

Famille des PBDE

Méthode d'analyse dans l'eau brute (MES < 0,1 g/L) et l'eau filtrée (MES > 0,1 g/L)

par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse en tandem

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 ether (2,2',4,4',5',6-hexabromodiphenyl ether selon Ballschmitter)
Code SANDRE des substances individuelles	BDE 28 : 2920. BDE 47 : 2919. BDE 99 : 2916. BDE 100 : 2915. BDE 153 : 2912. BDE 154 : 2911.
Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]	Eau : [3]
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
Acronyme	ELL / CG / SM/SM
Domaine d'application	De 0,5 à 20 ng/L pour le BDE28 et de 0,5 à 30 ng/L pour les autres BDE. Facteur limitant : taux de MES
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	Utilisation de verrerie calcinée. Protection contre les UV recommandée, tous les BDE sont photodégradables.

Interférents

Les interférents spécifiques signalés au § 4 de la norme NF EN ISO22032 n'ont pas été testés en raison de l'application d'une technique plus spécifique.

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 :**

Eau brute : [23] (si MES < 0,1 g/L)
Eau filtrée : [3] (si MES > 0,1 g/L)

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 ± 2°C.

Filtration :

- Type de filtre et méthode de nettoyage :
- Type de support de filtration :

Aucune dans le cas où les MES < 0,05 g/L, sinon

Filtre en fibre de verre de porosité 0,7 µm.

Les filtres sont prélavés par filtration de 150 ml d'eau déminéralisée.

Support en verre ou en acier inoxydable.

Pré-traitement des échantillons liquide ou solide

Aucun.

Analyse**Volume ou masse de la prise d'essai**

Eau brute : 1 000 mL
Eau filtrée : 1 000 mL

Extraction

- Liquide / Liquide

- Solvant : DCM
- Nombre de cycles : 3,
- Volume par cycle : 50 mL, 50 mL puis 20 mL.
- Durée d'extraction par cycle : 10 min.
- Récupérer l'extrait.
-

	<p>- 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, si l'étape de purification n'est pas mise en œuvre à 2 mL par de l'hexane, si l'étape de purification est mise en œuvre</p>
<p>Purification optionnelle</p>	<p>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) :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 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. <ol style="list-style-type: none"> 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.
<p>Conservation de l'extrait</p>	<p>Conservation à +4°C.</p>
<p>Volume ou masse finale avant analyse :</p>	<p>1 mL d'isooctane.</p>
<p>Méthode analytique utilisée :</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Conditions chromatographiques : <ul style="list-style-type: none"> -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 : 1,5 mL/min.

-Injecteur type PTV (Programmed Temperature Vaporization) en mode solvant vent avec insert de 900 μ L à simple restriction, désactivé, avec laine de verre.

-La programmation en température de l'injecteur est :

Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée (min.)
90	-	0,4
340	200	20

-La programmation en débit de l'injecteur est :

Temps (min)	Débit de fuite (split) mL/min
initial	30
0,01	off
2	30

-La 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 μ L

- Conditions du spectromètre de masse :

-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 μ A

-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 transitions de quantification (Q) et de qualification (q) sont présentées dans le tableau ci-après.

Composés	Temps de rétention (min)	Plage d'acquisition (min)	Transition (u.m.a.)	Energie de transition (V.)
BDE 28 (Q) BDE 28 (q) BDE 28*	6,4	4 à 7,5	406 > 246 247 > 140 417 > 258	10 25 10
BDE 47 (Q) BDE 47 (q) BDE 47*	8,1	7,5 à 9	486 > 326 326 > 138 498 > 338	15 40 15
BDE 99 (Q) BDE 99 (q) BDE 99*	10,5	9 à 11,8	564 > 404 404 > 137 576 > 418	30 50 30
BDE 100 (Q) BDE 100 (q) BDE 100*	9,9		564 > 404 404 > 137 576 > 418	50 50 30
BDE 153 (Q) BDE 153 (q) BDE 153*	13,2	11,8 à 13,8	644 > 484 484 > 375 656 > 496	30 10 30
BDE 154 (Q) BDE 154 (q) BDE 154*	12,3		644 > 484 484 > 375 656 > 496	30 40 30

**Equipement ¹
(modèles
utilisés) :**

Appareil de chromatographie : VARIAN 450[®]
 Détecteur de masse : VARIAN TQ320[®] (triple quadripôle).
 Passeur d'échantillon : CombiPAL[®].
 Injecteur large volume (PTV) : injecteur VARIAN 1079[®].

**Type
d'étalonnage**

Interne. Dilution isotopique.

**Modèle utilisé
Etalons /
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 de 0,5 à 30 ng/L pour les autres BDE
 En matrice dopée (eau de source).

**Méthode de
calcul des
résultats**

Etalonnage en matrice dans l'eau de source (Evian).

Rendement

Voir paragraphe « paramètres de validation de la méthode », ci-dessous.
 Pas de correction du rendement.

Blancs

Appareillage : inférieur à la LQ/3 de la méthode
 Réactifs : inférieur à la LQ/3 de la méthode
 Méthode : inférieur à la LQ/3 de la méthode
 Matrice (eau de source) : inférieur à la LQ/3 de la 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

Références de la méthode

Norme dont est tirée la méthode

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)

Niveau de validation selon Norman

Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée

NF T90-210:2009)

Domaine de validation

De 1 à 500 ng/L sauf pour le BDE 209 de 10 à 5 000 ng/L d'eau de source.

Matériaux de référence utilisés

Pas de matériaux de référence disponible.
Dopage avec un étalon d'une matrice vierge (eau de source) qui suit le même traitement que l'échantillon.

Blancs analytiques

< LQ/3 pour les composés étudiés.

Rendement

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 %.

- par type de matrice

Matrice Eau potable
(n = 3)

	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %
BDE 28	0,5	99	1	88	2	102	5	89	10	109	20	100
BDE 47	0,5	80	1	89	2	108	5	102	10	126	20	111
BDE 99	0,5	89	1	89	2	106	5	97	10	114	20	91
BDE 100	0,5	92	1	90	2	99	5	100	10	120	20	98
BDE 153	0,5	123	1	96	2	101	5	86	10	125	20	94
BDE 154	0,5	70	1	101	2	128	5	101	10	113	20	97

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

	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %
BDE 28	0,5	95	1	100	2	91	5	88	10	95	20	103
BDE 47	0,5	85	1	95	2	94	5	89	10	99	20	104
BDE 99	0,5	90	1	105	2	91	5	87	10	97	20	99
BDE 100	0,5	102	1	104	2	98	5	91	10	99	20	102
BDE 153	0,5	100	1	96	2	97	5	88	10	99	20	98
BDE 154	0,5	109	1	115	2	97	5	90	10	100	20	98

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

	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %	Niv.	R %
BDE 28	0,5	90	1	96	2	84	5	99	10	122	20	95
BDE 47	0,5	79	1	98	2	89	5	100	10	118	20	102
BDE 99	0,5	87	1	137	2	101	5	97	10	123	20	97
BDE 100	0,5	72	1	96	2	86	5	86	10	115	20	96
BDE 153	0,5	100	1	115	2	98	5	98	10	112	20	95
BDE 154	0,5	115	1	111	2	78	5	107	10	122	20	92

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

-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 x LQ.

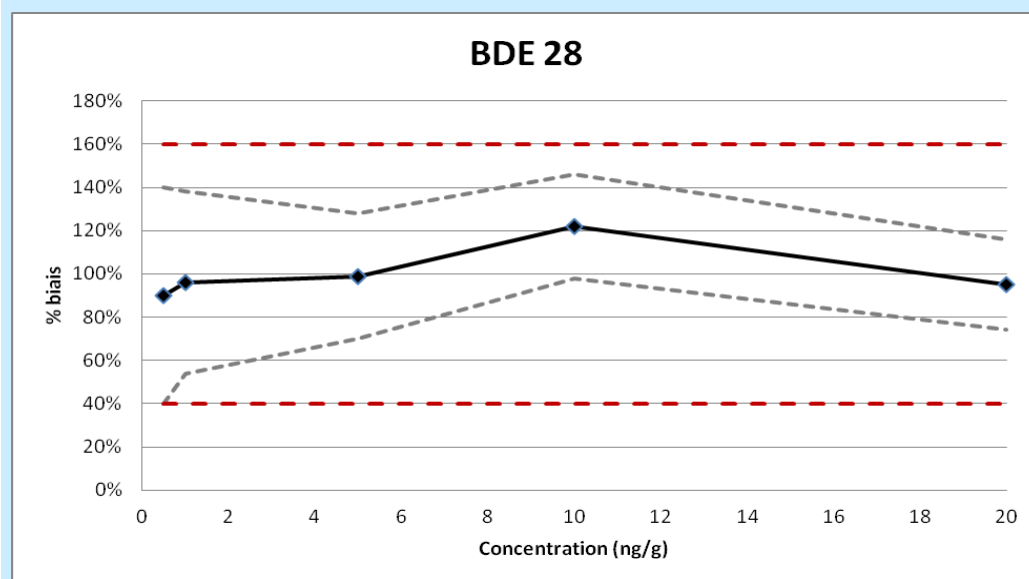
Substances	LQ (ng/L)	LD (ng/L)
BDE 28	0,5	0,17
BDE 47	0,5	0,17
BDE 99	0,5	0,17
BDE 100	0,5	0,17
BDE 153	0,5	0,17
BDE 154	0,5	0,17

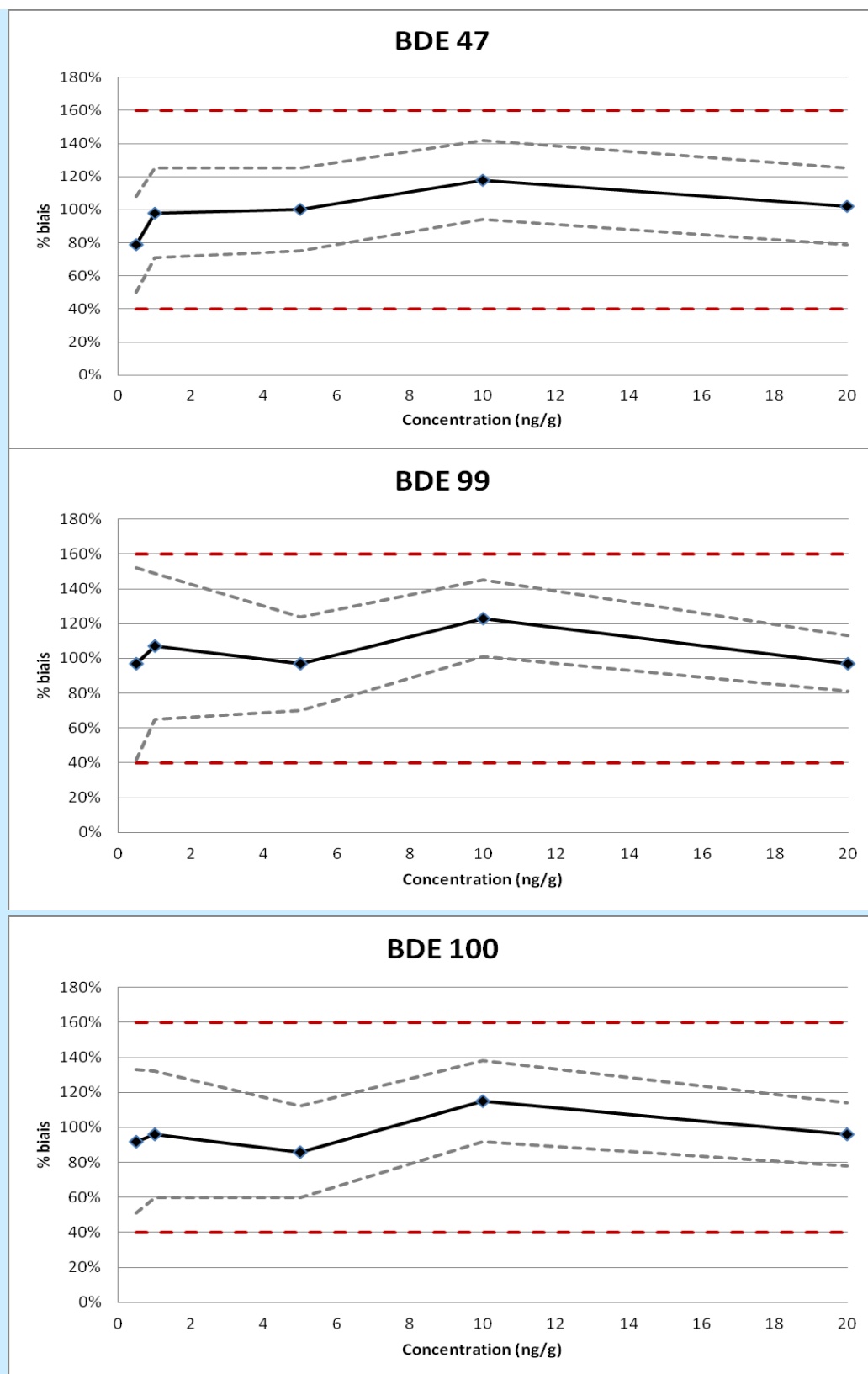
Incertitudes (%) sur les résultats

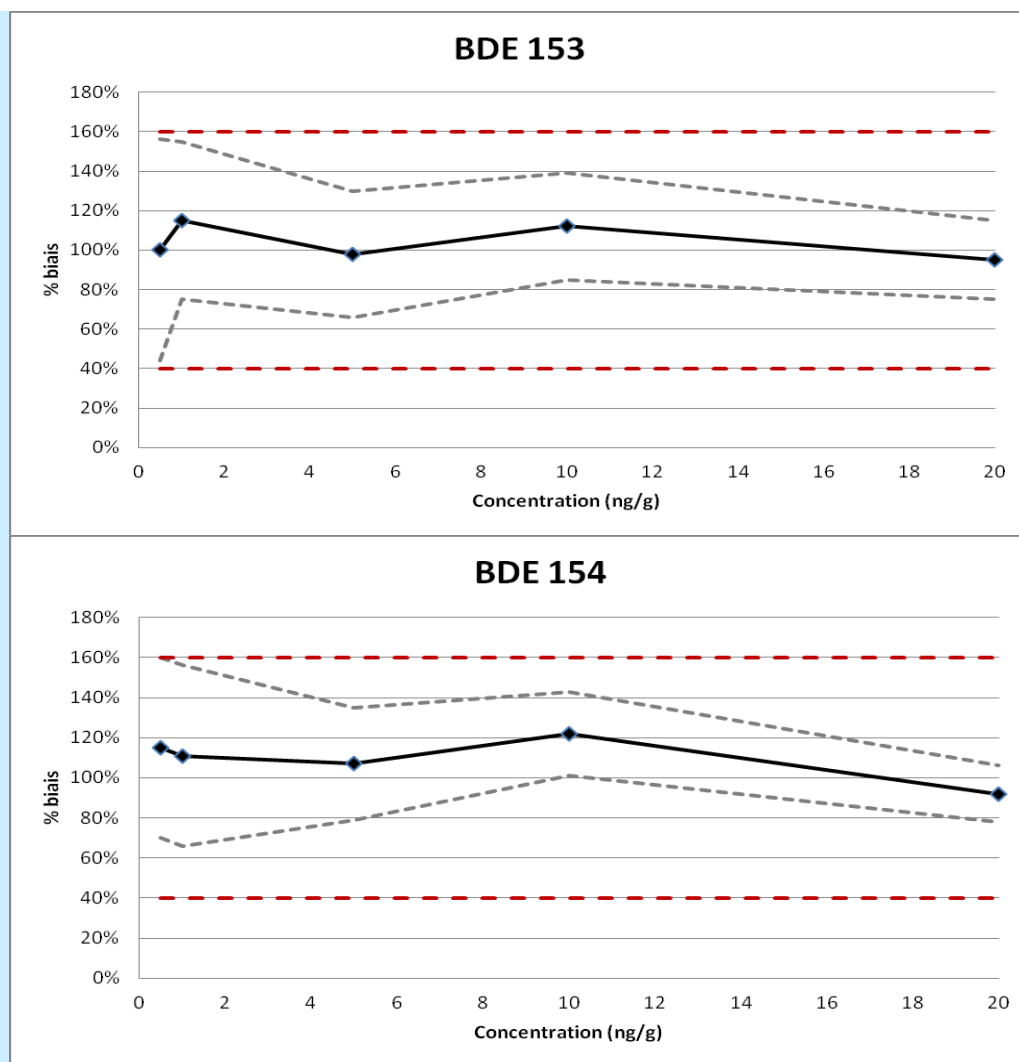
Estimation des incertitudes réalisée à partir des données de fidélité intermédiaire par interpolation à différents niveaux de concentration couvrant le domaine de la méthode.

Facteur d'élargissement : $k = 2$

- par niveau de concentration
- par molécule







Contacts

Auteur	Claudine CHATELLIER ; François LESTREMAU ; Hervé ADRIEN
Institut	INERIS
Contact	claudine.chatellier@ineris.fr ; Francois.lestremau@ineris.fr ; herve.adrien@ineris.fr