

Famille des PBDE

Méthode d'analyse dans eau-phase totale (MES < 0,1 g/L) et phase dissoute (MES > 0,1 g/L) par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse en tandem

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de la publication suivante	Sans objet
Norme dont est tirée la méthode	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).
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1.
Code SANDRE de la méthode (suivant niveau de validation)	Sans objet

Généralités

Nom de la famille de substances	Ethers diphenyliques polybromés (PBDE).
Nom des substances individuelles	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 (2,2',4,4',5',6-hexabromo diphenyl éther selon Ballschmitter)
Code(s) SANDRE des substances individuelles	BDE 28 : 2920. BDE 47 : 2919. BDE 99 : 2916. BDE 100 : 2915. BDE 153 : 2912. BDE 154 : 2911.

Matrices analysées	Eau potable Eau douce de surface. Eau souterraine.
Acronyme	LLE/DI-GC/MS-MS
Principe de la méthode	Extraction liquide-liquide (LLE) 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 tandem en mode d'impact électronique
Domaine d'application	De 0,5 à 20 ng/L pour le BDE28 et 0,5 à 30 ng/L pour les autres BDE.
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	Tous les PBDE sont photodégradables et les extraits doivent être protégés de la lumière.

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 :	Phase totale (si MES < 0,1 g/L) ; phase dissoute sinon.
Conditionnement et conservation des échantillons - 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. Tous les PBDE sont photodégradables.
Filtration : - Type de filtre et méthode de nettoyage : - Type de support de filtration :	Aucune dans le cas où les MES < 0,1 g/L. Filtre en fibre de verre de porosité 0,7 µm. Les filtres sont prélevés par filtration de 150 ml d'eau distillée puis sont séchés à 105 °C pendant au moins 1 h. 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.
Eau potable : 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,
- Nombre de cycles : 3,
- Volume par cycle : 50 mL, 50 mL puis 20 mL
- Durée d'extraction par cycle : 10 min.
- Rassembler les extraits puis concentrer l'éluat sous courant d'azote à 40 °C environ, jusqu'à 200 µL environ puis reprise à 1 mL par de l'isooctane.

Purification

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

La purification n'est généralement pas nécessaire. Ne mettre en œuvre que si des problèmes d'interférences sont constatés au niveau chromatographique.

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. 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 de l'isooctane

Conservation de l'extrait

Non testé

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 % diphényl 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 : 1,5 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/min)	Durée (min.)
90	-	0,4
340	200	20

Split ratio

Initial = 30 mL/min

T = 0,01 min OFF

T = 2 min.: ON à 30 mL/min

- Programmation en température du four :

Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée (min.)
90	-	1,5
200	30	0
265	5	0
340	50	4

- Volume injecté : 3 µL.
- Type : spectromètre de masse avec analyseur TripleQuad
 Mode d'ionisation : Impact Electronique (EI)
 Délai du solvant : 2 min
 Température de la ligne de transfert : 320 °C
 Température de la source : 250 °C
 Température du manifold : 40 °C
 Courant d'émission du filament : 150 µA
 CID gaz réglé à 1,5 mTorr-Le gaz de collision est de l'Argon
 Tension du multiplicateur d'électrons : réglée automatiquement par « l'autotune »

Tableau des transitions et des énergies de transition appliquées. Les ions d'identification et de quantification sont présentés dans le tableau ci-dessous.

	Temps rétention (min)	Plage d'acquisition (min)	Transition	Energie de transition	
BDE28 (Q)	6,4	4 à 7,5	406 > 246	10V	
BDE28 (q)			247 > 140	25V	
BDE28*			417 > 258	10V	
BDE47 (Q)	8,1	7,5 à 9	486 > 326	15V	
BDE47 (q)			326 > 138	40V	
BDE47*			498 > 338	15V	
BDE99 (Q)	10,5	9 à 11,8	564 > 404	30V	
BDE 99 (q)			404 > 137	50V	
BDE99*			576 > 418	30V	
BDE100 (Q)	9,9		564 > 404	50V	
BDE100 (q)			404 > 137	50V	
BDE100*			576 > 418	30V	
BDE153 (Q)	13,2	11,8 à 13,8	644 > 484	30V	
BDE153 (q)			484 > 375	40V	
BDE153*			656 > 496	30V	
BDE154 (Q)	12,3		644 > 484	30V	
BDE 154 (q)			484 > 375	40V	
BDE154*			656 > 496	30V	

* : composé marqués ¹³C ; Q : transition quantifiante ; q : transition qualifiante
Le « scan time total » est réglé à 0,4 minutes

Équipement ¹(modèles utilisés) :

Appareil de chromatographie : Varian 450.
DéTECTEUR de masse : Varian TQ320 (triple quadripôle).
Passeur d'échantillon : CombiPAL
Injecteur large volume (PTV) : Injecteur PTV Varian 1079

Type d'étalonnage

Interne. Dilution isotopique

Modèle utilisé Étalons / Traceurs utilisés Domaine de concentration

Linéaire.
BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154 marqués au ¹³C.
De 0,5 à 20 ng/L pour le BDE 28 et 0,5 à 30 ng/L pour les autres BDE.

Méthode de calcul des résultats Rendement

Étalonnage en matrice (voir paragraphe rendement).

Blancs

Blanc :
Appareillage : Inférieur à la LQ/3 méthode,
Réactifs : Inférieur à la LQ/3 méthode,
Méthode : Inférieur à la LQ/3 méthode,
Matrice (eau de source) : Inférieur à la LQ/3 méthode,
Soustraction du blanc : Non.

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

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée Modèle utilisé Domaine de validation

NF T90-210 (2009).

Linéaire.

De 0,5 à 20 ng/L pour le BDE 28 et 0,5 à 30 ng/L pour les autres BDE.

Matériaux de référence certifiés utilisés

Pas de matériaux de référence disponibles.

Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable)

< LQ/3 pour les composés étudiés.

Rendement - par type de matrice - par niveau de concentration

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

Matrice eau potable
(n= 3)

Concentration	BDE28	BDE47	BDE99	BDE100	BDE153	BDE154
0,5 ng/L	99%	80%	89%	92%	123%	70%
1 ng/L	88%	89%	89%	90%	96%	101%
2 ng/L	102%	108%	106%	99%	101%	128%
5 ng/L	89%	102%	97%	100%	86%	101%
10 ng/L	109%	126%	114%	120%	125%	113%
20 ng/L	100%	111%	91%	98%	94%	97%
30 ng/L	/	102%	95%	99%	99%	98%

Matrice eau de surface avec un taux de MES= 30 mg/L
(n= 10)

Concentration	BDE28	BDE47	BDE99	BDE100	BDE153	BDE154
0,5 ng/L	95%	85%	90%	102%	100%	109%
1 ng/L	100%	95%	105%	104%	96%	115%
2 ng/L	91%	94%	91%	98%	97%	97%
5 ng/L	88%	89%	87%	91%	88%	90%
10 ng/L	95%	99%	97%	99%	99%	100%
20 ng/L	103%	104%	99%	102%	98%	98%
30 ng/L	/	103%	97%	98%	98%	101%

Matrice eau de surface avec taux de MES=95 mg/L
(n= 3)

Concentration	BDE28	BDE47	BDE99	BDE100	BDE153	BDE154
0,5 ng/L	90%	79%	87%	72%	100%	115%
1 ng/L	96%	98%	137%	96%	115%	111%
2 ng/L	84%	89%	101%	86%	98%	78%
5 ng/L	99%	100%	97%	86%	98%	107%
10 ng/L	122%	118%	123%	115%	112%	122%
20 ng/L	95%	102%	97%	96%	95%	92%
30 ng/L	/	97%	95%	82%	92%	84%

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 surface, extraction liquide-liquide, concentration puis analyse). Détermination du niveau de dopage pour lequel l'exactitude relative avec un facteur d'élargissement $k = 2$ est inférieure à 60 % en relatif sur 10 mesures.
- $LD = 1/3 \times LQ$.

Composés	LD (ng/L)	LQ (ng/L)
BDE 28	0,17	0,5
BDE 47	0,17	0,5
BDE 99	0,17	0,5
BDE 100	0,17	0,5
BDE 153	0,17	0,5
DBE 154	0,17	0,5

Spécificité de la méthode (préciser la matrice)

Les interférents spécifiques signalés au § 4 de la norme NF EN ISO 22032 n'ont pas été testés en raison de l'application d'une technique plus spécifique.

Incertitudes (%) sur les résultats

par niveau de concentration par molécule

(reproductibilité avec méthode de détermination)

Méthode d'évaluation : NF ISO 5725-2

Facteur d'élargissement : $k = 2$

PBDE	Niveau 1 (LQ)		Niveau 2		Niveau 3	
	[C] ng/L	Incertitude %	[C] ng/L	Incertitude %	[C] ng/L	Incertitude %
BDE28	0,5	50	1	42	5	29
BDE47	0,5	29	1	27	5	25
BDE99	0,5	55	1	42	5	27
BDE100	0,5	41	1	36	5	26
BDE153	0,5	56	1	48	5	32
BDE154	0,5	60	1	50	5	28

PBDE	Niveau 4		Niveau 5	
	[C] ng/L	Incertitude %	[C] ng/L	Incertitude %
BDE28	10	24	20	21
BDE47	10	24	30	23
BDE99	10	22	30	16
BDE100	10	23	30	18
BDE153	10	27	30	20
BDE154	10	21	30	14

Contacts

Auteurs

Institut

Adresses mail

F. Lestremau

INERIS

francois.lestremau@ineris.fr