadre du contrôle de la qualité ou peut donner des pistes de modification à la méthode de prélèvement et de de conservation.

Dans le cas des certificats du CEAEQ, aucun résultat n'est rapporté s'il n'est pas dans la zone quantifiable. C'est pour cette raison que les lettres DNQ peuvent apparaître.

Numéro de la méthode utilisée : MA.400 - DF 1.0


Les résultats sont exprimés sur une base sèche.

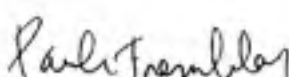
Certificat émis le : XXXXXXXXXX

Méthode utilisée

Nous attestons avoir formellement constaté ces faits.

Chimistes ayant attestés de la justesse des résultats


 François Messier, Ph.D., chimiste
 Module Contaminants Hautement Toxiques


 Paule Tremblay, chimiste
 Module Contaminants Hautement Toxiques

Ce rapport ne doit pas être reproduit, sinon en entier, sans l'autorisation écrite du laboratoire.

Attention: [REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

Votre # du projet: [REDACTED]
Votre # Bordereau: [REDACTED]

Date du rapport: [REDACTED]

RÉSULTATS POUR SERVICES HAUTE RÉOLUTION

DE DOSSIER MAXXAM: [REDACTED]

Reçu: [REDACTED]

Matrice: SOL

Nombre d'échantillons reçus: 2

Analyse effectuée

Méthode utilisée

Analyses	Quantité	Date de l'extraction	Date Analysé	Méthode de laboratoire	Méthode d'analyse
Dioxines & Furannes par CGSM HR	2	[REDACTED]	[REDACTED]	STL SOP-00171/2	CGSM HR

Chimiste ayant jugé conforme les résultats

clé de cryptage

Veillez adresser toute question concernant ce certificat d'analyse à votre chargé(e) de projets

[REDACTED]
[REDACTED]
[REDACTED]

Maxxam a mis en place des procédures qui protègent contre l'utilisation malsaine de la signature électronique et emploie les signataires requis selon la section 5.10.2 du guide ISO/IEC 17025:2005(E). Le CCN et le CALA ont tous deux approuvé cette façon de rapporter les résultats ainsi que ce format électronique de rapport.

Dossier Maxxam: [REDACTED]

Date du rapport: [REDACTED]

Concentration de
chacun des congénères.

Limite de détection
pour chacun des
congénères

Échelle des facteurs d'équivalence
toxique utilisée pour le calcul de
l'équivalence toxique pour chacun des
congénères.

DIOXINES ET FURANES PAR HAUTE RÉOLUTION (SOL)

ID Maxxam	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
Date d'échantillonnage	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
# Bordereau	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]	[REDACTED]
	Unités	TE2-4	LDE	FET (OTAN)	TEQ(OLD)	# d'isomères	Lot CQ

% Humidité	%	19	N/A	N/A	N/A	N/A	N/A
DIOXINES							
2,3,7,8-Tetra CDD *	pg/g	<0.07	0.07	1.0	0	N/A	579334
1,2,3,7,8-Penta CDD	pg/g	0.19	0.04	0.50	0.095	N/A	579334
1,2,3,4,7,8-Hexa CDD	pg/g	0.58	0.04	0.10	0.058	N/A	579334
1,2,3,6,7,8-Hexa CDD	pg/g	1.3	0.03	0.10	0.13	N/A	579334
1,2,3,7,8,9-Hexa CDD	pg/g	0.91	0.04	0.10	0.091	N/A	579334
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDD	pg/g	97	0.4	0.010	0.97	N/A	579334
Octachlorodibenzo-p-dioxine	pg/g	1500	1	0.0010	1.5	1	579334
Tétrachlorodibenzo-p-dioxines total	pg/g	<0.07	0.07	N/A	N/A	0	579334
Pentachlorodibenzo-p-dioxines total	pg/g	0.29	0.04	N/A	N/A	2	579334
Hexachlorodibenzo-p-dioxines total	pg/g	5.5	0.04	N/A	N/A	5	579334
Heptachlorodibenzo-p-dioxines total	pg/g	150	0.4	N/A	N/A	2	579334
Chlorodibenzo-p-dioxines total	pg/g	1700	N/A	N/A	N/A	10	579334
2,3,7,8-Tetra CDF **	pg/g	<0.06	0.06	0.10	0	N/A	579334
1,2,3,7,8-Penta CDF	pg/g	<0.03	0.03	0.050	0	N/A	579334
2,3,4,7,8-Penta CDF	pg/g	<0.03	0.03	0.50	0	N/A	579334
1,2,3,4,7,8-Hexa CDF	pg/g	0.31	0.03	0.10	0.031	N/A	579334
1,2,3,6,7,8-Hexa CDF	pg/g	0.14	0.03	0.10	0.014	N/A	579334
2,3,4,6,7,8-Hexa CDF	pg/g	<0.03	0.03	0.10	0	N/A	579334
1,2,3,7,8,9-Hexa CDF	pg/g	<0.03	0.03	0.10	0	N/A	579334
1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF	pg/g	13	0.1	0.010	0.13	N/A	579334
1,2,3,4,7,8,9-Hepta CDF	pg/g	1.2	0.2	0.010	0.012	N/A	579334
Octachlorodibenzofuranne	pg/g	140	0.2	0.0010	0.14	1	579334
Tétrachlorodibenzofurannes total	pg/g	<0.06	0.06	N/A	N/A	0	579334
Pentachlorodibenzofurannes total	pg/g	0.52	0.03	N/A	N/A	2	579334
Hexachlorodibenzofurannes total	pg/g	7.0	0.03	N/A	N/A	6	579334
Heptachlorodibenzofurannes total	pg/g	68	0.2	N/A	N/A	3	579334
Chlorodibenzo furannes total	pg/g	210	N/A	N/A	N/A	12	579334

Masse une fois convertie en équivalence toxique (OLD= 0 pour un résultat sous la limite de détection)

Ce sont ces résultats qui doivent être trois (3) fois plus grand que la LDE afin de se situer dans l'intervalle de résultats quantifiable.

LDE par congénère. Ce sont ces limites qui, une fois multipliées par trois (3), donneront la LQM.

N/A = Non applicable
Lot CQ = Lot contrôle qualité
* CDD = Chlbro Dibenzo-p-Dioxine, ** CDF = Chloro Dibenzo-p-Furanne. Le résultat de 2,3,7,8-Tetra CDF représente la quantité maximum possible, car cet isomère peut élargir avec d'autres isomères.
FET = Facteur Équivalence Toxique; TEQ = Équivalence Toxique.
La valeur d'équivalence toxique total rapportée est la somme des quotients équivalences toxiques pour les congénères examinés.
LDE = limite de détection estimée
OTAN (1959) Organisation du traité de l'Atlantique Nord/Comité sur les défis de la société moderne (OTAN/COSM)
Facteurs internationaux d'équivalence de la toxicité (I-TEF)

Dossier Maxxam: [REDACTED]
Date du rapport: [REDACTED]

Équivalence toxique totale pour l'échantillon. Calculée des données brutes, donc n'est pas la somme des équivalences présentées à la page précédente.

DIOXINES ET FURANES PAR HAUTE RÉOLUTION (SOL)

ID Maxxam	[REDACTED]						
Date d'échantillonnage	[REDACTED]						
# Bordereau	[REDACTED]			ÉQUIVALENCE TOXIQUE		#	
	Unités	TE2-4	LDE	FET (OTAN)	TEQ(0LD)	d'isomères	Lot CQ

ÉQUIVALENCE TOXIQUE TOTALE	pg/g	N/A	N/A	N/A	3.2	N/A	N/A
Récupération des Surrogates (%)							
C13-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD *	%	96	N/A	N/A	N/A	N/A	579334
C13-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF **	%	107	N/A	N/A	N/A	N/A	579334
C13-1,2,3,6,7,8-H6CDD	%	109	N/A	N/A	N/A	N/A	579334
C13-1,2,3,6,7,8-H6CDF	%	103	N/A	N/A	N/A	N/A	579334
C13-1,2,3,7,8-P5CDD	%	86	N/A	N/A	N/A	N/A	579334
C13-1,2,3,7,8-PCDF	%	76	N/A	N/A	N/A	N/A	579334
C13-2,3,7,8-TCDD	%	55	N/A	N/A	N/A	N/A	579334
C13-2,3,7,8-TCDF	%	52	N/A	N/A	N/A	N/A	579334
C13-OCTA-CDD	%	89	N/A	N/A	N/A	N/A	579334

N/A = Non applicable
 Lot CQ = Lot contrôle qualité
 * CDD = Chloro Dibenzo-p-Dioxine, ** CDF = Chloro Dibenzo-p-Furanne. Le résultat de 2,3,7,8-Tetra CDF représente la quantité maximum possible, car cet isomère peut évaluer avec d'autres isomères.
 FET = Facteur Équivalence Toxique, TEQ = Équivalence Toxique,
 La valeur d'équivalence toxique total rapportée est la somme des quotients équivalences toxiques pour les congénères examinés.
 LDE = limite de détection estimée
 OTAN (1989) Organisation du traité de l'Atlantique Nord/Comité sur les défis de la société moderne (OTAN/CDSM)
 Facteurs internationaux d'équivalence de la toxicité (I-TEF)

Dossier Maxxam: [REDACTED]
Date du rapport: [REDACTED][REDACTED]
Votre # du projet: [REDACTED]

Initiales du préleveur: [REDACTED]

REMARQUES GÉNÉRALES

État des échantillons à l'arrivée: BON

Tous les résultats sont calculés sur une base sèche excepté lorsque non-applicable.

DIOXINES ET FURANES PAR HAUTE RÉOLUTION (SOL)

Veuillez noter que les résultats ci-dessus n'ont pas été corrigés pour la récupération des échantillons de contrôle de qualité (spike) ni pour les valeurs du blanc de méthode. Veuillez noter que les résultats ci-dessus ont été corrigés pour le pourcentage de récupération des surrogats.

Veuillez noter que les échantillons qui n'ont pas été corrigés pour le pourcentage de récupération des surrogats ont été calculés pas standard externe.

*** = A cause d'une dilution excessive, la récupération n'a pu être déterminée.

Les résultats s'appliquent seulement pour les paramètres analysés.

Remarques générales sur l'échantillon. Peuvent mener à l'élimination de la sélection de l'échantillon dans le cadre du contrôle de la qualité ou peut donner des pistes de modification de la méthode de prélèvement, de transport ou de conservation.

[REDACTED]
 Attention: [REDACTED]
 Votre # du projet: [REDACTED]
 P.O. #: [REDACTED]
 Nom de projet: [REDACTED]

Rapport Assurance Qualité

Dossier Maxxam: [REDACTED]

Lot AQ/CQ	Date					
Num Init	Analysé	Paramètre	Valeur	Rés	Unités	
579334 CM1 SPIKE	2008/12/08	C13-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD		94	%	
	2008/12/08	C13-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF		97	%	
	2008/12/08	C13-1,2,3,6,7,8-H6CDD		94	%	
	2008/12/08	C13-1,2,3,6,7,8-H6CDF		92	%	
	2008/12/08	C13-1,2,3,7,8-P5CDD		77	%	
	2008/12/08	C13-1,2,3,7,8-PCDF		69	%	
	2008/12/08	C13-2,3,7,8-TCDD		56	%	
	2008/12/08	C13-2,3,7,8-TCDF		57	%	
	2008/12/08	C13-OCTA-CDD		88	%	
	2008/12/08	2,3,7,8-Tetra CDD		97	%	
	2008/12/08	1,2,3,7,8-Penta CDD		93	%	
	2008/12/08	1,2,3,4,7,8-Hexa CDD		89	%	
	2008/12/08	1,2,3,6,7,8-Hexa CDD		88	%	
	2008/12/08	1,2,3,7,8,9-Hexa CDD		90	%	
	2008/12/08	1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDD		104	%	
	2008/12/08	Octachlorodibenzo-p-dioxine		99	%	
	2008/12/08	2,3,7,8-Tetra CDF		97	%	
	2008/12/08	1,2,3,7,8-Penta CDF		102	%	
	2008/12/08	2,3,4,7,8-Penta CDF		108	%	
	2008/12/08	1,2,3,4,7,8-Hexa CDF		93	%	
	2008/12/08	1,2,3,6,7,8-Hexa CDF		99	%	
	2008/12/08	2,3,4,6,7,8-Hexa CDF		105	%	
	2008/12/08	1,2,3,7,8,9-Hexa CDF		91	%	
	2008/12/08	1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF		100	%	
	2008/12/08	1,2,3,4,7,8,9-Hepta CDF		95	%	
	2008/12/08	Octachlorodibenzofuranne		99	%	
BLANC DE METHODE	2008/12/08	C13-1,2,3,4,6,7,8-H7CDD		78	%	
	2008/12/08	C13-1,2,3,4,6,7,8-H7CDF		87	%	
	2008/12/08	C13-1,2,3,6,7,8-H6CDD		91	%	
	2008/12/08	C13-1,2,3,6,7,8-H6CDF		89	%	
	2008/12/08	C13-1,2,3,7,8-P5CDD		85	%	
	2008/12/08	C13-1,2,3,7,8-PCDF		69	%	
	2008/12/08	C13-2,3,7,8-TCDD		58	%	
	2008/12/08	C13-2,3,7,8-TCDF		58	%	
	2008/12/08	C13-OCTA-CDD		64	%	
	2008/12/08	2,3,7,8-Tetra CDD	<0.02		pg/g	
	2008/12/08	1,2,3,7,8-Penta CDD	<0.01		pg/g	
	2008/12/08	1,2,3,4,7,8-Hexa CDD	<0.02		pg/g	
	2008/12/08	1,2,3,6,7,8-Hexa CDD	<0.01		pg/g	
	2008/12/08	1,2,3,7,8,9-Hexa CDD	<0.02		pg/g	
	2008/12/08	1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDD	0.04, LDE=0.03		pg/g	
	2008/12/08	Octachlorodibenzo-p-dioxine	0.37, LDE=0.03		pg/g	
	2008/12/08	Tétrachlorodibenzo-p-dioxines total	<0.02		pg/g	
	2008/12/08	Pentachlorodibenzo-p-dioxines total	<0.01		pg/g	
	2008/12/08	Hexachlorodibenzo-p-dioxines total	<0.02		pg/g	
	2008/12/08	Heptachlorodibenzo-p-dioxines total	0.08, LDE=0.03		pg/g	
	2008/12/08	Chlorodibenzo-p-dioxines total	0.45		pg/g	
	2008/12/08	2,3,7,8-Tetra CDF	<0.01		pg/g	
	2008/12/08	1,2,3,7,8-Penta CDF	<0.01		pg/g	
	2008/12/08	2,3,4,7,8-Penta CDF	<0.01		pg/g	
	2008/12/08	1,2,3,4,7,8-Hexa CDF	<0.01		pg/g	
	2008/12/08	1,2,3,6,7,8-Hexa CDF	<0.01		pg/g	
	2008/12/08	2,3,4,6,7,8-Hexa CDF	<0.01		pg/g	
	2008/12/08	1,2,3,7,8,9-Hexa CDF	<0.01		pg/g	

Attention: [REDACTED]
 Votre # du projet: [REDACTED]
 P.O. #: [REDACTED]
 Nom de projet: [REDACTED]

Rapport Assurance Qualité (Suite)

Dossier Maxxam [REDACTED]

Lot AQ/CQ Num Init	Type CQ	Paramètre	Date Analysé aaaa/mm/jj	Valeur	Réc	Unités
579334	CM1 BLANC DE MÉTHODE	1,2,3,4,6,7,8-Hepta CDF	2008/12/08	<0.06		pg/g
		1,2,3,4,7,8,9-Hepta CDF	2008/12/08	<0.03		pg/g
		Octachlorodibenzofuranne	2008/12/08	<0.09		pg/g
		Tétrachlorodibenzofurannes total	2008/12/08	<0.01		pg/g
		Pentachlorodibenzofurannes total	2008/12/08	<0.01		pg/g
		Hexachlorodibenzofurannes total	2008/12/08	<0.01		pg/g
		Heptachlorodibenzofurannes total	2008/12/08	<0.03		pg/g
		Chlorodibenzo furannes total	2008/12/08	0		pg/g

LDE = limite de détection estimée
 SPIKE = Blanc fortifié
 Réc = Récupération

BIBLIOGRAPHIE

- Barcelona, Michael J., John A. Helfrich, Edward E. Garske. 1988. « Verification of Sampling Methods and Selection of Materials for Groundwater Contamination Studies ». In *Groundwater Contamination: Field Methods, ASTM STP 963*, sous la dir. de A.G. Collins et A. I. Johnson, p.221- 331. Philadelphie (États-unis): American Society for Testing and Materials.
- Bhavsar Satyendra P., Eric J. Reiner, Alan Hayton, Rachael Fletcher et Karen MacPherson. 2008. « Converting Toxic Equivalents (TEQ) of dioxins and dioxin-like compounds in fish from one Toxic Equivalency Factor (TEF) scheme to another ». *Environment International*, Vol. 34, n°7, p. 915-921.
- Birnbaum Linda S., Michael J. DeVito, 1995. « Use of toxic equivalency factors for risk assessment for dioxins and related compounds ». *Toxicology*, Volume 105, n°2-3, p. 391-401.
- Blue D.W., C.E. McGarvey. 2004. *Preferred operating practices for the quality review of environmental analytical laboratory data*. « coll. rapport technique Imperial Oil:Products and Chemicals Division », Toronto (Ont.): Imperial Oil, 81 p.
- Carle Guillaume. 2009. *Contrôle de la qualité : échantillons de sols prélevés en duplicata et analysés pour les PCDD/PCDF*. Dossier 130-008. Lignes Directrices. Terrebonne (Qc) : EnviroServices, 58 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2000. *Modes de conservation des échantillons relatifs à l'application du Règlement sur les matières dangereuses*, Méthode de référence, DR-09-01. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 8 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2001. *Modes de conservation pour l'échantillonnage des sols*, Méthode de référence, DR-09-02. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 8 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2006. *Détermination des dibenzo-para-dioxines polychlorés et dibenzofuranes polychlorés : dosage par chromatographie en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse*, Méthode d'analyse, MA. 400-D.F. 1.0. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 40 p.

- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2007. *Protocole pour la validation d'une méthode d'analyse en chimie*, Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse, DR-12-VMC. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 30 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2008a. *Guide d'estimation de l'incertitude des mesures pour les analyses chimiques*, Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse, DR-12-INC. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 18 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2008b. *Lignes directrices concernant l'application des contrôles de la qualité en chimie*, Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse, DR-12-SCA-01. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 26 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2008c. *Critères de variation relatifs*, Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse, DR-12-CVR. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 22 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2008d. *Cahier 8: Échantillonnage des matières dangereuses. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales*. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 98 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2008e. *Cahier 1: Généralités. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales*. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 66 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2008f. *Protocole pour les évaluations de la performance analytique des laboratoires d'analyse*, Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse, DR-12-SCA-04. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 24 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2008g. *Modalités d'accréditations*, Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse, DR-12-SCA-05. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 22 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2009a. *Normes et exigences*, Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse, DR-12-PALA. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 78 p.

- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2009b. *Renseignements généraux*. Programme d'accréditation des laboratoires d'analyse, FO-12-01-03. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 14 p.
- Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. 2009c. *Cahier 5: Échantillonnage des sols*. Guide d'échantillonnage à des fins d'analyses environnementales. Québec (Qc) : Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec, 14 p.
- Conseil canadien des ministres de l'environnement. 2004. « Status of activities related to dioxins and furans canada-wide standards ». En ligne. 46 p. <http://www.ccme.ca/assets/pdf/d_f_2004_sector_status_rpt_e.pdf>. Consulté le 14 avril 2009.
- Davidson, Christine M, Alison Nordon, Graham J. Urquhart, Franco Ajmone-Marsanz, Mattia Biasioliz, Armando C. Duarte, Encarnación Diaz-Barrientos, Helena Grcmank, Andreja Hodnik, Iain Hossack, Andrew S. Hursthouse, Karin Ljung, Fernando Madrid, Erasmus Otabbong et Sonia Rodrigues. 2007. « Quality and comparability of measurement of potentially toxic elements in urban soils by a group of European laboratories ». *International journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 87, n°8, p. 589-601.
- Eadon George, Laurence Kaminsky, Jay Silkworth, Kenneth Aldous, David Hilker, Patrick O'Keefe, Robert Smith, John Gierthy, John Hawley, Nancy Kim et Anthony DeCaprio. 1986. « Calculation of 2,3,7,8-TCDD equivalent concentrations of complex environmental contaminant mixtures », *Environ Health Perspectives* vol.70, p. 221-227.
- Environnement Canada. 1990. *Liste des substances d'intérêt prioritaire : rapport d'évaluation 1, Polychlorodibenzodioxines et polychlorodibenzofurannes*, Liste des substances d'intérêt prioritaire, MAS En40-215/1F. Ottawa (Ont.) : Environnement Canada, 66 p.
- Environnement Canada. 1992a. *Série de la protection de l'environnement: Méthode de référence pour le dosage des polychlorodibenzo-para-dioxines (PCDD) et des polychlorodibenzofurannes (PCDF) dans les effluents des usines de pâtes et papiers*, Méthode de référence, SPE I/RM/19. Ottawa (Ont.) : Environnement Canada, 58 p.
- Environnement Canada. 1992b. *Série de la protection de l'environnement : Exigences internes d'assurance de la qualité pour l'analyse des dioxines dans des échantillons prélevés dans l'environnement. Méthode de référence*, SPE I/RM/23. Ottawa (Ont.) : Environnement Canada, 41 p.

- EnviroServices. 2009. *Caractérisation environnementale complémentaire des aires d'entreposage de bois traité*. Dossier 130-006. Évaluation environnementale. Terrebonne (Qc) : EnviroServices, 267 p.
- CITAC et Eurachem. 2002. « Guide to quality in analytical chemistry : an aid to accreditation ». En ligne. 57 p.
< www.eurachem.org/guides/CITAC%20EURACHEM%20GUIDE.pdf>. Consulté le 21 avril 2009.
- Gatehouse, Robyn. 2004. *National dioxins program. Technical report 11: Ecological Risk Assessment of Dioxins in Australia*. Coll. "Technical reports". Canberra (Australia): Department of the Environment and Heritage, 162 p.
- Gauthier Eppe, Jean-François Focant, Catherine Pirard, Céline Xhrouet, Guy Maghuin-Rogister, Edwin De Pauw. 2006. « Analyse des dioxines par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC-HRMS, GC/MS/MS et GCxGC-TOFMS): Principes, applications et perspectives ». *Chimie nouvelle*, n°3, p. 72-83.
- Goyer, Catherine. 1998. « Évaluation des incidences environnementales du recyclage et de la valorisation énergétique du bois traité ». Mémoire de maîtrise en génie civil, Montréal, École Polytechnique de Montréal, 208 p.
- Herzog Beverly, James Pennino et Gillian Nelson. 1991. « Groundwater Sampling ». In *Practical Handbook of Groundwater Monitoring*, sous la dir. de David M. Nielson, p. 449-501. États-unis: Lewis Publishers.
- Howel, David C.. 2008. *Méthode statistiques en sciences humaines*, d'une postf. Coll. « Ouvertures psychologiques ». Bruxelles: De Boeck Université, 784 p.
- Hydro-Québec. 2006. *Échantillonnage pour fins d'analyse en dioxines et furanne : Annexes*. Demande d'estimation 1. St-Hyacinthe (Qc) : Hydro-Québec, 13 p.
- Hydro-Québec. 2004. *Les innovations de l'Institut de recherche : Additif polymérique pour poteaux de bois*. En ligne. 1 p.
<http://www.hydroquebec.com/technologie/fiches/pdf/dist_polymerique_fr.pdf>
Consulté le 10 avril 2009.
- International Agency for Research on Cancer. 1997. Polychlorinated dibenzo-para-dioxins and polychlorinated dibenzofurans. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic risks to Humans. International Agency for Research on Cancer - World Health Organization, vol 69, p 665.

- Institut National de l'Environnement industriel et des risques. 2005. « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : pentachlorophénol ». En ligne. 5 p.
<http://www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getDoc&id_doc_object=2036>
Consulté le 14 avril 2009.
- Institut National de l'Environnement industriel et des risques. 2006. « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques : dioxines ». En ligne. 82 p.
http://www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getDoc&id_doc_object=2582.
Consulté le 14 avril 2009.
- Institut national de recherché et de sécurité. 1997. « Fiche toxicologique 11: pentachlorophénol et sel de sodium ». En ligne. 5 p.
<[http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/8D98D674FEF40E4FC1256CE8005A7F3A/\\$FILE/ft11.pdf](http://www.inrs.fr/INRS-PUB/inrs01.nsf/inrs01_catalog_view_view/8D98D674FEF40E4FC1256CE8005A7F3A/$FILE/ft11.pdf)>. Consulté le 14 avril 2009.
- Institut national de recherché et de sécurité. 1997. « Brochure : dioxines et furanes ». En ligne. 5 p.
<[http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_search_view/F0F90F4156925AA6C1256EC3004DDE0F/\\$File/ed5024.pdf](http://www.inrs.fr/inrs-pub/inrs01.nsf/inrs01_search_view/F0F90F4156925AA6C1256EC3004DDE0F/$File/ed5024.pdf)>.
Consulté le 14 avril 2009.
- Kateman, G., J. Buydens. 1993. *Quality control in analytical chemistry*. John Wiley & sons: Wiley-Interscience, 336 p.
- Keith, Lawrence H. 1991. *Environmental sampling and analysis: a practical guide*. CRC presse, 160 p.
- Malloy, Thomas Aloysius. 1994. « PCDD and PCDFs in the environment : Physical Measurements, levels and fate predictions ». Thèse de doctorat en chimie, New-York, New York Université, 232 p.
- Mandel, John. 1984. *The statistical analysis of experimental data*. Dover publications, 448 p.
- Martinnez, José Luis, Vidal, Antonia Garrido Frenich et Francisco Javier Egea Gonzalez. 2003. « Internal quality-control criteria for environmental monitoring of organic micro-contaminants in water ». *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 22, no°1, p. 34-40.

- Maxxam Analytique. 2008. « Guide d'interprétation de l'AQ/CQ environnemental ». En ligne. 6 p. <http://maxxam.ca/qa_quality_guide_fr.asp>. Consulté le 14 avril 2009.
- Ministère de l'Environnement et de la faune du Québec, Direction des laboratoires. 1995. Guide de procédures d'assurance et contrôle de la qualité pour les travaux analytiques contractuels en chimie. Québec (Qc) : Publications du Québec, 49 p.
- Ministère de l'Environnement du Québec. 1999. Politique de protection des sols et de réhabilitation des terrains contaminés. Québec (Qc) : Publications du Québec, 120 p.
- Ministère de l'Environnement et du Québec, Direction des politiques du secteur industriel, Service des lieux contaminés.. 2003. Guide de caractérisation des terrains. Québec (Qc) : Publications du Québec, 130 p.
- Ministère du Développement Durable, de l'Environnement et des Parcs. 2009. Lignes directrices relatives à la gestion du bois traité. Québec (Qc) : Publication du Québec, 38 p.
- Müller Jochen, Renee Muller, Katrina Goudkamp, Melanie Shaw, Munro Mortimer, David Haynes. 2004. *National dioxins program, Technical report 5: Dioxins in soils in Australia*. Coll. « Technical reports ». Canberra (Australia): Department of the Environment and Heritage, 110 p.
- New Jersey department of health and senior services. 2002. « Hazardous substance fact sheet: 2,3,7,8 Tetrachloro-dibenzo-p-dioxin ». En ligne. 6 p. <<http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1806.pdf>>. Consulté le 14 avril 2009.
- Panko, A. W. et P. Barth. 1988. « Chemical Stability Prior to Ground Water Sampling: A Review of Current Well Purging Methods ». In *Groundwater Contamination: Field Methods, ASTM STP 963*, sous la dir. de A.G. Collins et A. I. Johnson, p. 232-239. Philadelphie (États-unis): American Society for Testing and Materials.
- Prichard, Elizabeth, Victoria Barwick. 2007. *Quality Assurance in Analytical Chemistry*. John Wiley & sons: Wiley-Interscience, 316 p.
- Québec (Province). À jour au 20 avril 2009a. Règlement sur les fabriques de pâtes et papiers : R.Q., chap Q-2, r.12.1. En ligne. Québec (Qc) : Éditeur officiel du Québec. <<http://www.canlii.org/fr/qc/legis/regl/rq-c-q-2-r12.1/derniere/rq-c-q-2-r12.1.html>>
- Québec (Province). À jour au 20 avril 2009b. Règlement sur les matières dangereuses : R.Q., chap Q-2, r.15.2. En ligne. Québec (Qc) : Éditeur officiel du Québec. <<http://www.canlii.org/fr/qc/legis/regl/rq-c-q-2-r15.2/derniere/rq-c-q-2-r15.2.html>>

- Québec (Province). À jour au 1er mai 2009c. Règlement sur la protection et la réhabilitation des terrains : R.Q., chap Q-2, r.18.1.01. En ligne. Québec (Qc) : Éditeur officiel du Québec.
<<http://www.canlii.org/fr/qc/legis/regl/rq-c-q-2-r18.1.01/derniere/rq-c-q-2-r18.1.01.html>>
- Québec (Province). À jour au 1 novembre 2009d. Loi sur la qualité de l'environnement : R.Q., chap Q-2. En ligne. Québec (Qc) : Éditeur officiel du Québec.
<<http://www.canlii.org/fr/qc/legis/lois/lrq-c-q-2/derniere/lrq-c-q-2.html>>
- Rappe, Christopher. 1993. « Dioxin, patterns and source identification ». *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, vol 348, p. 63-75.
- Robin, M. J. L. et R.W. Gilham. 1987. «Field Evaluation of Well Purging Procedures». *Groundwater Monitoring & remediation*, vol. 7, n°4, p. 85-93.
- Silkworth Jay, Donald McMartin, Anthony DeCaprio, Robert Rej, Patrick O'Keefe and Laurence Kaminsky. 1982. « Acute toxicity in guinea pigs and rabbits of soot from a polychlorinated biphenyl-containing transformer fire », *Toxicology and Applied Pharmacology*, Vol. 65, n°3, p. 425-439.
- Soxhlet F. 1879. Die Gewichtsanalytische bestimmung des milshfeetes. En ligne.
<<http://www.cyberlipid.org/extract/soxhlet.PDF>> consulté le 13 avril 2009.
- Taylor, John Keenan. 1987. *Quality Assurance of Chemical Measurements*. Lewis publisher/CRC, 352 p.
- Taylor, John Keenan. 2004. *Statistical Techniques For Data Analysis*. Champman & Hall/CRC, 200 p.
- Thompson, Michael et Roger Wood. 1995. « Harmonized guidelines for internal quality control in analytical chemistry laboratories ». *Pure & Applied Chemistry*, vol. 67, n4, p. 649-666.
- United Nations Environment Programme. 1999. « Dioxin and furan inventories: National and Regional Emissions of PCDD/PCDF ». Genève (Suisse): UNEP Chemicals, 116 p.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1991. « Indoor Radon and Radon Decay Product Measurement Device Protocols: Glossary of Terms ». En ligne.
<<http://www.epa.gov/radon/pubs/devprot1.html>>. Consulté le 12 avril 2009.

- U.S. Environmental Protection Agency. 1994a. « Method 23: Determination of Polychlorinated Dibenzo-p-dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Municipal Waste Combustors ». Méthode de référence. Washington (DC) : Emission Measurement Center, 34 p.
- U.S. Environmental Protection Agency. 1994b. « Method 1613: Tetra-through Octa-Chlorinated Dioxins and furans by Isotope Dilution HRGC/HRMS ». Méthode de référence. Washington (DC) : Office of water Engineering and Analysis division, 8 9 p.
- U.S. Environmental Protection Agency. 2001. « Information sheet 1: Summary of the dioxin Reassessment science ». Washington (DC) : Office of Environment, 9 p.
- U.S. Environmental Protection Agency. 2002. « Guidance on Environmental data verification and data validation ». Méthode de référence EPA QA/G-8. Washington (DC) : Office of Environment, 96 p.
- U.S. Environmental Protection Agency. 2004. « Wadeable Streams Assessment: quality assurance project plan ». Washington (DC) : Office of Environmental information, 85 p.
- U.S. Environmental Protection Agency. 2009. « Technical Factsheet on: dioxin (2,3,7,8-TCDD) ». Liste des contaminants, CAS 1746-01-6. Washington (DC) : National Primary Drinking Water Regulations, 3 p.
- Van den Berg Martin, Linda Birnbaum, Albertus T.C. Bosveld, Björn Brunström, Philip Cook, Mark Feeley, John P. Giesy, Annika Hanberg, Ryuichi Hasegawa, Sean W. Kennedy, Timothy Kubiak, John Christian Larsen, Rolaf van Leeuwen, A.K. Djien Liem, Cynthia Nolt, Richard E. Peterson, Lorenz Poellinger, Stephen Safe, Dieter Schrenk, Donald Tillitt, Mats Tysklind, Maged Younes, Fredrik Wærn et Tim Zacharewski. 1998. « Toxic Equivalency Factors (TEFs) for PCBs, PCDDs, PCDFs for Humans and Wildlife ». *Environmental Health Perspectives*, vol. 106, n°12, p. 775-792.
- Wait, Dallas A.. 2000. « Evolution of organic analytical methods in environmental forensic chemistry ». *Environmental Forensics*, vol 1, p. 37-46.
- Wellington Laboratories. 2005. « Reference and handling guide : GC/MS characterization and analysis of selected halogenated aromatic compounds ». En ligne. 12 p. <http://www.well-labs.com/pdfs/GC%20ref%20guide_low%20res.pdf>. Consulté le 14 avril 2009.