HAL
open science

6 polybromodiphényléthers, 17 polychlorobiphényles et 8 organochlorés. Méthode d'analyse dans les sédiments et les matières en suspension

E. Lionard, Cecile Miege

To cite this version:

E. Lionard, Cecile Miege. 6 polybromodiphényléthers, 17 polychlorobiphényles et 8 organochlorés. Méthode d'analyse dans les sédiments et les matières en suspension. 2013, pp.13. hal-02601961

HAL Id: hal-02601961

https://hal.inrae.fr/hal-02601961

Submitted on 16 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

6 polybromodiphényléthers, 17 polychlorobiphényles et 8 organochlorés
Méthode d'analyse dans les sédiments et les matières en suspension

Généralités

Nom de la famille de substances	Polybromodiphényléthers (PBDEs), Polychlorobiphényles (PCBs), Polychlorobiphényles Indicateurs (PCBs I), Polychlorobiphényles Dioxin-like (PCBs DL), Organochlorés (OCl)
Nom des substances individuelles	PBDEs : BDE 28, BDE 47, BDE 99, BDE 100, BDE 153, BDE 154 PCBs I : PCB 28, PCB 52, PCB 101, PCB 118, PCB 138, PCB 153, PCB 180 PCBs DL : PCB 77, PCB 81, PCB 105, PCB 123, PCB 126, PCB 156, PCB 157, PCB 167, PCB 169, PCB 189 OCl : Hexachlorobenzène (HCB), Hexachlorobutadiène (HCBD), pp'-DDT, op'-DDT, pp'-DDE, pp'-DDD, γ-Hexachlorocyclohexane (lindane, γ HCH), Pentachlorobenzène (PeCB)
Code SANDRE des substances individuelles	BDE 28: 2920 BDE 47: 2919 BDE 99: 2916 BDE 100: 2915 BDE 153: 2912 BDE 154: 2911 PCB 28: 1239 PCB 52: 1241 PCB 101: 1242 PCB 118: 1243 PCB 138: 1244 PCB 153: 1245 PCB 180: 1246 PCB 77: 1091 PCB 81: 5432 PCB 105: 1627 PCB 123: 5434 PCB 126: 1089 PCB 156: 2032 PCB 157: 5435 PCB 167: 5436 PCB 169: 1090 PCB 189: 5437 HCB: 1199 HCBD: 1652 pp'-DDT: 1148 op'-DDT: 1147 pp'-DDE: 1146 pp'-DDD: 1144 γ HCH: 1203 PeCB: 1888

Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]	Sédiments [6] Matières en suspension (MES) [7] échantillonnées par trappe à sédiments ou centrifugeuse en continu
Principe de la méthode	- Congélation, lyophilisation, broyage et homogénéisation de l'échantillon - Dopage avec des traceurs analytiques (BDE 77, PCB 34, PCB 141, PCB 198, PCB 209) - Extraction par fluide pressurisé (PFE) - Evaporation - Purification sur phase solide (SPE) - Evaporation - Reprise avec une solution d'isooctane contenant les étalons internes (tétrachloroxylène (TCX) et octachloronaphtalène (OCN)) à 10,5 µg/L - Ajout de la poudre de cuivre activé - Dosage par chromatographie gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons (GC-ECD)
Acronyme	PFE/SPE/GC-ECD
Domaine d'application	Les limites de quantification sont de l'ordre de 0,5 à 2,5 ng/g poids sec. Les concentrations maximales avoisinent les 250 ng/g.
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Taux de matière sèche (selon NF EN 12880)
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	Toute la verrerie doit être maintenue dans un parfait état de propreté. Pour cela, après lavage à la machine (détergent puis acide acétique utilisé comme neutralisant), toute la verrerie est rincée à l'acétone d'une pureté conforme à l'analyse d'ultra traces. Le sable d'Ottawa doit être calciné dans un four à moufle (450°C pendant 4h) puis rincé à l'acétone afin de s'assurer de l'élimination de tous les interférents possibles. Ce sable est ensuite stocké dans un flacon en verre et placé dans une étuve à 50°C. Etant donné la volatilité de certains organochlorés, il est primordial de ne pas évaporer les extraits à sec. Les extraits et solutions contenant du pp'-DDT doivent être conservés au congélateur afin d'éviter la dégradation du composé en pp'-DDE et pp'-DDD. Les échantillons sont stockés pour une durée illimitée à température ambiante dans un endroit sec et à l'abri de la lumière. Le taux d'humidité est vérifié et doit rester inférieur à 3%. Une matrice de MES de contrôle (matériel de référence interne), stockée dans les mêmes conditions est analysée à chaque série d'analyse pour vérifier la stabilité des échantillons
Interférents (préciser la matrice)	Interférents identifiés : Sur le PeCB lorsque le sable d'Ottawa est mal calciné. Dans ce cas, la quantification du PeCB se fait après soustraction de la concentration de l'interférent ou l'analyse est refaite s'il reste assez d'échantillon. Matrices testées : matrices de la validation soit 2 sédiments (lac et cours d'eau) et 3 MES (cours d'eau) ; et échantillons de MES

	analysés dans le cadre du programme de recherche « Observatoire des sédiments du Rhône ».

***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 :	Sédiments : fraction analysée inférieure à *2* mm [code SANDRE 32] MES (matières en suspension) : fraction brute [code SANDRE 41] échantillonnée par trappe à sédiments ou centrifugeuse.
Conditionnement et conservation des échantillons - Protocole : - Nature du contenant de stockage : - Lavage du contenant : - Résultats de l'étude de stabilité (durée de stabilité, température,…) :	 Avant pré-traitement : l'échantillon est stocké au congélateur à environ – 20 °C. Après pré-traitement : stocker les échantillons à température ambiante dans un endroit sec et à l'abri de la lumière, pour une durée illimitée. Flacons en verre ambré avec bouchon en polypropylène Lavage à la machine (avec détergent puis acide acétique) Rinçage à l'acétone « pour analyse de résidus ». S/O
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Sédiments et MES : Tamiser les sédiments sur un tamis < 2 mm en inox. Lyophiliser les sédiments/MES à –60°C sous une pression de 0,035 mbar. Lorsque cela est nécessaire, l'échantillon est broyé afin d'obtenir un échantillon homogène.

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)	Sédiments / MES : 1 g lyophilisé (poids sec)
Extraction - PFE (T°c, P, solvant d'extraction, nombre de cycles, % de flush)	<u>Extraction PFE avec cellule de 11 ml :</u> Placer 1 filtre en cellulose au fond de la cellule PFE ainsi qu'une spatule de sable d'Ottawa. Peser environ exactement 1 g de sédiment/MES lyophilisé dans un tube pyrex et homogénéiser avec du sable d'Ottawa puis transvaser dans la cellule de PFE de 11 mL. Ajouter 100 µL d'une solution de traceurs analytiques (BDE 77, PCB 34, PCB 119, PCB 141, PCB 198, PCB 209) à 1 mg/L dans l'isooctane, pour obtenir une concentration de dopage de 100 ng/g poids sec. Laisser l'ensemble en contact à l'air libre jusqu'à évaporation du solvant (10 min). Rajouter une spatule de sable puis homogénéiser à l'aide d'une petite spatule. Compléter le volume

restant de la cellule avec du sable d'Ottawa et tasser le tout. Placer ensuite un filtre en cellulose sur le dessus et refermer la cellule. Le programme d'extraction est le suivant :

Durée (min)	Etape
5	Préchauffage
5	Chauffage à 80°C
2	Phase statique avec cyclohexane/ acétone (90/10 v/v) à 80°C et 100 bars pendant 2 minutes puis vidange (50% du volume de la cellule). Cycle répété 3 fois
1	Purge

Ajouter 25 µL de dodécane à l'extrait et évaporer sous pression réduite sur système Syncore® (Büchi), puis finir l'évaporation sous courant d'azote (jusqu'au volume résiduel de dodécane). Reprendre l'échantillon dans 1 mL de cyclohexane.

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

Sur cartouches Florisil®, 1 g, 6 mL.
Conditionnement : 8 mL de cyclohexane (5% DCM) puis 8 mL de cyclohexane.
Percolation : Déposer l'extrait de 1 mL sur la cartouche. Rincer le tube contenant l'extrait avec 0,5 mL de cyclohexane puis disposer sur la cartouche.
Elution : 2 * 2,5 mL de cyclohexane (5% DCM)

Ajouter 25 µL de dodécane à l'extrait.
Evaporer l'extrait sous azote jusqu'au volume de dodécane résiduel (environ 50 µL). Reprendre avec 950 µL d'une solution d'étalons interne (TCX + OCN) à 10,5 µg/L dans l'isooctane, de façon à obtenir une concentration finale de 10 ng/g poids sec.
Mettre en contact l'échantillon avec environ 2,5 g de poudre de cuivre activé et, après agitation, laisser 24h au réfrigérateur. Récupérer la fraction liquide par pipetage

Conservation de l'extrait

2 mois au congélateur

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	Colonne 1 : Colonne RTX-5 (Restek®) 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm + 10 m de colonne de garde. Température injecteur : 280°C Température détecteur : 300°C Programmation de température

Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée (min.)
80		1,0
150	20	5,0
220	20	0,0
260	2	0,0
300	20	5,0

Temps d'analyse : 40 min
Volume d'injection : 2 µL
Mode d'injection : splitless (split au bout de 0,75 min)
Ordre d'élution :

HCB
PeCB
TCX
HCBD
Gamma HCH
PCB 34
PCB 28
PCB 52
PCB 101
PCB 119
pp'-DDE + PCB 81
PCB 77
PCB 123
PCB 118
BDE 28
pp'-DDD
op'-DDT
PCB 153
PCB 105
PCB 141
pp'-DDT
PCB 138
PCB 126
PCB 167
PCB 156
PCB 157

PCB 180
BDE 47
PCB 169
PCB 198
BDE 77
PCB 189
BDE 100
BDE 99
OCN
PCB 209
BDE 154
BDE 153

Colonne 2 : Colonne RTX-PCB (Restek®) 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm + 10 m de colonne de garde.
Température injecteur : 280°C
Température détecteur : 300°C

Programmation de température

Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée (min.)
80		1,0
240	20	0,0
280	2	0,0
300	20	10,0

Temps d'analyse : 40 min
Volume d'injection : 2 µL
Mode d'injection : splitless (split au bout de 0,75 min)
Ordre d'élution :

HCB
PeCB
TCX
HCBD
Gamma HCH
PCB 34
PCB 28
PCB 52
PCB 101
PCB 119
pp'-DDE
PCB 81
PCB 77
PCB 123
op'-DDT

PCB 118
BDE 28
PCB 153
pp'-DDD
PCB 141
PCB 105
pp'-DDT+ PCB 138
PCB 126
PCB 167
PCB 156
PCB 157 + PCB 180
BDE 47
PCB 198
PCB 169
BDE 77
PCB 189
BDE 100
BDE 99
PCB 209
OCN
BDE 154
BDE 153

Temps total d'analyse : 80 min

Equipements [1] (modèles utilisés) :	GC-ECD (CP 3800 Varian).
Type d'étalonnage	Interne
Modèle utilisé **Etalons / Traceurs utilisés** **Domaine de concentration**	Quadratique Etalons internes (OCN et TCX) Traceurs de méthode (PCB 34, PCB 119, PCB141, PCB 198, PCB 209 et BDE 77) De 0,5 à 250 ng/g poids sec
Méthode de calcul des résultats	Compte tenu que la quantification de certains composés (pp' DDE et PCB 81 sur RTX-5 et pp'-DDT, PCB 138, PCB 157 et PCB 180 sur RTX-PCB) n'est réalisable que sur l'une des deux colonnes (coélution), les deux colonnes sont susceptibles d'être utilisées pour donner un résultat de concentration. Le résultat de concentration pour chaque molécule correspond à la moyenne des concentrations obtenues sur la première et la deuxième colonne. Dans le cas de coélution, la concentration est évaluée que sur l'une des deux colonnes ; et on « confirme » ce résultat en vérifiant que la somme des concentrations individuelles est égale à la concentration des coélués. Ces résultats de concentration sont exprimés en ng/g de poids sec.

[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

Rendement

Utilisation du rendement : chaque résultat est corrigé par le rendement du traceur qui lui est associé selon la matrice de corrélation réalisée sur l'ensemble des résultats de validation. Le tableau ci-dessous reprend chaque substance et son traceur associé.

Substance	Traceur
HCB	PCB 34
PeCB	PCB 34
HCBD	PCB 34
γ HCH	PCB 34
PCB 28	PCB 34
PCB 52	PCB 34
PCB 101	PCB 119
PCB 77	PCB 119
PCB 123	PCB 119
PCB 118	PCB 141
BDE 28	PCB 141
pp'-DDD	PCB 119
op'-DDT	PCB 141
PCB 153	PCB 141
PCB 105	PCB 141
pp'-DDT	PCB 198
PCB 138	PCB 141
PCB 126	PCB 141
PCB 167	PCB 198
PCB 156	PCB 209
PCB 157	BDE 77
PCB 180	PCB 198
BDE 47	PCB 198
PCB 169	BDE 77
PCB 189	PCB 209
BDE 100	PCB 209
BDE 99	PCB 209
BDE 154	PCB 209
BDE 153	PCB 209
PCB 81	PCB 119
pp'-DDE	PCB 119

Pour la confirmation des résultats, nous acceptons un pourcentage de différence relative (RPD) de 25% pour une concentration supérieure à 3 LQ et de 40% entre la LQ et 3 LQ.

Blancs

Un blanc appareillage (i.e. injection d'une solution d'isooctane) est effectué à chaque série d'analyses afin de vérifier la propreté de l'appareillage utilisé. La concentration mesurée est généralement <LQ.

Un blanc méthode est réalisé à chaque série d'extraction. Pour ce faire, mettre du sable d'Ottawa dans une cellule PFE puis appliquer la totalité du protocole. La concentration mesurée est généralement <LQ.

	Soustraction du blanc : effectuée si la contamination présente une concentration supérieure à la LQ (cas rare).

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante	
Norme dont est tirée la méthode	
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée **Domaine de validation**	Adaptation de la NF T90-210 (mai 2009) 0,5 à 250 ng/g (0,5 à 200 ng/g pour PeBC, HCBD, γ HCH, PCB 28 et PCB 123)
Matériaux de référence utilisés	Un même échantillon de MES du Rhône (matériel de référence interne, cours d'eau : Bourbre) est extrait et analysé pour chaque série d'analyse. Cet échantillon sert à l'établissement de cartes de contrôle.
Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable)	*Généralement < LQ*
Rendement **- par niveau de concentration**	Pour n=10, i.e. 2 sédiments et 3 MES, chacun en duplicat. Les rendements affichés sont corrigés du rendement du traceur. **Pour la colonne RTX-5 :**

Substances	Dopage à 50 ng/g Rendement (%)	CV %	Dopage à 200 ng/g Rendement (%)	CV %
BDE 28	99	17	100	7
BDE 47	110	7	111	4
BDE 99	104	7	105	2
BDE 100	106	4	109	2
BDE 153	105	11	112	6
BDE 154	106	8	109	4
PCB 28	92	14	97	6
PCB 52	101	12	111	15
PCB 101	106	6	111	17
PCB 118	110	11	116	20
PCB 138	92	13	96	3
PCB 153	127	20	107	17
PCB 180	109	5	112	15
PCB 77	108	12	116	16
PCB 105	97	11	100	3
PCB 123	95	18	95	4
PCB 126	111	11	110	13
PCB 156	109	15	106	3
PCB 157	104	8	104	4
PCB 167	107	12	103	2
PCB 169	95	5	101	5
PCB 189	93	9	97	3
HCB	34	58	37	42
HCBD	64	11	103	4
pp'-DDT	113	13	107	9
op'-DDT	108	7	100	5
pp'-DDD	109	8	101	7
PeCB	66	18	88	9
γ HCH	77	7	98	3

Rendements des traceurs :

Traceurs	Dopage à 50 ng/g		Dopage à 200 ng/g	
	Rendement (%)	CV (%)	Rendement (%)	CV (%)
PCB 34	105	20	109	21
PCB 119	99	15	102	16
PCB 141	95	13	97	13
PCB 198	84	10	86	9
PCB 209	77	8	78	6
BDE 77	85	10	84	7

Pour la colonne RTX-PCB :

Substances	Dopage à 50 ng/g Rendement (%)	CV (%)	Dopages à 200 ng/g Rendement (%)	CV (%)
BDE 28	107	6	111	5
BDE 47	109	9	110	4
BDE 99	109	5	106	4
BDE 100	107	9	107	4
BDE 153	113	4	112	6
BDE 154	111	6	110	5
PCB 28	99	11	103	6
PCB 52	101	17	110	11
PCB 101	102	16	102	8
PCB 118	106	14	103	8
PCB 153	100	11	103	8
PCB 77	108	13	106	8
PCB 81	114	9	109	8
PCB 105	109	14	103	7
PCB 123	108	15	104	6
PCB 126	101	10	102	7
PCB 156	96	17	92	8
PCB 167	103	7	102	7
PCB 169	96	17	92	8
PCB 189	117	15	105	13
HCB	22	71	44	63
HCBD	67	17	116	17
op'-DDT	107	13	104	8
pp'-DDD	100	11	103	8
pp'-DDE	96	9	110	7
PeCB	61	21	96	15
γ HCH	73	12	111	7

Rendements des traceurs :

Traceurs	Dopage à 50 ng/g		Dopage à 200 ng/g	
	Rendement (%)	CV (%)	Rendement (%)	CV (%)
PCB 34	77	13	84	7
PCB 119	80	14	84	7
PCB 141	80	13	83	7
PCB 198	76	14	77	8
PCB 209	74	11	78	7
BDE 77	86	21	88	13

La variabilité des performances obtenues pour HCB s'explique par la volatilité de cette substance (perte lors de l'étape d'évaporation). Le résultat rendu pour HCB est donc qualitatif.

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

Limite de quantification(LQ)
Limite de détection (LD)
(indiquez la méthode de détermination en précisant la matrice testée)

Limites de quantification validées selon la norme NF T90-210 (mai 2009) par le dopage d'une matrice « blanche » de sédiment et vérification du test d'exactitude (LQ +/- 60 % × LQ).

Substance	LQ (ng/g p.s.)	n
HCB*	0.5	5
PeCB*	0.5	5
PCB 28*	0.5	5
PCB 101	0.5	5
PCB 118*	0.5	5
BDE 28*	0.5	5
PCB 153	0.5	5
PCB 105*	0.5	5
PCB 138*	0.5	5
PCB 126	0.5	5
PCB 167	0.5	5
PCB 156	0.5	5
PCB 157	0.5	5
PCB 180	0.5	5
BDE 47	0.5	5
PCB 169	0.5	5
PCB 189	0.5	5
BDE 100	0.5	5
BDE 99	0.5	5
BDE 154	0.5	5
pp' DDE	0.5	5
PCB 81	0.5	5
γ HCH	1	3
PCB 52	1	3
PCB 77	1	3
PCB 123	1	3
pp' DDD	1	3
op' DDT	1	3
pp' DDT	1	3
BDE 153	1	3

(*) Pour ces molécules, la composante de fidélité n'a pas pu être évaluée selon la T90-210 compte tenu de leur stabilité.

Pour l'HBCD : la limite de quantification n'a pas pu être évaluée car la matrice n'est pas blanche pour ce composé. Néanmoins, la LQ analytique est estimée à 0.5 ng/g p.s. (10x bruit de fond).

Incertitudes (%) sur les résultats
- par type de matrice

La fidélité est évaluée et présentée dans la rubrique « rendement ». Il s'agit des CV associés à l'analyse d'échantillons en duplicat pour 5 matrices différentes (2 sédiments et 3 MES) dans des conditions de

- par niveau de concentration **- par molécule** (reproductibilité avec méthode de détermination)	fidélité intermédiaire. L'incertitude est évaluée pour quelques molécules suite à la participation au test d'aptitude « Proficiency testing 13CS3 » de Quality Consult en mai 2013 (13 participants) : Incertitudes élargies avec un facteur k=2 observées dans cet essai d'aptitude

Substance	Incertitude
pp' DDD	11 %
pp' DDE	13 %
op' DDT	19 %
pp' DDT	22 %
γ HCH	19 %
PCB 28	14 %
PCB 52	6 %
PCB 101	10 %
PCB 118	9 %
PCB 138	13 %
PCB 153	8 %
PCB 180	12 %

Ces données d'incertitude seront complétées par la suite à partir des cartes de contrôle de concentrations d'une matrice interne de référence (MES de la Bourbre).

Contacts

Auteurs	E. Lionard et C. Miège
Institut	Irstea
Contact	cecile.miege@irstea.fr