

## **Famille de PBDE**

### **Méthode d'analyse dans les boues et sédiments**

#### Références de la méthode

<b>La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante</b>	
<b>Norme dont est tirée la méthode</b>	Pr 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). (Adaptation à l'utilisation de l'extraction par solvant pressurisé PFE)
<b>Niveau de validation selon Norman</b>	Niveau 1
<b>Code SANDRE de la méthode</b> (suivant niveau de validation)	

#### Généralités

<b>Nom de la famille de substances</b>	Ethers diphenyliques polybromés (PBDE, <i>PolyBrominated Diphenyl Ethers</i> ).
<b>Nom des substances individuelles</b>	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
<b>Code(s) SANDRE des substances individuelles</b>	BDE 28 : 2920. BDE 47 : 2919. BDE 99 : 2916. BDE 100 : 2915. BDE 153 : 2912. BDE 154 : 2911. BDE 183 : 2910. BDE 209 : 1815.

<b>Matrice analysée</b>	Sédiments. Boues.
<b>Acronyme</b>	PFE-CPG-SM
<b>Principe de la méthode</b>	Extraction PFE ( <i>Pressurized Fluid Extraction</i> ) des PBDE par un mélange binaire chlorure de méthylène : hexane (1 : 1, v/v). Après concentration et purification, analyse par chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à un détecteur de masse (SM) en mode d'ionisation par impact électronique (IE) ou ionisation chimique négative par attachement électronique (ECNI, <i>Electron Capture Negative Ionisation</i> ).
<b>Domaine d'application</b>	De 0,04 ng/g à 25 ng/g pour les congénères tribromés à octabromés. De 0,4 ng/g à 100 ng/g pour le BDE 209.
<b>Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse</b>	
<b>Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode</b>	

**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

<b>Fraction analysée :</b>	Fraction analysée inférieure à 0,5 mm.
<b>Conditionnement et conservation des échantillons</b> - Protocole : - Nature du contenant de stockage : - Lavage du contenant : - Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :	Flacon de 1 L en verre ambré ou protégé de la lumière, avec membrane en aluminium ou PTFE. Flacons calcinés 8 heures à 500 °C. Conserver les échantillons à -18 °C. Le BDE 209 est thermolabile. Tous les PBDE sont photodégradables.
<b>Filtration :</b> - Type de filtre et méthode de nettoyage : - Type de support de filtration :	Sans objet.
<b>Pré-traitement des échantillons liquide ou solide</b>	- Lyophilisation selon la norme ISO 16720, - Broyage, - Tamisage à l'aide d'un tamis vibrant ayant une ouverture de mailles de 0,5 mm puis extraction par PFE.

## Analyse

### **Volume ou masse de la prise d'essai (mL ou mg selon la phase analysée)**

Sédiments : 1000 mg.  
Boues : 1000 mg.

### **Dérivation**

- Conditions (réactifs, solvants, pH, température et durée)

Sans objet.

### **Extraction**

- PFE (T<sup>c</sup>, P, solvant d'extraction, nombre de cycles, % de flush)

- Une masse d'échantillon pesée précisément est mélangée sous hotte à une masse approximativement égale de terre de diatomées de type Celite<sup>®</sup> (la Celite<sup>®</sup> a pour fonction d'assécher l'échantillon).
- Le mélange est ensuite introduit dans une cellule qui sera complétée par du sable de Fontainebleau (la cellule et le sable étant préalablement conditionnés).
- L'échantillon subit deux cycles successifs d'extraction selon les conditions décrites dans le tableau ci-dessus.

Paramètres	Conditions analytiques
Cellule	11 mL
Solvant	DCM/hexane (1 : 1, v/v)
Pression	100 Bar
Température	90 °C
Preheat time	0
Static time	5 min
Flush volume	60 %
Purge time	60 sec
Nombre de cycles	2
Prise d'essai	1 g

### **Purification**

(type de purification, paramètres de purification, méthode de concentration)

- Purification sur une colonne de gel 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.
- Conditionner la colonne avec 50 mL de chlorure de méthylène, puis 50 mL de cyclohexane.
- 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.
- Eluer par 50 mL de cyclohexane puis par 50 mL d'un mélange cyclohexane : DCM (80 : 20, v/v).
- Concentration de l'éluat sous courant d'azote à 40 °C environ, à 200 µL environ puis reprise à 1 mL par le cyclohexane. La solution obtenue est immédiatement analysée par CPG-SM.

### Conservation de l'extrait

#### Minéralisation

Type d'appareil utilisé  
Durée et température et de minéralisation :  
Réactifs utilisés :

Sans objet.

#### Volume ou masse finale avant analyse :

1 mL dans le cyclohexane.

#### Méthode analytique utilisée

Indiquer les paramètres complets de la méthode (exemple pour la chromatographie : gradient, phase mobile, débit, T °C, colonne, mode de détection)  
Pour la détection par masse : mode d'ionisation et ions de quantification et de confirmation

#### • 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 *solvent vent* avec insert de 900 µL à simple restriction désactivé avec laine de verre. La programmation en température et débit de l'injecteur est :

Température (°C)	Rampe (°C/sec.)	Durée (min.)
40	-	1
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 :

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

- Volume injecté : 100 µL en EI et 30 µL en ECNI.

**Méthode analytique utilisée**

- **Conditions spectrométriques :**

**1. Analyse par impact électronique (IE)**

- Température de la source : 226 °C
- Température du quadripôle : 176 °C
- Courant d'ionisation : 35 µA
- Energie des électrons : 70 eV
- Mode d'acquisition : SIM (*Selected Ion Monitoring*). Les ions d'identification et de quantification sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Composés	Ions quantifiants (u.m.a.)	Ions qualifiants (u.m.a.)
BDE 28 / <sup>13</sup> C-BDE 28	405,8 / 407,8	403,8 ; 407,8 / 415,8 ; 419,8
BDE 47 / <sup>13</sup> C-BDE 47	325,9 / 337,9	483,7 ; 485,7 / 495,7 ; 497,7
BDE 99 / <sup>13</sup> C-BDE 99	405,7 / 417,7	563,6 ; 565,6 / 575,6 ; 577,6
BDE 100 / <sup>13</sup> C-BDE100	405,7 / 417,7	563,6 ; 565,6 / 575,6 ; 577,6
BDE 153 / <sup>13</sup> C-BDE153	483,7 / 495,7	641,5 ; 643,5 / 653,5 ; 655,5
BDE 154 / <sup>13</sup> C-BDE154	483,7 / 495,7	641,5 ; 643,5 / 653,5 ; 655,5
BDE 183 / <sup>13</sup> C-BDE183	563,6 / 575,6	721,4 ; 723,4 / 733,4 ; 735,4
BDE 209 / <sup>13</sup> C-BDE209	799,4 / 237,9	797,4 / 405,7

**2. Analyse par ionisation chimique négative (ECNI)**

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

Composés	Ions quantifiants (u.m.a.)	Ions qualifiants (u.m.a.)
BDE 28 <sup>a</sup>	78,9	80,9
BDE 47 <sup>a</sup>	78,9	80,9 ; 324,8
BDE 99 <sup>a</sup>	78,9	80,9 ; 402,7
BDE 100 <sup>a</sup>	78,9	80,9 ; 402,7
BDE 153 <sup>a</sup>	78,9	80,9 ; 561,5
BDE 154 <sup>a</sup>	78,9	80,9 ; 561,5
BDE 183 <sup>b</sup>	78,9	80,9 ; 562,5
BDE 209 <sup>c</sup>	486,7	484,7 ; 488,7
BDE 77 (Etalon interne) <sup>a</sup>	78,9	80,9
BDE 181 (Etalon interne) <sup>b</sup>	78,9	80,9
<sup>13</sup> C-BDE 209 (Etalon interne) <sup>c</sup>	494,7	496,7

**Equipement <sup>1</sup>(modèles utilisés) :**

Passeur d'échantillon : MPS2 Gerstel,  
Injecteur large volume (PTV) : Gerstel CIS4,  
Chromatographe : Agilent 6890N,

<sup>1</sup> 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

	Détecteur de masse : Agilent 5973N (Simple quadripôle).
<b>Type d'étalonnage</b>	Interne.
<b>Modèle utilisé</b>	Linéaire.
<b>Etalons / Traceurs utilisés</b>	Dans le cas de l'analyse par impact électronique ce sont les congénères correspondants aux natifs marqués au <sup>13</sup> C. Dans le cas de l'analyse par ionisation chimique négative ce sont le BDE 77, BDE 181 et BDE 209 marqués au <sup>13</sup> C.
<b>Domaine de concentration</b>	(En ECNI) : de 0,04 ng/g à 25 ng/g pour les congénères tribromés à octabromés. De 0,4 ng/g à 100 ng/g pour le BDE 209.
<b>Méthode de calcul des résultats</b>	
Rendement	Etalonnage en matrice (pas de correction par le rendement).
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.

## Paramètres de validation de la méthode

<b>Norme utilisée</b>	Pr NF T 90-210.																													
<b>Modèle utilisé</b>	Linéaire.																													
<b>Domaine de validation</b>	(En ECNI) : 0,04 ng/g à 25 ng/g de matière sèche (après lyophilisation) pour les congénères tribromés à octabromés et 0,4 ng/g à 100 ng/g pour le BDE 209.																													
<b>Matériaux de référence certifiés utilisés</b>																														
<b>Blancs analytiques</b> (concentration ou résultat maximum acceptable)	< 1 LD.																													
<b>Rendement</b> <b>- par type de matrice</b>	rendements calculés par ajout d'une quantité connue de chacun des composés dans du sable, extraction PFE, concentration puis analyse.																													
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Composés</th> <th colspan="2">Rendement</th> </tr> <tr> <th>Sédiments</th> <th>Boues</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>BDE 28</td> <td>99 % à 1 ng/g</td> <td>98 % à 1 ng/g</td> </tr> <tr> <td>BDE 47</td> <td>113 % à 1 ng/g</td> <td>92 % à 1 ng/g</td> </tr> <tr> <td>BDE 99</td> <td>103 % à 1 ng/g</td> <td>75 % à 1 ng/g</td> </tr> <tr> <td>BDE 100</td> <td>117 % à 1 ng/g</td> <td>98 % à 1 ng/g</td> </tr> <tr> <td>BDE 153</td> <td>89 % à 1 ng/g</td> <td>79 % à 1 ng/g</td> </tr> <tr> <td>BDE 154</td> <td>128 % à 1 ng/g</td> <td>85 % à 1 ng/g</td> </tr> <tr> <td>BDE 183</td> <td>56 % à 1 ng/g</td> <td>85 % à 1 ng/g</td> </tr> <tr> <td>BDE 209</td> <td>83 % à 10 ng/g</td> <td>99 % à 10 ng/g</td> </tr> </tbody> </table>	Composés	Rendement		Sédiments	Boues	BDE 28	99 % à 1 ng/g	98 % à 1 ng/g	BDE 47	113 % à 1 ng/g	92 % à 1 ng/g	BDE 99	103 % à 1 ng/g	75 % à 1 ng/g	BDE 100	117 % à 1 ng/g	98 % à 1 ng/g	BDE 153	89 % à 1 ng/g	79 % à 1 ng/g	BDE 154	128 % à 1 ng/g	85 % à 1 ng/g	BDE 183	56 % à 1 ng/g	85 % à 1 ng/g	BDE 209	83 % à 10 ng/g	99 % à 10 ng/g
Composés	Rendement																													
	Sédiments	Boues																												
BDE 28	99 % à 1 ng/g	98 % à 1 ng/g																												
BDE 47	113 % à 1 ng/g	92 % à 1 ng/g																												
BDE 99	103 % à 1 ng/g	75 % à 1 ng/g																												
BDE 100	117 % à 1 ng/g	98 % à 1 ng/g																												
BDE 153	89 % à 1 ng/g	79 % à 1 ng/g																												
BDE 154	128 % à 1 ng/g	85 % à 1 ng/g																												
BDE 183	56 % à 1 ng/g	85 % à 1 ng/g																												
BDE 209	83 % à 10 ng/g	99 % à 10 ng/g																												
<b>- par niveau de concentration</b>																														

**- par molécule**

(si moyenne préciser le nombre de répétitions et l'écart-type)

**Limite de détection (LD)****Limite de quantification (LQ)**

(indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)

- LQ (En ionisation chimique négative) : seuils (réalisés par ajout d'une quantité connue de chacun des composés dans du sable, extraction PFE, concentration puis analyse).

- LD = 1/3 x LQ.

Composés	Boues et sédiments	
	LQ (ng/g)	LD (ng/g)
BDE 28	0,12	0,04
BDE 47	0,12	0,04
BDE 99	0,12	0,04
BDE 100	0,12	0,04
BDE 153	0,12	0,04
BDE 154	0,12	0,04
BDE 183	0,12	0,04
BDE 205	0,12	0,04
BDE 209	1,20	0,40

**Spécificité de la méthode (préciser la matrice)**

Interférents identifiés : En CPG-ECNI-SM, le 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle et la tétrabromobisphénol A peuvent coéluer et par conséquent interférer avec le BDE-154 et le BDE-153, respectivement, , quelles que soient les concentrations.

Matrices testées : Sédiments et Boues.

**Incertitudes (%) sur les résultats**

- par type de matrice

- par niveau de

concentration

- par molécule

(reproductibilité avec méthode de détermination)

Méthode d'évaluation :

Facteur d'élargissement : k = 2

En cours

## Contacts

**Auteurs**

**Institut**

**Adresses mail**

O. AGUERRE-CHARIOL

INERIS

olivier.aguerre-chariol@ineris.fr