

***Famille des PBDE***  
**Méthode d'analyse dans *eau-phase totale (MES < 0,05 g/L) et phase dissoute (MES > 0,05 g/L)***

### 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).
<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).
<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 (selon NF EN ISO 22032) 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>	Eau douce de surface. Eau souterraine.
<b>Acronyme</b>	ELL / CPG / SM.
<b>Principe de la méthode</b>	Extraction liquide-liquide (ELL) des PBDE par du chlorure de méthylène (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).
<b>Domaine d'application</b>	De 1 à 500 ng/L sauf pour le BDE 209 de 10 à 5000 ng/L.
<b>Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse</b>	MES (matières en suspension).
<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>	Phase totale (si MES < 0,05 g/L) ; phase dissoute sinon.
<b>Conditionnement et conservation des échantillons</b>	
- Protocole :	
- Nature du contenant de stockage :	Flacon de 1 L en verre ambré ou protégé de la lumière, avec membrane en aluminium ou PTFE.
- Lavage du contenant :	Flacons calcinés 8 heures à 500 °C.
- Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,...) :	Conserver les échantillons à -18 °C. Le BDE 209 est thermolabile. Tous les PBDE sont photodégradables.
<b>Filtration :</b>	Aucune dans le cas où les MES < 0,05 g/L.
- Type de filtre et méthode de nettoyage :	Filtre en fibre de verre de porosité 0,7 µm. Les filtres sont prélavés par filtration de 150 ml d'eau distillée puis sont séchés à 105 °C pendant au moins 1 h.
- Type de support de filtration :	En verre calciné.

**Pré-traitement des échantillons liquide ou solide**

Aucun.

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

Eau douce de surface : 1000 mL.  
Eau souterraine : 1000 mL.

**Dérivation**

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

Sans objet.

**Extraction**

- Liquide / Liquide (préciser la nature et le volume du solvant)

- Solvant : DCM,
- Volume par cycle : 50 mL,
- Nombre de cycles : 2,
- Durée d'extraction par cycle : 2h.

**Purification**

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

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  $\mu\text{m}$ , 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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$ , chauffée à 250 °C pendant 12 heures)
  - 10 g de silice 60/acide sulfurique (préparé à partir de 56 g de silice 63-200  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{m}$ , 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  $\mu\text{m}$  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  $\mu\text{L}$  environ puis reprise à 1 mL par le cyclohexane.

**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.

**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 en 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 : 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	Ions quantifiants (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 (Etalon interne)	78,9	80,9
BDE 181 (Etalon interne)	78,9	80,9
<sup>13</sup> C-BDE 209 (Etalon interne)	494,7	496,7

<b>Équipement<sup>1</sup> (modèles utilisés) :</b>	Appareil de chromatographie : Agilent 6890N. DéTECTEUR de masse : Agilent 5973N (simple quadripôle). Passeur d'échantillon : MPS2 Gerstel®. Injecteur large volume (PTV) : Gerstel® CIS4.
<b>Type d'étalonnage</b>	Interne.
<b>Modèle utilisé</b>	Linéaire.
<b>Étalons / Traceurs utilisés</b>	BDE 77, BDE 181 et BDE 209 marqué au <sup>13</sup> C.
<b>Domaine de concentration</b>	De 1 à 50 ng/L sauf pour le BDE 209 de 10 à 500 ng/L.
<b>Méthode de calcul des résultats</b>	
Rendement	Étalonnage en matrice (voir paragraphe rendement).
Blancs	Blanc : 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 T90-210 (2008).
<b>Modèle utilisé</b>	Linéaire.
<b>Domaine de validation</b>	De 1 à 50 ng/L sauf pour le BDE 209 de 10 à 500 ng/L.
<b>Matériaux de référence certifiés utilisés</b>	Pas de matériaux de référence disponibles.
<b>Blancs analytiques</b> (concentration ou résultat maximum acceptable)	< 1 ng/L sauf pour le BDE 209 < 10 ng/L.
<b>Rendement</b> <b>- par type de matrice</b> <b>- par niveau de concentration</b>	Eau de source. - Le rendement est rendu 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 %.

<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

**- par molécule**

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

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

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

- LQ : Seuils (réalisés par ajout d'une quantité connue de chacun des composés dans de l'eau de source, extraction liquide-liquide, concentration puis analyse). Détermination du niveau de dopage pour lequel l'exactitude est inférieure à 60 % en relatif sur 10 mesures.
- LD = 1/3 x LQ.

Composés	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

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

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.

Matrices testées : Eau de source.

**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