

# PBDE

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

### Généralités

<b>Nom de la famille de substances</b>	Ethers diphényles polybromés (PBDE)
<b>Nom des substances individuelles</b>	<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>
<b>Code SANDRE des substances individuelles</b>	<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>
<b>Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]</b>	<p>Boue d'épuration : [31]          Sédiment : [6]</p>
<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>Acronyme</b>	PFE / CG / SM
<b>Domaine d'application</b>	<p>De 0,12 ng/g à 25 ng/g pour les congénères tribromés à octabromés          De 1,2 ng/g à 100 ng/g pour le BDE 209.          Facteur limitant : présence de composés soufrés.</p>
<b>Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse</b>	Taux de matières sèches.
<b>Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode</b>	<p>Utilisation de verrerie calcinée.          Protection contre les UV recommandée, tous les BDE sont photodégradables.          Le BDE 209 est thermodégradable.</p>
<b>Interférents</b>	<p>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.</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 :

Matière sèche de boue d'épuration : [128]  
Matière sèche de sédiment : [144]

#### 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 ± 2°C.

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

- Lyophilisation selon la norme NF EN ISO 16720,
- Broyage,
- Tamisage à l'aide d'un tamis vibrant ayant une ouverture de mailles de 0,5 mm.

### Analyse

#### Volume ou masse de la prise d'essai

Matière sèche de sédiment : 1 000 mg  
Matière sèche de boue d'épuration : 1 000 mg

#### Extraction

- PFE

- Une masse d'échantillon pesée précisément est mélangée sous hotte à une masse approximativement égale de terre de diatomées de type Celite® (la Celite® 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

- Récupérer l'extrait.  
Si l'étape de purification n'est pas mise en œuvre, alors :
- Sécher l'extrait par ajout de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 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 1 mL de cyclohexane.

### 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  $\mu\text{m}$ , 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

Conservation à  $4 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### Volume ou masse finale avant analyse :

1 mL de cyclohexane.

### Méthode analytique utilisée :

- 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  $\mu\text{m}$ .
  - Gaz vecteur : Hélium.
  - Débit : 1 mL/min.
  - Injecteur type PTV (Programmed Temperature Vaporization) en mode solvant vent avec insert de 900  $\mu\text{L}$  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	-	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 :

- en IE : 100 µL
- en ICN : 30 µL

• Conditions du spectromètre de masse :

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

- Température de la source : 226 °C.
  - Température du quadripôle : 176 °C.
  - Courant d'ionisation : 35 µA.
  - Energie d'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	Ion(s) quantifiant(s) (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 (ICN)

- Température de la source : 226 °C.
- Température du quadripôle : 176 °C.
- Courant d'ionisation : 35 µA.
- Energie d'électrons : 128 eV.
- Gaz d'ICN: 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
<sup>13</sup> C BDE 209(étalon interne)	494,7	496,7

<b>Equipement<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>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 BDE77, BDE 181 et BDE 209 marqués au <sup>13</sup> C.
<b>Domaine de concentration</b>	En ECNI : de 0,12 ng/mL à 25 ng/mL pour les congénères tribromés à octabromés. De 1,2 ng/mL à 100 ng/mL pour le BDE 209 en gamme d'étalonnage solvant.
<b>Méthode de calcul des résultats</b>	Gamme directe dans le solvant.
<b>Rendement</b>	Voir paragraphe « paramètres de validation de la méthode », ci-dessous. Pas de correction du rendement.
<b>Blancs</b>	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

## Références de la méthode

<b>Norme dont est tirée la méthode</b>	NF 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

## Paramètres de validation de la méthode

<b>Norme utilisée</b>	NF T90-210 (2009)
<b>Domaine de validation</b>	De 0,12 ng/g à 25 ng/g pour les congénères tribromés à octabromés De 1,2 ng/g à 100 ng/g pour le BDE 209.
<b>Matériaux de référence utilisés</b>	Dopage avec un étalon d'une matrice vierge (sable de Fontainebleau) qui suit le même traitement que l'échantillon.
<b>Blancs analytiques</b>	< 0,04 ng/g sauf BDE 209 < 0,4 ng/g.

<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

<p><b>Rendement</b></p> <p>- par type de matrice</p>	<p>Rendements calculés par ajout d'une quantité connue de chacun des composés dans du sable de Fontainebleau, extraction PFE, concentration puis analyse.</p> <p>Sédiment</p> <table border="1" data-bbox="596 398 1281 779"> <thead> <tr> <th>Composés</th> <th>[C] (ng/g)</th> <th>R (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>BDE 28</td><td>1</td><td>99 %</td></tr> <tr><td>BDE 47</td><td>1</td><td>113 %</td></tr> <tr><td>BDE 99</td><td>1</td><td>103 %</td></tr> <tr><td>BDE 100</td><td>1</td><td>117 %</td></tr> <tr><td>BDE 153</td><td>1</td><td>89 %</td></tr> <tr><td>BDE 154</td><td>1</td><td>128 %</td></tr> <tr><td>BDE 183</td><td>1</td><td>56 %</td></tr> <tr><td>BDE 209</td><td>10</td><td>83 %</td></tr> </tbody> </table> <p>Boue</p> <table border="1" data-bbox="596 824 1281 1205"> <thead> <tr> <th>Composés</th> <th>[C] (ng/g)</th> <th>R (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>BDE 28</td><td>1</td><td>98 %</td></tr> <tr><td>BDE 47</td><td>1</td><td>92 %</td></tr> <tr><td>BDE 99</td><td>1</td><td>75 %</td></tr> <tr><td>BDE 100</td><td>1</td><td>98 %</td></tr> <tr><td>BDE 153</td><td>1</td><td>79 %</td></tr> <tr><td>BDE 154</td><td>1</td><td>85 %</td></tr> <tr><td>BDE 183</td><td>1</td><td>85 %</td></tr> <tr><td>BDE 209</td><td>10</td><td>99 %</td></tr> </tbody> </table>	Composés	[C] (ng/g)	R (%)	BDE 28	1	99 %	BDE 47	1	113 %	BDE 99	1	103 %	BDE 100	1	117 %	BDE 153	1	89 %	BDE 154	1	128 %	BDE 183	1	56 %	BDE 209	10	83 %	Composés	[C] (ng/g)	R (%)	BDE 28	1	98 %	BDE 47	1	92 %	BDE 99	1	75 %	BDE 100	1	98 %	BDE 153	1	79 %	BDE 154	1	85 %	BDE 183	1	85 %	BDE 209	10	99 %
Composés	[C] (ng/g)	R (%)																																																					
BDE 28	1	99 %																																																					
BDE 47	1	113 %																																																					
BDE 99	1	103 %																																																					
BDE 100	1	117 %																																																					
BDE 153	1	89 %																																																					
BDE 154	1	128 %																																																					
BDE 183	1	56 %																																																					
BDE 209	10	83 %																																																					
Composés	[C] (ng/g)	R (%)																																																					
BDE 28	1	98 %																																																					
BDE 47	1	92 %																																																					
BDE 99	1	75 %																																																					
BDE 100	1	98 %																																																					
BDE 153	1	79 %																																																					
BDE 154	1	85 %																																																					
BDE 183	1	85 %																																																					
BDE 209	10	99 %																																																					
<p><b>Limite de quantification (LQ)</b></p> <p><b>Limite de détection (LD)</b></p>	<p>- 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).</p> <p>- LD = 1/3 x LQ.</p> <table border="1" data-bbox="568 1393 1310 1845"> <thead> <tr> <th rowspan="2">Composés</th> <th colspan="2">Boues et Sédiments</th> </tr> <tr> <th>LQ (ng/g)</th> <th>LD (ng/g)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>BDE 28</td><td>0,12</td><td>0,04</td></tr> <tr><td>BDE 47</td><td>0,12</td><td>0,04</td></tr> <tr><td>BDE 99</td><td>0,12</td><td>0,04</td></tr> <tr><td>BDE 100</td><td>0,12</td><td>0,04</td></tr> <tr><td>BDE 153</td><td>0,12</td><td>0,04</td></tr> <tr><td>BDE 154</td><td>0,12</td><td>0,04</td></tr> <tr><td>BDE 183</td><td>0,12</td><td>0,04</td></tr> <tr><td>BDE 209</td><td>1,20</td><td>0,40</td></tr> </tbody> </table>	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 209	1,20	0,40																									
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 209	1,20	0,40																																																					
<p><b>Incertitudes (%) sur les résultats</b></p> <p>- par type de matrice</p> <p>- par niveau de concentration</p>	<p>&lt; 60% @ LQ</p>																																																						

**- par molécule**  
(reproductibilité avec méthode de détermination)

## Contacts

**Auteurs**

Claudine CHATELLIER ; Saïd KINANI, Olivier AGUERRE-CHARIOL

**Institut**

INERIS

**Contact**

[claudine.chatellier@ineris.fr](mailto:claudine.chatellier@ineris.fr) ; [Francois.lestremau@ineris.fr](mailto:Francois.lestremau@ineris.fr)