

Famille des PBDE

Méthode d'analyse dans l'eau brute (MES < 0,05 g/L) et l'eau filtrée (MES > 0,05 g/L)

Généralités

Nom de la famille de substances	Ethers diphenyliques polybromés (PBDE)
Nom des substances individuelles	<p>BDE 28 : 2,4,4'-tribromo diphenyl éther BDE 47 : 2,2',4,4'-tétra bromo diphenyl éther BDE 99 : 2,2',4,4',5-pentabromo diphenyl éther BDE 100 : 2,2',4,4',6-pentabromo diphenyl éther BDE 153 : 2,2',4,4',5,5'-hexabromo diphenyl éther BDE 154 : 2,2',4,4',5,6'-hexabromo diphenyl éther BDE 183 : 2,2',3,4,4',5',6-heptabromo diphenyl éther BDE 209 : décabromo diphenyl éther</p>
Code SANDRE des substances individuelles	<p>BDE 28 : 2920. BDE 47 : 2919. BDE 99 : 2916. BDE 100 : 2915. BDE 153 : 2912. BDE 154 : 2911. BDE 183 : 2910. BDE 209 : 1815.</p>
Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]	Eau : [3](eau douce de surface)
Principe de la méthode	Extraction liquide-liquide (ELL) des PBDE par du dichlorométhane (DCM). Après concentration et purification, si nécessaire, analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse en mode d'ionisation chimique négative (par attachement électronique).
Acronyme	ELL / CG / SM
Domaine d'application	De 1 à 500 ng/L sauf pour le BDE 209 de 10 à 5000 ng/L dans l'échantillon. Facteur limitant : taux de MES
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	MES (matières en suspension)
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	Utilisation de verrerie calcinée. Protection contre les UV recommandée, tous les BDE sont photodégradables. Le BDE 209 est thermodégradable.
Interférents	<p><u>Interférents identifiés :</u> Le 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle (PBB-153) et le tétrabromobisphénol A peuvent interférer avec le BDE-154 et le BDE-153, respectivement, quelles que soient les concentrations. Dans le cadre de cette fiche, ces interférences n'ont pas été levées. <u>Matrice testée :</u> Eau de source.</p>

AVERTISSEMENT : Il convient que l'utilisateur de cette méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Cette méthode n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur. Certains des solvants utilisés dans le mode opératoire sont toxiques et dangereux. Les manipuler avec précaution. Il est absolument essentiel que les essais conduits conformément à cette méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation adéquate.

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :	Eau brute : [23] (si MES < 0,05 g/L) Eau filtrée : [3] (si MES > 0,05 g/L)
Conditionnement et conservation des échantillons - Protocole : - Nature du contenant de stockage : - Lavage du contenant : - Résultats de l'étude de stabilité :	Flacon de 1 L en verre ambré ou protégé de la lumière par une feuille en aluminium. Bouchon avec membrane en PTFE ou en aluminium. Flacons calcinés 8 heures à 500 °C. Conserver les échantillons à +4°C.
Filtration : - Type de filtre et méthode de nettoyage : - Type de support de filtration :	Aucune dans le cas où les MES < 0,05 g/L. Filtre en fibre de verre de porosité 0,7 µm, sinon. Les filtres sont prélavés par filtration de 150 ml d'eau déminéralisée. Support en verre ou en acier inoxydable.
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Aucun.

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai	Eau brute : 1000 mL Eau filtrée : 1000 mL
Extraction - Liquide / Liquide	<ul style="list-style-type: none"> - Solvant : DCM - Volume par cycle : 50 mL, - Nombre de cycles : 2, - Durée d'extraction par cycle : 2h. - Récupérer la phase organique (extrait). - Pour les extraits chargés, procéder à l'étape de purification (voir ci-dessous) - Si l'étape de purification n'est pas mise en œuvre : - Sécher l'extrait par ajout de Na₂SO₄ anhydre (conditionné par chauffage à 550 °C pendant 12 heures). - Concentrer cet extrait sous courant d'azote à 40 °C jusqu'à quasi-siccité et reprendre par : <ul style="list-style-type: none"> • 1 mL de cyclohexane si aucune purification n'est appliquée, • 2 mL de cyclohexane si la purification décrite ci-après est mise en œuvre.

Purification optionnelle

Purification sur colonne de silice multicouche garnie selon la séquence suivante (de bas en haut) :

- tampon de laine de verre
 - 2 g de silice 60 (63-200 μm , chauffée à 250 °C pendant 12 heures)
 - 5 g de silice 60/hydroxyde de sodium (préparé à partir de 33 g de silice 63-200 μm avec 17 g d'hydroxyde de sodium à 1 mol/L et agitation pendant 8 heures) ; cette couche est destinée à l'élimination des composés acides.
 - 2 g de silice 60 (63-200 μm , chauffée à 250 °C pendant 12 heures)
 - 10 g de silice 60/acide sulfurique (préparé à partir de 56 g de silice 63-200 μm avec 44 g d'acide sulfurique à 95-97 % et agitation pendant 8 heures) ; cette couche est destinée à l'élimination des composés basiques et aromatiques.
 - 2 g de silice 60 (63-200 μm , chauffée à 250 °C pendant 12 heures)
 - 5 g de silice 60/nitrate d'argent (préparé à partir de 45 g de silice 63-200 μm avec un mélange de 5 g de nitrate d'argent dans 20 mL d'eau et agitation pendant 8 heures et chauffage à 120 °C pendant 8 heures) ; cette couche est destinée à l'élimination du soufre et des composés contenant du soufre.
 - 10 g de sulfate de sodium anhydre (conditionné par chauffage à 550 °C pendant 12 heures) ; cette couche est destinée à l'élimination de petites quantités d'eau.
1. Conditionner la colonne avec 50 mL de DCM puis 50 mL de cyclohexane.
 2. Concentrer l'extrait sous courant d'azote à 40 °C jusqu'à quasi-siccité et reprendre par 2 mL d'hexane. Transférer l'extrait dans la colonne et rincer le flacon à deux reprises par 2 x 2 mL d'hexane.
 3. Eluer par 50 mL de cyclohexane puis par 50 mL d'un mélange cyclohexane : DCM (80 : 20, v/v).
 4. Concentration de l'éluat sous courant d'azote à 40 °C environ, à 200 μL environ puis reprise à 1 mL par le cyclohexane.

Conservation de l'extrait

Conservation à +4°C.

Volume ou masse finale avant analyse :

1 mL de cyclohexane.

Méthode analytique utilisée :

- Conditions chromatographiques :

- Colonne : DB5 MS polysiloxane (5 % diphenyl et 95 % diméthyl) de longueur : 15 m, de diamètre interne : 0,25 mm et d'épaisseur de phase stationnaire : 0,25 µm.
- Gaz vecteur : Hélium.
- Débit : 1 mL/min.
- Injecteur type PTV (Programmed Temperature Vaporization) en mode solvant vent avec insert de 900 µL à simple restriction, désactivé, avec laine de verre.
- La programmation en température et en débit de l'injecteur est :

Température (°C)	Rampe (°C/s.)	Durée (min.)
40	-	
330	12	10

Vent time : 1 min. Vent flow : 100 mL/min.
 Purge time : 4 min. Purge flow : 150 mL/min.
 Saver time : 10 min. Gas saver flow : 50 mL/min.

- La programmation en température du four est :

Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée (min.)
40	-	0
230	20	0
285	6	0
340	25	5

- Volume injecté : 3 µL

- Conditions du spectromètre de masse :

- Température de la source : 226 °C.
- Température du quadripôle : 176 °C.
- Courant d'ionisation : 35 µA.
- Energie d'électrons : 128 eV.
- Gaz d'ECNI : Méthane.
- Mode d'acquisition SIM (Selected Ion Monitoring). Les ions d'identification et de quantification sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Composés	Ion(s) quantifiant(s) (u.m.a.)	Ions qualifiants (u.m.a.)
BDE 28	78,9	80,9
BDE 47	78,9	80,9 ; 324,8
BDE 99	78,9	80,9 ; 402,7
BDE 100	78,9	80,9 ; 402,7
BDE 153	78,9	80,9 ; 561,5
BDE 154	78,9	80,9 ; 561,5
BDE 183	78,9	80,9 ; 562,5
BDE 209	486,7	484,7 ; 488,7
BDE 77 (étalon interne)	78,9	80,9
BDE 181(étalon interne)	78,9	80,9
¹³ C BDE 209(étalon interne)	494,7	496,7

Equipement ¹ :	Appareil de chromatographie : Agilent 6890N. DéTECTEUR de masse : Agilent 5973N (simple quadripôle). Passeur d'échantillon : MPS2 Gerstel®. Injecteur large volume (PTV) : Gerstel® CIS4.
Type d'étalonnage	Interne
Modèle utilisé Etalons / Traceurs utilisés Domaine de concentration	Linéaire BDE 77, BDE 181 et BDE 209 marqués au ¹³ C. De 1 à 50 ng/L sauf pour le BDE 209 de 10 à 500 ng/L En matrice dopée (eau de source).
Méthode de calcul des résultats	Gamme directe dans le solvant.
Rendement	Voir paragraphe « paramètres de validation de la méthode », ci-dessous. Pas de correction du rendement. Blanc :
Blancs	Appareillage : inférieur à la LD Réactifs : inférieur à la LD Méthode : inférieur à la LD Matrice (eau de source) : inférieur à la LD Soustraction du blanc : Non

Références de la méthode

Norme dont est tirée la méthode	EN ISO 22032 - Qualité de l'eau - Dosage d'une sélection d'éthers diphenyliques polybromés dans des sédiments et des boues d'épuration - Méthode par extraction et chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (ISO 22032 : 2006)
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée Domaine de validation	NF T90-210:2009 De 1 à 500 ng/L sauf pour le BDE 209 de 10 à 5 000 ng/L d'eau de source.
Matériaux de référence utilisés	Pas de matériaux de référence disponible. Dopage avec un étalon d'une matrice vierge (eau de source) qui suit le même traitement que l'échantillon.
Blancs analytiques	< 0,3 ng/L sauf BDE 209 < 3 ng/L.

¹ Les matériels cités ici constituent des exemples d'application satisfaisante. Ces mentions ne constituent pas une recommandation exclusive, ni un engagement quelconque de la part du rédacteur ou d'AQUAREF

Rendement - par type de matrice - par niveau de concentration	Eau de source Le rendement est exprimé en fonction de la molécule et du niveau de concentration, comme indiqué dans le tableau ci-dessous. - Le niveau de concentration (Niv.) est exprimé en ng/L alors que le rendement d'extraction (R) est exprimé en %.																																																																																																																																	
	- par molécule	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Substances</th> <th>Niv.</th> <th>R %</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>BDE 28</td> <td>1</td> <td>103</td> <td>2</td> <td>96</td> <td>5</td> <td>101</td> <td>10</td> <td>103</td> <td>20</td> <td>105</td> <td>50</td> <td>106</td> </tr> <tr> <td>BDE 47</td> <td>1</td> <td>120</td> <td>2</td> <td>107</td> <td>5</td> <td>105</td> <td>10</td> <td>103</td> <td>20</td> <td>104</td> <td>50</td> <td>101</td> </tr> <tr> <td>BDE 99</td> <td>1</td> <td>94</td> <td>2</td> <td>100</td> <td>5</td> <td>101</td> <td>10</td> <td>102</td> <td>20</td> <td>104</td> <td>50</td> <td>111</td> </tr> <tr> <td>BDE 100</td> <td>1</td> <td>136</td> <td>2</td> <td>107</td> <td>5</td> <td>108</td> <td>10</td> <td>104</td> <td>20</td> <td>102</td> <td>50</td> <td>104</td> </tr> <tr> <td>BDE 153</td> <td>1</td> <td>106</td> <td>2</td> <td>107</td> <td>5</td> <td>102</td> <td>10</td> <td>102</td> <td>20</td> <td>100</td> <td>50</td> <td>103</td> </tr> <tr> <td>DBE 154</td> <td>1</td> <td>140</td> <td>2</td> <td>111</td> <td>5</td> <td>108</td> <td>10</td> <td>101</td> <td>20</td> <td>98</td> <td>50</td> <td>100</td> </tr> <tr> <td>BDE 183</td> <td>1</td> <td>131</td> <td>2</td> <td>105</td> <td>5</td> <td>105</td> <td>10</td> <td>101</td> <td>20</td> <td>99</td> <td>50</td> <td>102</td> </tr> <tr> <td>BDE 209</td> <td>10</td> <td>152</td> <td>20</td> <td>120</td> <td>50</td> <td>116</td> <td>100</td> <td>110</td> <td>200</td> <td>102</td> <td>500</td> <td>101</td> </tr> </tbody> </table>													Substances	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	BDE 28	1	103	2	96	5	101	10	103	20	105	50	106	BDE 47	1	120	2	107	5	105	10	103	20	104	50	101	BDE 99	1	94	2	100	5	101	10	102	20	104	50	111	BDE 100	1	136	2	107	5	108	10	104	20	102	50	104	BDE 153	1	106	2	107	5	102	10	102	20	100	50	103	DBE 154	1	140	2	111	5	108	10	101	20	98	50	100	BDE 183	1	131	2	105	5	105	10	101	20	99	50	102	BDE 209	10	152	20	120	50	116	100	110	200	102	500
Substances		Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %																																																																																																																					
BDE 28		1	103	2	96	5	101	10	103	20	105	50	106																																																																																																																					
BDE 47		1	120	2	107	5	105	10	103	20	104	50	101																																																																																																																					
BDE 99		1	94	2	100	5	101	10	102	20	104	50	111																																																																																																																					
BDE 100		1	136	2	107	5	108	10	104	20	102	50	104																																																																																																																					
BDE 153		1	106	2	107	5	102	10	102	20	100	50	103																																																																																																																					
DBE 154		1	140	2	111	5	108	10	101	20	98	50	100																																																																																																																					
BDE 183		1	131	2	105	5	105	10	101	20	99	50	102																																																																																																																					
BDE 209		10	152	20	120	50	116	100	110	200	102	500	101																																																																																																																					
Limite de quantification (LQ) Limite de détection (LD)	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Substances</th> <th>LQ (ng/L)</th> <th>LD (ng/L)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>BDE 28</td> <td>1</td> <td>0,3</td> </tr> <tr> <td>BDE 47</td> <td>1</td> <td>0,3</td> </tr> <tr> <td>BDE 99</td> <td>1</td> <td>0,3</td> </tr> <tr> <td>BDE 100</td> <td>1</td> <td>0,3</td> </tr> <tr> <td>BDE 153</td> <td>1</td> <td>0,3</td> </tr> <tr> <td>DBE 154</td> <td>1</td> <td>0,3</td> </tr> <tr> <td>BDE 183</td> <td>1</td> <td>0,3</td> </tr> <tr> <td>BDE 209</td> <td>10</td> <td>3</td> </tr> </tbody> </table>													Substances	LQ (ng/L)	LD (ng/L)	BDE 28	1	0,3	BDE 47	1	0,3	BDE 99	1	0,3	BDE 100	1	0,3	BDE 153	1	0,3	DBE 154	1	0,3	BDE 183	1	0,3	BDE 209	10	3																																																																																										
	Substances	LQ (ng/L)	LD (ng/L)																																																																																																																															
BDE 28	1	0,3																																																																																																																																
BDE 47	1	0,3																																																																																																																																
BDE 99	1	0,3																																																																																																																																
BDE 100	1	0,3																																																																																																																																
BDE 153	1	0,3																																																																																																																																
DBE 154	1	0,3																																																																																																																																
BDE 183	1	0,3																																																																																																																																
BDE 209	10	3																																																																																																																																
Incertitudes (%) sur les résultats - par type de matrice - par niveau de concentration - par molécule	< 60 % @ LQ																																																																																																																																	

Contacts

Auteurs	Claudine CHATELLIER, Saïd KINANI, Olivier AGUERRE-CHARIOL
Institut	INERIS
Contact	claudine.chatellier@ineris.fr ; Francois.lestremau@ineris.fr