ETUDE DE FAISABILITE CONCERNANT L'UTILISATION DU GC-ICP/MS POUR L'ANALYSE DES PBDE DANS LES SEDIMENTS

Action I-A-02 : Amélioration des méthodes d'analyses

K. Tack

Janvier 2011

Programme scientifique et technique
Année 2010

Document final

Avec l'approbation de

et le soutien de

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le contexte du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2010 dans le cadre du partenariat ONEMA – Aquaref 2010, au titre de l'action I-A-02.

Auteur(s) :

Karine TACK
INERIS
Karine.tack@ineris.fr

Vérification du document :

Sophie Lardy-Fontan et Fanny Gantois
LNE
sophie.lardy-fontan@lne.fr, fanny.gantois@lne.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François STAUB, pierre-francois.staub@onema.fr

Référence du document : Karine Tack, Etude de faisabilité concernant l'utilisation du GC-ICP/MS pour l'analyse des PBDE dans les sédiments – Rapport AQUAREF 2010 – 18p.

Droits d'usage :	*Accès libre*
Couverture géographique :	***International***
Niveau géographique :	***National***
Niveau de lecture :	***Professionnels, experts***
Nature de la ressource :	***Document***

1 GLOSSAIRE 7

2 CONTEXTE 7

2.1 Généralités 7

2.2 Les PBDEs dans la Directive Cadre sur L'eau 9

3 OBJECTIFS 10

4 MATERIELS ET METHODES 10

4.1 Matériau d'essai 10

4.2 Solutions étalons 11

4.3 Extraction à l'ASE 11

4.4 Purification manuelle 12

4.5 Conditions d'analyse du GC pour les deux couplages, MS et ICP/MS 12

4.6 Paramètres d'acquisition du détecteur MS 13

4.7 Paramètres d'acquisition du détecteur ICP/MS 14

5 RESULTATS DE L'ETUDE DE FAISABILITE 14

5.1 Séparation chromatographique 14

5.2 Interférences/Effet matrice 15

5.3 Dosage des PBDE dans les sédiments 15

6 CONCLUSION DE L'ETUDE DE FAISABILITE 16

7 REFERENCES 17

8 LISTE DES ANNEXES 18

Liste des annexes :

Annexe 1 : Chromatogramme obtenu en GC/ICP/MS pour la solution étalon à 0,01 ng.mL^{-1} ,
Annexe 2 : Chromatogrammes pour le GC/ICP/MS,
Annexe 3 : Chromatogrammes pour le GC/MS.

ETUDE DE FAISABILITE CONCERNANT L'UTILISATION DU GC-ICP/MS POUR L'ANALYSE DES PBDE DANS LES SEDIMENTS

K. TACK

RESUME

Ces travaux ont consisté à étudier les conditions d'analyse des retardateurs de flammes polybromés de type PBDE dans les sédiments, et plus particulièrement l'apport de la technique de couplage GC-ICP/MS par rapport à la méthode classique GC/MS.

Il ressort de l'analyse d'un matériau de référence que le couplage étudié permet la quantification des PBDE réglementés. L'étude a montré également l'intérêt de la méthode pour analyser les PBDE les plus légers, dont la persistance dans l'environnement est effective.

Aucune NQE sur sédiment concernant les PBDE n'a été publiée à ce jour, néanmoins les performances en termes de domaine d'application ne sont que très faiblement supérieures à celles de la GC/MS, et compatibles avec les valeurs recalculées à partir des NQE eau.

En conclusion, au vu du faible gain en sensibilité apporté par le couplage GC-ICP/MS et compte-tenu du cout d'achat de ce type d'appareil, les techniques couramment utilisées que sont le GC/MS et le GC/PFPD donnent pleinement satisfaction.

Mots clés (thématique et géographique) :
PBDE, sédiments, Extraction

FEASIBILITY STUDY ON THE USE OF GC-ICP/MS FOR THE ANALYSIS OF PBDE IN SEDIMENTS

K. TACK

ABSTRACTS

This work consisted in studying the conditions for analysis of polybrominated flame retardants like PBDEs in sediments, particularly the contribution of the coupling technique GC-ICP/MS compared to the conventional GC / MS.

It is clear from the analysis of a reference material that studied the coupling allows the quantification of PBDEs regulated. The study also showed the interest of the method to analyze the lighter PBDEs, whose persistence in the environment is effective.

No EQS for sediment on PBDEs has been published to date, however, performance in terms of scope are only marginally higher than the GC / MS, and compatible with the values recalculated from the EQS water.

In conclusion, given the low sensitivity gain provided by the coupling GC-ICP/MS and considering the cost of purchasing this type of device, commonly used techniques such as GC / MS and GC / PFPD give full satisfaction.

Key words (thematic and geographical area) :
PBDE, sediments, ICP/MS

1 Glossaire

ASE :	Méthode d'extraction automatique par solvant pressurisé (Accelerated Solvent Extraction)
BFR :	Retardateurs de flamme bromés
ECNI :	Capture d'électron en ionisation négative (Electron Capture Negative Ionisation)
GC/MS :	Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectromètrie de masse
HBCD :	Hexabromocyclododécanes
ICP/MS :	Plasma induit couplé à un spectromètre de masse
LQ :	Limite de quantification
LD :	Limite de détection
PCB :	Polychlorobiphényles
PBB :	Polybromobiphényles
PBDE :	Polybromodiphényléthers ou diphényléthers polybromés
PFPD :	Détecteur à photométrie de flamme pulsée
TBBPA :	Tétrabromobisphénol A

2 Contexte

2.1 Généralités

Les retardateurs de flamme bromés (RFB) constituent l'une des principales familles d'ignifugeants. Ils sont incorporés dans une vaste gamme de produits de consommation pour assurer une protection contre le feu : matières plastiques d'appareils électriques (ordinateurs, télévisions…), circuits électroniques, mousses de polyuréthane, matériaux de capitonnage (domestiques, industriels) et de construction, intérieurs de voitures et d'avions, isolants de fils et de câbles, ainsi que dans certains textiles et tissus d'ameublement. Les retardateurs de flamme sont constitués de différentes familles de molécules apolaires qui présentent toutes la caractéristique de contenir du brome : tétrabromobisphénol A (TBBPA), les polybromodiphényléthers ou diphényléthers polybromés (PBDE), les hexabromocyclododécanes (HBCD) et les polybromobiphényles (PBB) [Hyötyläinen, 2002]. Au milieu des années 90, la production mondiale annuelle des RFB était de 150 000 tonnes représentant environ 30% de la production totale des retardateurs de flamme. Et environ un tiers de la production des retardateurs de flamme bromés est représenté par les PBDE [Manchester-Neesvig, 2001].

Les PBDE comprennent 209 congénères[1] mais le nombre d'isomères effectivement présents dans les spécialités manufacturées est inférieur à 209. Ils ont pour structure commune un squelette diphényle éther où chaque cycle aromatique est substitué par 0 à 5 atomes de brome (Figure 1) (AFSSA 2006, Environnement Canada 2006). Les 209 congénères de PBDE peuvent être divisés en 10 groupes d'homologues en fonction du degré de bromation : de 1 (mono-BDE) à 10 atomes de brome (déca-BDE ou DBDE) [Birnbaum 2006].

[1] Nomenclature IUPAC des PBDE comme pour les polychlorobiphényles (PCB).

On distingue schématiquement les PBDE légers (molécules à moins de sept atomes de brome) et les PBDE lourds (huit atomes de brome et plus) ; si les congénères de plus faible poids moléculaire sont moins abondamment produits, ils sont plus toxiques que les congénères les plus lourds [AFSSA 2006, Environnement Canada 2006].

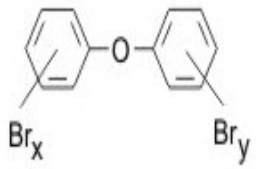


Figure 1 : Structure des PBDE (où x + y = 1 à 10)

Le comportement des PBDE dans l'environnement est encore assez mal connu et peu documenté. Compte tenu de leur très faible solubilité dans l'eau et de leur très faible tension de vapeur, les différents congénères de PBDE vont s'adsorber sur les matières en suspension dans l'eau, les sédiments, les sols… en fonction de leur degré de substitution en brome [Hyötyläinen 2002].

Leur forte lipophilie favorisant leur accumulation dans ces milieux, cela confère aux PBDE la qualification de polluants organiques persistants (POP).

Toutefois, bien que rémanents dans l'environnement, il semblerait que les composés décabromés (DécaBDE) puissent se dégrader sous l'effet des rayonnements UV en des congénères moins substitués. Peu d'études ont étudié la part des congénères tétra ou hexa-BDE mesurés dans l'environnement ayant pu être générés par cette dégradation.

Les principaux polybromodiphényléthers (PBDE) entrant dans la composition de nombreux produits manufacturés sont suspectés d'engendrer des effets de perturbateurs du système endocrinien ou neurologique ou d'agent cancérigène. Les données disponibles aujourd'hui tendent à montrer que les congénères les moins substitués seraient les plus toxiques en raison d'une plus grande biodisponibilité lors de leur ingestion et d'une meilleure absorption via le tractus gastro-intestinal [Hooper 2000]. Une fois absorbés par les organismes (de l'écosystème ou humains), les PBDE ont la capacité de se stocker dans les phases lipidiques sur des périodes de temps importantes, comme cela est également observé pour les PCB (polychlorobiphényles) ou bien encore les dioxines/furanes.

Dans la masse d'eau, les PBDE accumulés dans les sédiments pourront avoir un effet direct sur les organismes benthiques mais également des effets indirects vis-à-vis des autres organismes de la colonne d'eau en raison de la remise en suspension potentielle des sédiments contaminés.

Les congénères les plus produits au regard des chiffres de la production industrielle, sont le BDE 47 (TétraBDE), le BDE 99 et le BDE 100 (PentaBDE), le BDE 153 et le BDE 154 (HexaBDE) qui entrent dans la composition du mélange commercial PeBDE, le BDE 183 (HeptaBDE) qui entre dans la composition du mélange commercial OBDE et le BDE-209 (DécaBDE) qui entre dans la composition du mélange commercial DeBDE comme décrit dans le Tableau 1 ci-après.

Tableau 1 : Composition des mélanges commerciaux de PBDE (%)

Produits commerciaux	**TétraBDE**	**PentaBDE**	**HexaBDE**	**HeptaBDE**	**OctaBDE**	**NonaBDE**	**DécaBDE**
PentaBDE	33,7	54,6	11,7				
OctaBDE			5,5	74,9	3,6	13,9	2,1
DécaBDE						3	97

Ont été ajoutés à ceux-ci le BDE 1 (monoBDE), le BDE 12 (DiBDE) et le BDE 28 (TriBDE) les degrés de substitution les plus légers. Ces BDE 1, 12 et 28 correspondent à une dégradation des BDE les plus lourds. Ils renseigneront sur la présence éventuelle en ces BDE les plus toxiques dans l'environnement.

2.2 Les PBDEs dans la Directive Cadre sur L'eau

Les diphényléthers bromés sont identifiés dans la liste des substances dangereuses prioritaires de la Directive Cadre sur l'Eau 2000/60/CE. Une norme de qualité environnementale (NQE) égale à 0,5 $ng.L^{-1}$ a été fixée pour la somme des pentabromodiphényléthers (numéro CAS 32534-81-9) que sont : les BDE 28, 47, 99, 100, 153 et 154 mesurés dans les eaux de surface, en moyenne annuelle [Directive 2008].

Compte tenu de leur hydrophobicité, une valeur seuil a été proposée pour les substances pentabromées dans les sédiments dans la circulaire DCE 2005/12 n°14 du 28/07/2005 relative à la définition du « bon état » et à la constitution des référentiels pour les eaux douces de surface (cours d'eau, plans d'eau), en application de la directive européenne 2000/60/DCE du 23 octobre 2000, ainsi qu'à la démarche à adopter pendant la phase transitoire (2005-2007). Cette valeur seuil a été calculée à partir de la valeur seuil dans l'eau en fonction du coefficient de partage avec le carbone organique total. Cette valeur a été déterminée comme étant égale à 6 $\mu g.kg^{-1}$ de matières sèches pour la somme des mêmes congénères bromés que ceux considérés dans l'eau.

Toutefois, cette proposition n'a pas été reprise dans l'arrêté du 25/01/2010 qui ne mentionne que des NQE dans les eaux et quelques-unes dans les biotes.

En l'absence de nouvelles valeurs réglementaires dans les sédiments, c'est la valeur de 6 $\mu g.kg^{-1}$ qui a été utilisée dans la cadre de cette étude.

L'analyse des PBDE dans les sédiments est décrite, au niveau français, européen et international, dans la norme NF EN ISO 22032 (Mai 2009). Les conditions de préparation et d'analyse décrites dans cette norme permettraient d'atteindre des limites de quantification de 0,025 $\mu g.kg^{-1}$ pour chaque congénère, des congénères tétrabromés aux congénères octabromés, et de 0,3 $\mu g.kg^{-1}$ pour le congénère décabromé. Les conditions mises en œuvre dans la norme consistent en une extraction par ASE des PBDE par un mélange de chlorure de méthylène/hexane (1/1, v/v) suivie d'une concentration et d'une purification puis enfin d'une 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 (ECNI).

En pratique, selon les matrices mises en œuvre et lorsque la détermination des limites de quantification réalisée selon le paragraphe est 5.2 « Etude d'une limite de quantification présupposée de la méthode : plan B » de la norme NF T90-210 [AFNOR 2009], les limites de quantification sont égales à 0,12 $\mu g.kg^{-1}$ pour chacun des 6 PBDE réglementés par la Directive et 1,2 $\mu g.kg^{-1}$ pour le BDE 209 [Fiche méthode MA5-MA6 Aquaref].

Si l'on ne tient compte que des congénères réglementés, ces limites de quantification sont suffisamment basses pour chaque congénère considéré individuellement pour respecter la Directive QA/QC selon laquelle les limites de quantification doivent être au maximum égales à 1/3 de la NQE [Directive 2009], en formulant l'hypothèse que la valeur ci-dessus mentionné de 6 µg/kg puisse faire office de NQE.

Toutefois, les conditions de préparation des échantillons, particulièrement l'étape de purification dans le cas des sédiments, sont très longues en termes de temps de cycle, de l'ordre de 4 jours environ si l'on tient compte de la préparation du support de purification. La purification est une étape fondamentale dans la préparation des échantillons. Cette étape se révèle particulièrement complexe et longue en raison des polarités différentes des congénères en présence ainsi que de leur volatilité qui peut entraîner la perte des congénères les plus légers. Cette purification est due à un certain nombre d'interférents potentiels.

C'est notamment le cas des sulfures dans le cas d'une détection à capture d'électrons. En spectrométrie de masse, en mode ionisation chimique négative par capture d'électrons, des interférences peuvent être liées à la présence de 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényle (BB 153) et/ou de tétrabromobisphénol A.

Toutefois, ce détecteur peut être un compromis acceptable par rapport à une analyse en spectrométrie de masse en mode impact électronique pour laquelle ces interférences ne sont pas observées mais pour laquelle la sensibilité est nettement plus faible.

Le couplage d'un chromatographe en phase gazeuse à un ICP/MS pourrait permettre d'associer l'avantage de la spécificité de la détection en mode impact électronique à la sensibilité d'une détection en mode ionisation chimique négative par capture d'électrons.
Ceci permettrait d'éviter l'étape longue de purification.

3 Objectifs

L'étude rapportée ici visait à étudier la faisabilité de la mise en œuvre d'un nouveau type de couplage, la chromatographie en phase gazeuse (GC) couplée à la spectromètrie de masse lui-même couplé à un plasma induit (ICP/MS) pour l'analyse des PBDE dans les sédiments.

La sensibilité du GC/ICP/MS est en partie liée à la grande spécificité de l'ICP/MS, elle-même associée à la spécificité amenée par la séparation chromatographique. Un certain nombre d'interférences observées sur des analyseurs classiques (PFPD, MS…) ne devraient pas apparaître avec une détection par ICP/MS. Cette technique a été comparée à l'analyse en GC/MS couramment utilisée à l'INERIS pour ces composés.

Tenant compte des éléments cités ci-dessus, les PBDE qui ont été ciblés pour l'étude de faisabilité sont le BDE 1, le BDE 12, le BDE 28, le BDE 47, le BDE 99, le BDE 100, le BDE 153, le BDE 154 et le BDE 183. Cette liste inclut les composés les plus souvent analysés et des congénères supplémentaires, visant à couvrir la gamme des bromés des mono-BDE aux hepta-BDE.

4 Matériels et méthodes

4.1 Matériau d'essai

Le matériau d'essai est un sédiment de référence contenant des PBDE (Soil Organic contaminants réf CIL-EDF-5183 de chez LGC). Le sédiment provient d'un site du Massachussetts connu pour être particulièrement contaminé en PCB et en autres polluants industriels.

Les PBDE contenus dans le sédiment ainsi que leurs concentrations sont présentés dans le Tableau 2.

Les concentrations correspondent à des valeurs consensuelles issues d'essais inter-laboratoires. Les laboratoires ont utilisé des méthodes de préparation et d'analyse différentes. Il faut noter que ces valeurs correspondent à un seul exercice contrairement aux autres contaminants chimiques pour lesquels deux essais inter-laboratoires ont été réalisés avant d'établir les valeurs de référence. De plus, pour certains PBDE, cette valeur a été obtenue sur la base des résultats de 5 laboratoires seulement. Ceci génère donc des incertitudes très importantes. Dans ces conditions, seuls les résultats d'analyse supérieurs au seuil maximum pourront être disqualifiés.

Tableau 2 : Composition du sédiment de référence (moyenne ± incertitude ng.kg^{-1})

Molécules	Valeur de référence
BDE 28	25,8 ± 31,2
BDE 47	94,7 ± 218
BDE 77	106 ± 66,6
BDE 100	17,6 ± 38,0
BDE 99	95,1 ± 206
BDE 154	25,3 ± 73,8
BDE 153	22,4 ± 59,4
BDE 183	43,3 ± 82,8
BDE 209	9990 ± 14 300

4.2 Solutions étalons

Les étalons internes utilisés dans cette étude sont les BDE-77 et le BDE-181
Les concentrations utilisées pour les gammes d'étalonnage et les étalons internes, pour les deux types d'appareil, sont décrites dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Préparation des gammes d'étalonnage

Etalons	Conc. BDE (ng.mL^{-1})	Conc. Etalons internes (BDE 77, 181) (ng.mL^{-1}))
Etalon 1	0,01	10 ng.mL^{-1} pour les BDE 77 et 181
Etalon 2	0,025	
Etalon 3	0,05	
Etalon 4	0,1	
Etalon 5	0,25	

Conc. = Concentration

La concentration du premier point de la gamme permet d'atteindre, compte tenu de la prise d'essai, une concentration dans le sédiment de 6 ng.kg^{-1} pour tous les BDE ; ceci est 20 fois inférieurs aux limites de quantification indiquées dans la fiche méthode Aquaref [Fiche méthode MA5-MA6 Aquaref].

Cette gamme a été adaptée aux concentrations indiquées dans le certificat de référence du sédiment.

4.3 Extraction à l'ASE

Les extractions ont été réalisées sur un ASE 200 (Dionex®) piloté par le logiciel Auto-Ase 2.0 (Dionex).

Le mélange de solvants utilisé pour l'extraction est le mélange dichlorométhane / hexane.
Les conditions d'extraction sont celles optimisées par les laboratoires de l'INERIS [INERIS, 2003]. Elles sont détaillées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Conditions d'extraction à l'ASE

Nombre de cycles	2
Solvant d'extraction	Dichlorométhane/hexane (50/50, v/v)
Température d'extraction	90°C

4.4 Purification manuelle

L'extrait issu de l'ASE est concentré (par évaporation sous courant d'azote) à un volume inférieur à 2 mL avant d'être purifié tel que décrit dans le protocole A1 de l'Annexe A de la norme NF EN ISO 22032. La purification est réalisée sur une colonne de gel de silice multicouche garnie selon la séquence suivante, et dans cet ordre :

- 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^{-1} 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/ Dichlorométhane (80 : 20, v/v).
- Concentrer l'éluat sous courant d'azote à 40°C environ, à 200 µL environ puis reprise à 1 mL par de l'iso-octane.
- Les extraits peuvent être congelés à –20°C s'ils doivent être conservés.

4.5 Conditions d'analyse du GC pour les deux couplages, MS et ICP/MS

Pour la GC/MS, les analyses ont été effectuées en utilisant un chromatographe en phase gazeuse Agilent® 6890N.

Pour la GC/ICP/MS, les analyses ont été effectuées en utilisant un chromatographe en phase gazeuse Agilent® 7890A.

La colonne est une colonne Rtx-1614 (10 m / 0,18 mm / 0,10 µm) de chez Restek®, spécialement adaptée à l'analyse des PBDE.

Les conditions utilisées pour l'injecteur de type « PTV solvent vent » sont données dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Paramètres analytiques utilisés pour l'injection

Température (°C)	Gaz	Débit ($mL.min^{-1}$)	Volume injecté	Injection
65°C pendant 0,4 minute rampe jusqu'à 340°C à raison de 12°C/sec 340°C pendant 26,5 minutes	Hélium, qualité Alphagaz 2	1,3	10 µL	PTV

Les conditions utilisées pour le four sont données dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres analytiques utilisés pour la séparation chromatographique

Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée de la rampe (min.)	Durée du palier (min)
90			1,5
200	30	3,7	0
265	5	13	0
320	50	1,1	8

4.6 Paramètres d'acquisition du détecteur MS

Le spectromètre de masse est un Agilent® 5973N (simple quadripôle).
Les analyses ont été effectuées en mode d'ionisation chimique par capture d'électron (ECNI). Le gaz réactant était du méthane.
Les conditions de détection sont indiquées dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Paramètres analytiques utilisés pour le spectromètre.

Paramètres	Consignes
Source	226°C
Quadrupôle	176°C
Courant d'émissions	49,4 µA

Les ions d'identification et de quantification pour ce mode de détection sont présentés dans le tableau Tableau 8 ci-dessous.

Tableau 8 : ions d'identification et de quantification du détecteur MS (u.m.a : unité de masse atomique).

Composés	Ions quantifiants (u.m.a.)	Ions qualifiants (u.m.a.)
BDE 28[a]	78,9	80,9
BDE 47[a]	78,9	80,9 ; 324,8
BDE 99[a]	78,9	80,9 ; 402,7
BDE 100[a]	78,9	80,9 ; 402,7
BDE 153[a]	78,9	80,9 ; 561,5
BDE 154[a]	78,9	80,9 ; 561,5
BDE 183[b]	78,9	80,9 ; 562,5
BDE 77 (Etalon interne)[a]	78,9	80,9
BDE 181 (Etalon interne)[b]	78,9	80,9

4.7 Paramètres d'acquisition du détecteur ICP/MS

Les conditions analytiques mises en œuvre pour l'ICP-MS Agilent® 7500 couplé au GC sont présentées dans le
Tableau 9.

Tableau 9 : Paramètres analytiques utilisés pour l'ICP/MS

Paramètres*	Critère fixé
ICP RF Power	700 W
Plasma Gas flow	15 $L.min^{-1}$
Carrier Gas Flow	1,25 $L.min^{-1}$
Make-up Gas Flow	non
Oxygen	Non
Reaction mode	Off
Acquisition mode	Time resolved analysis (1 point par pic)
Integration mode	0,2 s par masse
Isotopes Br	79 & 81

Ces conditions sont données à titre indicatif. Elles seront à adapter en fonction du type de matériel utilisé.

5 Résultats de l'étude de faisabilité

5.1 Séparation chromatographique

Les temps de rétention obtenus sur chacun des deux systèmes chromatographiques mis en œuvre sont indiqués dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Comparaison des temps de rétention obtenus avec les deux types de couplage (min).
italique = étalon interne

Molécules	Temps de rétention sur l'GC/ICP/MS	Temps de rétention sur GC/MS
BDE 1	4,3	4,2
BDE 12	5,4	5,3
BDE 28	6,6	6,4
BDE 47	8,4	8,1
BDE 77	9,2	8,8
BDE 100	10,2	9,8
BDE 99	10,8	10,3
BDE 154	12,5	12
BDE 153	13,4	12,9
BDE 183	16,1	15,6
BDE 181	17,6	17

Un exemple de chromatogramme obtenu par GC/ICP/MS pour la solution étalon la plus basse de la gamme, 0,01 $ng.mL^{-1}$, est présentée en annexe 1.

Les temps de rétention du couplage GC/ICP/MS sont sensiblement identiques à ceux observés en GC/MS (0,1 à 0,6 min d'écart), il n'y a pas de perte en temps d'analyse globale à passer du GC/MS au couplage GC/ICP/MS en dépit d'interfaces qui diffèrent d'un système à l'autre.

5.2 Interférences/Effet matrice

Les chromatogrammes acquis sur le GC/ICP/MS, pour le sédiment se trouvent en annexe 2.
Les chromatogrammes acquis sur le GC/MS, pour le sédiment se trouvent en annexe 3.

Sont présentés les chromatogrammes avec et sans purification pour les deux systèmes.

Un grand nombre des PBDE restent non détectables lorsque l'extrait de sédiment n'est pas purifié avant l'analyse en GC/ICP/MS. Contrairement à ce qui peut être observé lors de l'analyse des organo-étains, l'utilisation du GC/ICP/MS ne permet pas, à elle-seule, d'augmenter la spécificité. Les interférences ne sont pas uniquement liées à des substances bromées mais vraisemblablement à un effet de la matrice très important qui joue sur l'ensemble de l'appareillage, de l'injecteur au détecteur.

Les chromatogrammes obtenus pour l'échantillon purifié sont relativement semblables pour les deux systèmes. Ceci est dû au fait que la détection se fait par rapport au m/z de l'élément brome dans les deux cas, tant en ICP/MS qu'en mode ECNI pour le détecteur MS. Un grand nombre de composés bromés, autres que ceux recherchés dans le cadre de cette étude, sont détectés pour des temps de rétention inférieurs à 10 minutes, fenêtre d'élution typique des PBDE les plus légers.

5.3 Dosage des PBDE dans les sédiments

Les concentrations obtenues pour les PBDE étudiés ici sont présentées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Concentrations déterminées pour les différents PBDE dans le sédiment de référence.

Molécules	Concentrations mesurées par GC/ICP/MS ($ng.kg^{-1}$)* n=2	Gamme indiquée par le certificat de référence ($ng.kg^{-1}$)
BDE 1	0-1	nr
BDE 12	957 - 980	nr
BDE 28	287 - 291	25,8 ± 31,2
BDE 47	18 - 53	94,7 ± 218
BDE 100	89 - 95	106 ± 66,6
BDE 99	nd - nd	17,6 ± 38,0
BDE 154	11 - 22	95,1 ± 206
BDE 153	4 - 7	25,3 ± 73,8
BDE 183	1 - 1	22,4 ± 59,4

nr : non recherché, nd : non détecté, * : concentration avec déduction du blanc

Il ressort des résultats de cette analyse qu'il serait nécessaire de prendre en considération dans le cadre de la surveillance règlementaire les BDE les plus légers au vu de la concentration trouvée en BDE 12.

Les concentrations déterminées pour les autres PBDE sont globalement cohérentes avec les gammes de concentrations indiquées dans le certificat de référence ; exception faite des concentrations observées pour le BDE 28. Ceci pourrait s'expliquer par une dégradation des congénères les plus substitués en congénères plus légers.

6 Conclusion de l'étude de faisabilité

Le GC/ICP/MS peut tout à fait être utilisé pour l'analyse des PBDE, du BDE 1 au BDE 183 contenus dans des sédiments et ce, avec une sensibilité 20 fois plus importante que celle observée en GC/MS « classique » (Cf paragraphe 4.2). Cette sensibilité est essentiellement instrumentale car elle est observée pour les solutions étalons. Une fois l'analyse réalisée sur matrice réelle, les résultats, obtenus sur le sédiment de référence notamment, sont très semblables entre les deux systèmes utilisés (Cf chromatogrammes en Annexe 2 et 3). Ceci est essentiellement dû au fait que les interférences observées sont les mêmes d'un détecteur à l'autre.
L'étape limitante de cette analyse semble être l'injection, une des hypothèses d'amélioration serait d'injecter en split/splitless simple, et non plus en PTV.

En raison des effets matrices très importants, les étapes de purification ne peuvent être évitées même en utilisant l'ICP/MS comme détecteur.

Le couplage GC/ICP/MS pourrait être testé pour les familles de substances possédant un hétéroatome. Toutefois, il y aura un intérêt d'autant plus important à utiliser ce détecteur lorsque le mode de détection classiquement utilisé n'est pas un spectromètre de masse utilisé en mode ECNI; même si les sensibilités peuvent être meilleures, les interférences restent sensiblement identiques. Le gain observé en sensibilité et en réduction des interférences sont très nettement supérieurs pour les organostanniques (détecteur PFPD classique) ou pour les organomercuriels (absorption atomique).

En conclusion, au vu du faible gain en sensibilité apporté par le couplage GC-ICP/MS et compte-tenu du cout d'achat de ce type d'appareil, les techniques couramment utilisées que sont le GC/MS et le GC/PFPD donnent pleinement satisfaction.

7 Références

AFNOR 2009, NF T90-210 (Mai 2009) : Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.

AFSSA, 2006. Avis de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments relatif à l'évaluation des risques liés à la présence de retardateurs de flamme bromés dans les aliments. 2006, Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments: Maisons-Alfort. 31 p.

L. Birnbaum, E. Cohen Hubal, *Environ. Health Perspect.*, 2006. 114(11): p. 1770-1775.

A. de la Cal, E. Eljarrat, D. Barcelo ; Journal of Chromatography, 1021 (2003) 165-173

Directive 2008/105/CE du parlement européen et du conseil du 16 septembre 2008 fixant les Normes de Qualité Environnementales (NQE) dans le domaine de l'eau.

Directive 2009/90/CE de la Commission du 31 juillet 2009 établissant, conformément à la directive 2000/60/CE du Parlement européen et du Conseil, des spécifications techniques pour l'analyse chimique et la surveillance de l'état des eaux

Environnement Canada, 2006. Centre Saint-Laurent. À la recherche des polybromodiphényléthers (PBDE), de nouveaux contaminants chimiques dans l'environnement. 2006.

Fiche substance « Diphényles éthers bromés », Aquaref 2010

K. Hooper, T. A. McDonald, Environmental Health Perspectives, 108 (2000) 387-392

T. Hyötyläinen, K. Hartonen ; Trends in Analytical Chemistry, 21(1), 2002, 13-29

INERIS 2003, DRC- 03-45699/CHEN-AB/AB-03.0522

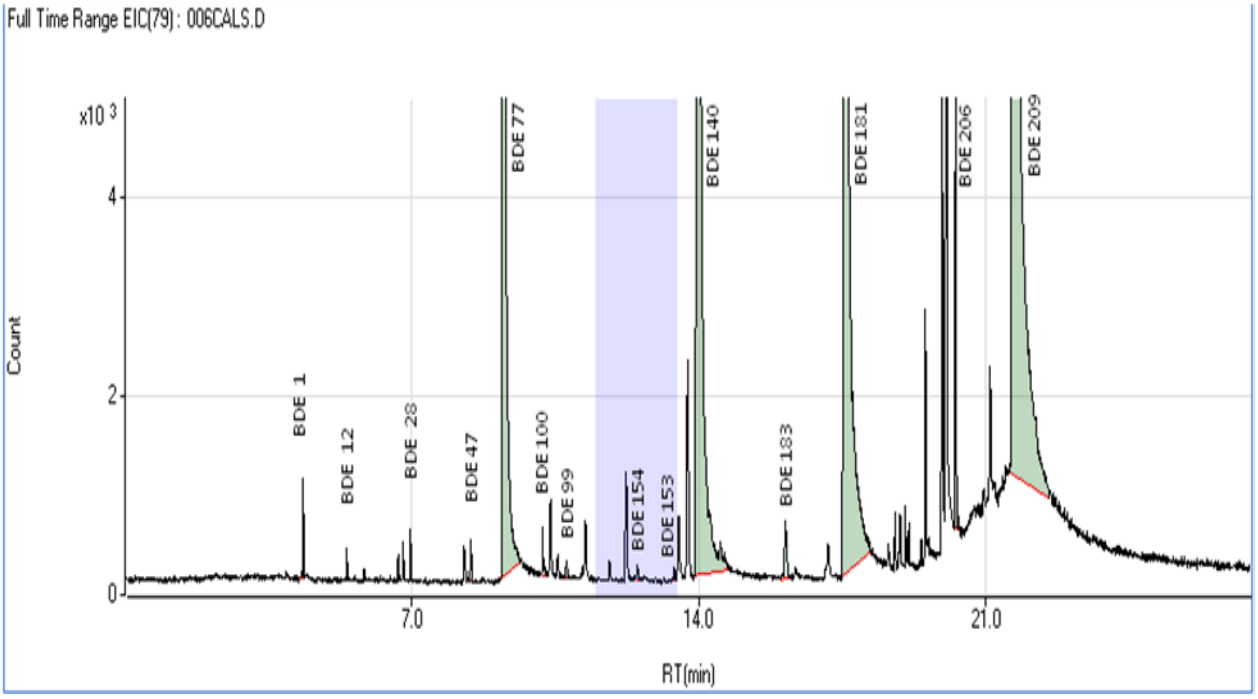
A. Kierkegaard, U. Sellström, M. S. McLachlan ; Journal of Chromatography A, 1216 (2009) 364-375

J. B. Manchester-Neesvig, K. Valters, W.C. Sonzogni, Environmental Science and Technology, 35 (2001) 1072-1077.

8 Liste des annexes

Annexe 1	Chromatogramme obtenu en GC/ICP/MS pour la solution étalon à 0,01 ng.mL^{-1}
Annexe 2	Chromatogrammes pour le GC/ICP/MS
Annexe 3	Chromatogrammes pour le GC/MS

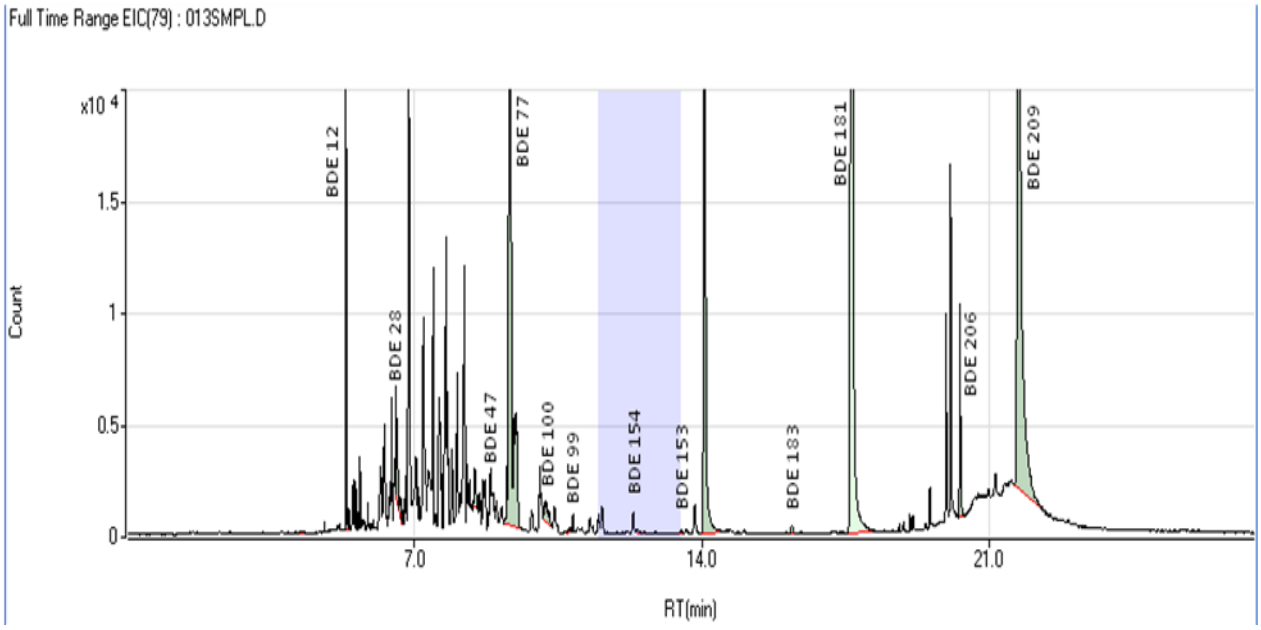
Annexe 1



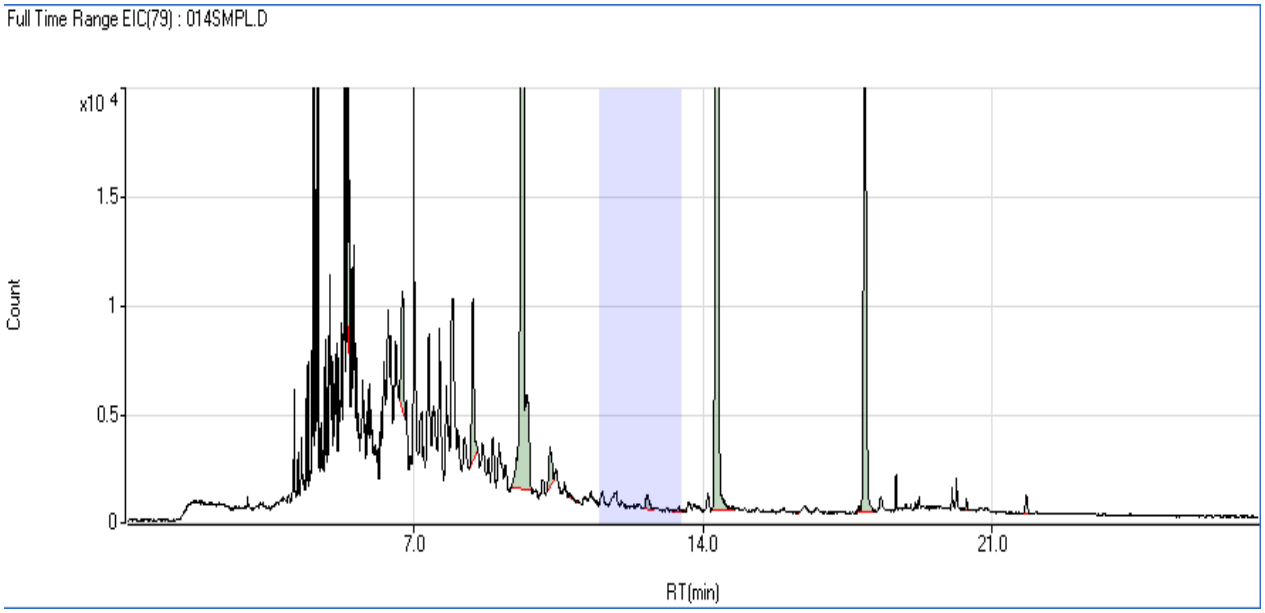
L'étalon BDE 209 correspond à un étalon marqué (13C), non utilisé en GC/ICP/MS, uniquement en GC/MS.

Annexe 2

Echantillon de sédiment purifié

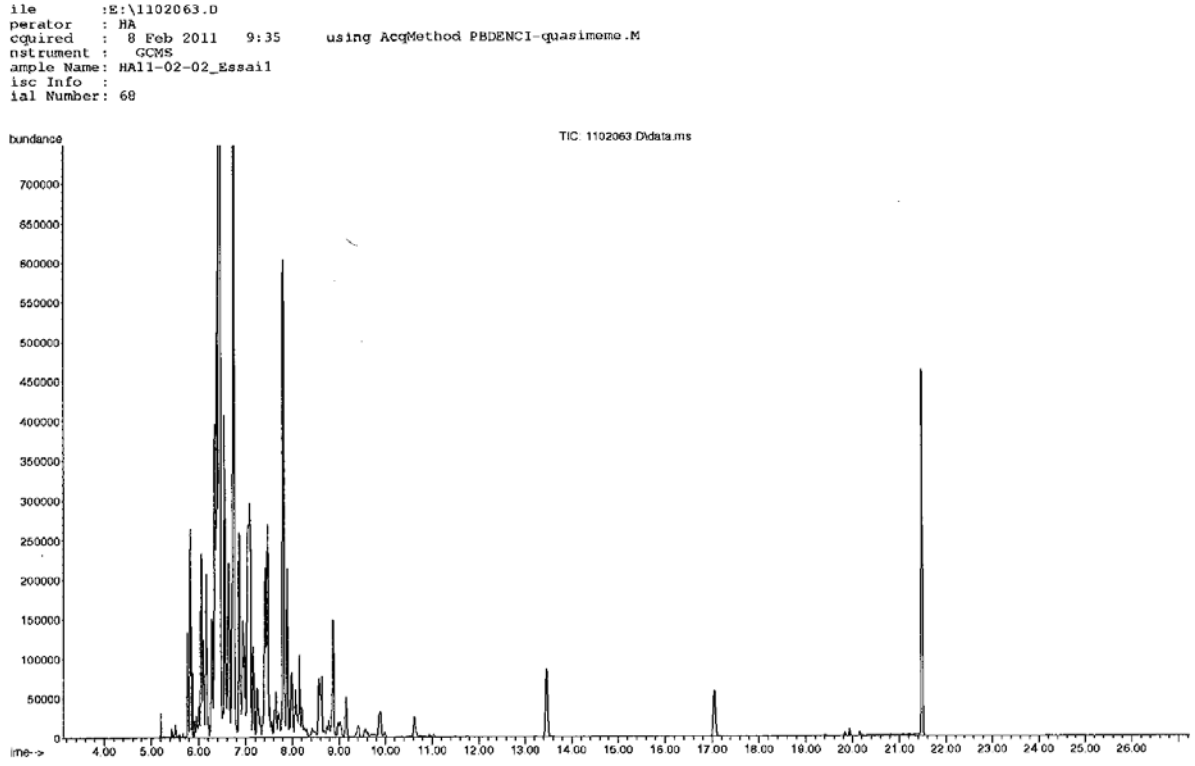


Echantillon de sédiment non purifié



Annexe 3

Echantillon de sédiment purifié



Echantillon de sédiment non purifié

