



**PBDE dans les boues et sédiments :**  
**Mise en place d'une méthode**  
**d'extraction automatisée (ASE)**

Rapport final

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable  
Direction de l'Eau  
20, Avenue de Ségur – 75302 PARIS 07 SP

*A. BECUE*

*C. DENIZE*

*Direction des Risques Chroniques*  
*Chimie Analytique et Environnementale*

22 mars 2004

# PBDE dans les boues et sédiments :

## Mise en place d'une méthode d'extraction automatisée (ASE)

Rapport final

Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable  
Direction de l'Eau  
20, Avenue de Ségur – 75302 PARIS 07 SP

### PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE

A. BECUE

C. DENIZE

M-P. STRUB

Ce document comporte 78 pages

	<b>Rédaction</b>	<b>Vérification</b>	<b>Approbation</b>
<b>NOM</b>	A. BECUE C. DENIZE	M. COQUERY M-P. STRUB	A. MORIN
<b>Qualité</b>	Ingénieur à la DRC Technicienne à la DRC	Ingénieurs à la DRC	Responsable de l'Unité « Chimie Analytique et Environnementale »
<b>Visa</b>			

## TABLE DES MATIERES

<b>1. RESUME .....</b>	<b>4</b>
<b>2. GLOSSAIRE.....</b>	<b>4</b>
<b>3. OBJECTIFS .....</b>	<b>5</b>
<b>4. CONTEXTE DE L’ETUDE ET BIBLIOGRAPHIE .....</b>	<b>6</b>
4.1 GENERALITES SUR LES PBDEs .....	6
4.2 PRODUCTION DE PBDEs .....	6
4.3 ETUDES TOXICOLOGIQUES.....	9
4.4 PROJET DE NORMALISATION .....	10
<b>5. MATERIELS .....</b>	<b>14</b>
5.1 ECHANTILLONS.....	14
5.2 EXTRACTION .....	14
5.3 PURIFICATION .....	15
5.4 ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE EN PHASE GAZEUSE .....	16
<b>6. METHODE .....</b>	<b>18</b>
6.1 MISE EN PLACE DE L’EXTRACTION AUTOMATISEE.....	18
6.2 COMPARAISON ASE – SOXHLET .....	22
6.3 COMPARAISON PURIFICATION SUR CARTOUCHE SPE - PURIFICATION SUR COLONNE MANUELLE.....	24
6.4 COMPARAISON INTERLABORATOIRE .....	26
<b>7. RESULTATS - DISCUSSIONS .....</b>	<b>27</b>
7.1 MISE EN PLACE DE L’EXTRACTION AUTOMATISEE.....	27
7.2 COMPARAISON ASE – SOXHLET .....	32
7.3 COMPARAISON CARTOUCHE SPE – COLONNE MANUELLE.....	34
7.4 COMPARAISON INTERLABORATOIRE .....	37
<b>8. CONCLUSION .....</b>	<b>38</b>
<b>9. REFERENCES .....</b>	<b>39</b>
<b>10. LISTE DES ANNEXES.....</b>	<b>41</b>

## 1. RESUME

---

Les PBDEs (diphényl éther polybromé) sont des éthers aromatiques bicycliques, très lipophiles et persistants. Dans le milieu aquatique, ils s'accumulent préférentiellement dans les sédiments et les organismes vivants. 209 congénères existent mais seul 3 sont produits industriellement en tant que retardants de flamme. De par leur faible degré de pureté, on retrouve une large gamme de PBDE (du tétra au décaBDE) dans l'environnement.

Des études toxicologiques chez les mammifères ont démontré des effets neurotoxiques et perturbateurs endocriniens des PBDEs ainsi que leur potentiel cancérigène.

Les PBDEs ont donc été classés parmi les 33 substances prioritaires de la directive cadre eau (2000/60/EC). Actuellement aucune méthode d'analyse normalisée n'existe. L'ISO a rédigé le projet de norme ISO/CD 22032 [1] visant à l'étude des PBDEs dans les boues et sédiments.

Notre travail a consisté à mettre en place le projet de norme d'étude des PBDEs et à proposer une nouvelle méthode d'extraction automatisée (ASE) des PBDEs. Différents paramètres ont été testés. La température d'extraction retenue est de 90°C ; le meilleur solvant d'extraction testé est l'acétate d'éthyle. Nous avons également démontré que la méthode d'extraction automatisée (ASE) est au moins aussi efficace que l'extraction de référence du projet de norme ISO/CD 22032 (Soxhlet). Une méthode de purification automatisée (type SPE) a également été mise en place. Afin de valider cette nouvelle méthode (ASE), l'INERIS a participé à un essai interlaboratoires international organisé par le Cambridge Isotopes Laboratory (CIL).

## 2. GLOSSAIRE

---

- ASE            Accelerated Solvent Extraction
- CI             Ionisation Chimique
- CIL            Cambridge Isotopes Laboratory
- CPG           Chromatographie en Phase Gazeuse
- CV             Coefficient de variation
- ECNI          Ionisation chimique Négative par Capture d'Electrons
- EI             Impact Electronique
- GC/MS       Chromatographie en phase gazeuse associée au spectromètre de masse
- INERIS       Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques
- ISO            International Standards Organization
- IUPAC        International Union of Pure and Applied Chemistry

- PBDE      Diphényl Ether PolyBromé
- PCB        Polychlorobiphényle
- SPE        Extraction en phase solide
- UMA        Unité de Masse Atomique
- V/V        Volume/Volume

### **3. OBJECTIFS**

---

L'objectif de cette étude est multiple :

- Mettre en place et optimiser une méthode d'extraction des PBDEs (diphényl éther polybromé), dans la matrice boue, différente de celle proposée dans le projet de norme ISO/CD 22032. Cette méthode est basée sur le principe de l'ASE (Accelerated Solvent Extraction) et permet de réduire le temps d'analyse et la quantité de solvant nécessaire ;
- Comparer la méthode ASE avec la méthode de référence (Soxhlet) ;
- Réaliser un essai interlaboratoires avec un ou plusieurs laboratoires de premier plan afin de valider la méthode mise au point à l'INERIS.

Une première étape bibliographique concernant les différents protocoles d'extraction des PBDEs s'est avérée nécessaire. Elle a servi de base pour définir la stratégie analytique à adopter pour le développement et la mise en place d'une nouvelle méthode d'extraction.

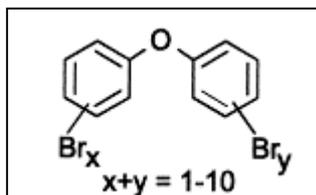
## 4. CONTEXTE DE L'ETUDE ET BIBLIOGRAPH

Dans le cadre de l'article 16 de la directive cadre eau (2000/60/EC), une liste de 33 substances, représentant un risque significatif pour l'environnement, a été publiée. Pour certaines familles visées par cette directive, il n'existe actuellement aucune méthode d'analyse normalisée. C'est notamment le cas pour les PBDEs. L'ISO a inscrit cette substance à son programme de travail de manière prioritaire : elle a fait récemment l'objet de la rédaction d'un projet de norme (ISO/CD 22032). L'INERIS, par ses essais expérimentaux et son étude bibliographique, a permis d'apporter des propositions concrètes d'amélioration du projet de norme ISO/CD 22032.

### 4.1 GENERALITES SUR LES PBDEs

Les PBDEs sont des éthers aromatiques bicycliques très lipophiles, très peu hydrosolubles et persistants. Ils possèdent une forte capacité d'adsorption sur les particules. De ce fait, dans le milieu aquatique, les PBDEs ont tendance à s'accumuler préférentiellement dans les sédiments et les organismes (ex : poissons).

Il existe 209 congénères possibles. Le nombre d'isomères pour les mono-, di-, tri-, tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- et décabromodiphényléther est respectivement de 3, 12, 24, 42, 46, 42, 24, 12, 3 et 1. La classification des PBDEs suit le système IUPAC et s'appuie sur le nombre et la position des atomes de brome dans le cycle.



*Figure 1 : Structure chimique des PBDEs*

### 4.2 PRODUCTION DE PBDEs

Aujourd'hui, 470 000 tonnes de composés bromés (principalement les PBDEs, l'hexabromocyclodécane et le tétrabromobisphénol-A) sont produits annuellement et utilisés dans l'agriculture, la purification d'eau, l'équipement automobile et la photographie. Ces composés bromés sont majoritairement utilisés dans la production de retardateurs de flamme (produit chimique inhibant ou supprimant le processus de combustion) dont le principal est le Bromkal 70-5DE.

Les PBDEs, par leurs propriétés, sont des retardants de flamme. Ils sont utilisés dans l'équipement électronique, le matériel de construction, les peintures, les plastiques et les textiles. Trois isomères seulement sont produits, mais avec un faible degré de pureté ; ceci explique le fait que dans l'environnement, on retrouve du tétra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- et décabromodiphénylether alors que seuls sont produits le penta-, octa- et décaBDE [2].

**Tableau 1 : Composition des mélanges commerciaux de PBDEs**

PBDE produit	Pourcentage du mélange						
	TétraBDE (BDE-47)	PentaBDE (BDE-99)	HexaBDE (BDE-138 BDE-153)	HeptaBDE (BDE-183)	OctaBDE (BDE-205)	NonaBDE (BDE-207)	DécaBDE (BDE-209)
<b>PentaBDE</b>	33,7	54,6	11,7				
<b>OctaBDE</b>			5,5	74,9	3,6	13,9	2,1
<b>DécaBDE</b>						3	97

Dès 1974, la production d'hexaBDE a cessé. Quant à la production annuelle mondiale de penta-, octa- et décaBDE, elle était estimée en 1990 respectivement à 4000, 6000 et 30 000 tonnes. En 1999, le marché mondial des PBDEs se répartit comme indiqué dans le Tableau 2 (en tonnes) [3]:

**Tableau 2 : Marché mondial des PBDEs en 1999 (en tonnes)**

	pentaBDE	OctaBDE	décaBDE
<b>USA</b>	8 290	1 375	24 300
<b>Europe</b>	210	450	7 500
<b>Asie</b>	0	2 000	23 000
<b>Total</b>	8 500	3 825	54 800

Durant la dernière décennie, une augmentation significative de la concentration des PBDEs dans les sédiments a été constatée en Amérique du Nord, Europe et Asie.

Les PBDEs sont considérés comme des polluants environnementaux de premier ordre du fait de leur forte persistance, de leur capacité élevée de bioaccumulation et de leur transport atmosphérique potentiel (certains PBDEs ont récemment été détectés en Arctique).

La directive 2003/11/CE du Parlement Européen du 6 février 2003 limite l'emploi des octaBDEs et des pentaBDEs en tant que substance ou constituant de substances ou de préparations à des concentrations supérieures à 0,1 % en masse [4].

### 4.3 ETUDES TOXICOLOGIQUES

Les PBDEs ont été détectés dans l'environnement dès la fin des années 70. Ils ont été mis en évidence dans les sédiments, les mammifères marins, les poissons, les œufs d'oiseaux. Concernant l'Homme, on les retrouve dans le lait maternel, le sérum mais également les tissus adipeux. Des études récentes chez les mammifères ont confirmé le potentiel toxicologique des PBDEs [5].

- Perturbateur endocrinien :

Des études chez le rat ont démontré une toxicité des PBDEs sur le taux d'hormones thyroïdiennes (forte diminution de la T4 thyrodoxine). La similitude chimique entre ces deux composés favorise l'interférence des PBDEs avec le métabolisme des hormones thyroïdiennes.

- Effets neurotoxiques :

Des études sur l'embryogenèse chez la souris ont démontré un lien causal entre l'exposition aux PBDEs et des modifications dans le développement du cerveau amenant des troubles de la mémoire et des troubles moteurs.

- Potentiel cancérigène :

L'exposition de rats mâles et femelles à des doses significatives de décaBDE favorise une augmentation du taux de cancer (principalement des adénomes du foie). Le potentiel cancérigène des autres isomères des PBDEs est actuellement à l'étude et est fortement suspecté.

Ces informations permettent de soupçonner une toxicité des PBDEs chez l'Homme. Les différents modes de contamination sont représentés dans l'annexe 1. Les femmes enceintes (très sensibles aux hormones thyroïdiennes) et les fœtus semblent être la population la plus à risque.

L'étude de l'exposition de l'Homme aux PBDEs s'est faite via les matrices lait et sérum. Une augmentation significative de la concentration en PBDEs a été constatée depuis une décennie laissant entrevoir des conséquences néfastes sur la santé humaine. Des études toxicologiques supplémentaires étudiant le rôle des PBDEs sur la fonction thyroïdienne, le développement neural et les cancers s'avèrent nécessaires.

Cette toxicité fortement présumée chez l'Homme a poussé les laboratoires à mettre en place une méthode d'analyse pour les PBDEs dans l'environnement. Le projet de normalisation ISO/CD 22032 rentre dans cet objectif.

#### 4.4 PROJET DE NORMALISATION

Le projet de norme ISO/CD 22032 présente une méthode d'analyse des PBDEs dans les boues et les sédiments. L'extraction des PBDEs dans ces matrices s'effectue à l'aide d'un extracteur Soxhlet et d'un solvant organique. L'extrait est ensuite purifié par passage au travers d'une colonne de purification multicouche. Après concentration, les PBDEs sont séparés par chromatographie phase gazeuse (GC) et détectés en spectrométrie de masse (impact électronique ou ionisation chimique négative par capture d'électrons).

Dans le cas de l'impact électronique (EI), la quantification des PBDEs est réalisable sur des échantillons contenant 0,05 µg/kg à 25 µg/kg pour les congénères tétra- à octaBDE et de 0,3 à 100 µg/kg pour le décaBDE. Des limites de quantification dix fois inférieures peuvent être atteintes avec l'ionisation chimique négative par capture d'électrons (ECNI).

Au vu de la production industrielle des PBDEs, seuls les congénères suivants sont recherchés et quantifiés :

**Tableau 3 : Congénères à quantifier dans le cadre du projet de norme**

Nom	Formule	Nomenclature
2,2',4,4'-tétrabromodiphényléther	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	BDE-47
2,2',4,4',5-pentabromodiphényléther	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	BDE-99
2,2',4,4',6-pentabromodiphényléther	C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	BDE-100
2,2',4,4',5,6'-hexabromodiphényléther	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	BDE-154
2,2',4,4',5,5'-hexabromodiphényléther	C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	BDE-153
2,2',3,4,4',5',6-heptabromodiphényléther	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O	BDE-183
2,3,3',4,4',5,5',6-octabromodiphényléther	C <sub>12</sub> H <sub>2</sub> Br <sub>8</sub> O	BDE-205
décabromodiphényléther	C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub> O	BDE-209

Le dosage s'effectue par étalonnage interne. Les étalons internes recommandés par le projet de norme ISO/CD 22032 sont détaillés dans les tableaux 4 et 5 ci-après.

**Tableau 4 : Etalons internes pour la GCMS avec ionisation par impact électronique (EI)**

Nom	Formule	Nomenclature
2,2',4,4'-tétrabromo[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]diphényléther	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	MBDE-47
2,2',4,4',5-pentabromo[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]diphényléther	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>5</sub> Br <sub>5</sub> O	MBDE-99
2,2',4,4',5,5'-hexabromo[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]diphényléther	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> O	MBDE-153
2,2',3,4,4',5,5'-heptabromo[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]diphényléther	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O	MBDE-183
Décabromo[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]diphényléther	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub> O	MBDE-209

**Tableau 5 : Etalons internes pour la GCMS avec ionisation chimique négative par capture d'électron (ECNI)**

Nom	Formule	Nomenclature
3,3',4,4'-tétrabromo[ C <sub>12</sub> ]diphenylether	C <sub>12</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>4</sub> O	BDE-77
2,2',3,4,4',5,6-heptabromo[ C <sub>12</sub> ]diphenylether	C <sub>12</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>7</sub> O	BDE-181
Décabromo[ <sup>13</sup> C <sub>12</sub> ]diphenylether	<sup>13</sup> C <sub>12</sub> Br <sub>10</sub> O	MBDE-209

La quantification et l'identification des PBDEs s'effectue grâce aux ions spécifiques présentés dans les tableaux 6 et 7.

**Tableau 6 : Ions spécifiques en ECNI**

<b>Composés</b>	<b>Ions quantifiants (uma)</b>	<b>Ions qualifiants (uma)</b>
BDE-47	79	81
BDE-99	79	81
BDE-100	79	81
BDE-154	79	81
BDE-153	79	81
BDE-183	79	81
BDE-205	79	81
BDE-209	486,7	484,7
<b>Etalons internes</b>		
BDE-77	79	81
BDE-181	79	81
MBDE-209	494,7	496,7

Les ions qualifiants sont les ions spécifiques de la molécule à étudier. L'ion quantifiant est l'ion majoritaire des ions caractéristiques.

*Tableau 7 : Ions spécifiques en EI*

Composés	Ions quantifiants (uma)	Ions qualifiants (uma) et abondance
BDE-47	325,9	483,7 (69,5), 485,7 (100)
BDE-99	405,7	563,6 (100), 565,6 (98)
BDE-100	405,7	563,6 (100), 565,6 (98)
BDE-153	485,7	641,5 (100), 643,5 (73,4)
BDE-154	485,7	641,5 (100), 643,5 (73,4)
BDE-183	563,6	721,4 (100), 723,4 (93,6)
BDE-205	799,2	641,5, 647,5
BDE-209	797,4	797,4 (76), 799,4 (100)
MBDE-47	339,9	495,7 (69,5), 497,7 (100)
MBDE-99	417,7	575,6 (100), 577,6 (98)
MBDE-153	497,7	653,5 (100), 655,5 (73,4)
MBDE-209	811,4	809,4 (76), 811,4 (100)

Il est à noter qu'en ECNI, le 2,2',4,4',5,5'-hexabromobiphényl (BB-153) et le tétrabromobisphénol A peuvent respectivement interférer par co-élution avec le BDE-154 et le BDE-153 [6]. Différents composés bromés (bipyrroles halogénés, phénoxyanisols bromés) peuvent être considérés comme des sources potentielles d'interférence.

## 5. MATERIELS

---

L'analyse des PBDEs nécessite plusieurs étapes successives :

- préparation de l'échantillon (broyage, lyophilisation),
- extraction,
- purification,
- analyse en GC/MS (ionisation chimique négative).

### 5.1 ECHANTILLONS

Par l'intermédiaire d'une société spécialisée dans le traitement des eaux de rejet, nous avons obtenu dix échantillons de boues contaminés par les PBDEs de concentration et d'origine inconnue (cf. annexe 2). La concentration de ces boues est inconnue. Ils ont été lyophilisés et broyés à 200 µm par l'industriel.

### 5.2 EXTRACTION

La méthode actuellement préconisée (ISO/CD 22032) est une technique manuelle (Soxhlet). Cette technique peut être automatisée, par exemple à l'aide d'un système d'extraction sous pression : l'ASE (*Accelerated Solvent Extraction*) du groupe Dionex.

#### 5.2.1 SOXHLET

Le Soxhlet (cf. annexe 3) est actuellement la méthode de référence. L'appareillage se compose :

- d'un ballon en verre contenant le solvant d'extraction
- d'une cartouche en cellulose contenant l'échantillon
- d'un réfrigérant
- d'un chauffe ballon

Le solvant d'extraction est l'acétate d'éthyle de pureté 99,8 %.

### 5.2.2 ASE

L'INERIS possède un ASE 200 (cf. annexe 4) et un ASE 300. Pour l'étude et l'optimisation de l'extraction des PBDEs, nous avons utilisé l'ASE 200 associé au contrôleur de solvant. Le tout étant piloté par le logiciel Auto-Ase 2.0.

Une large gamme de solvants peut être utilisée avec l'ASE. Nous avons bâti notre plan d'optimisation sur la base des solvants préconisés dans la bibliographie [7, 8, 9], ainsi qu'en utilisant l'expérience antérieure du laboratoire.

*Tableau 8 : Liste des différents solvants testés*

Solvant	Pureté
Dichlorométhane	99,5 %
Acétate d'éthyle	99,8 %
Dichlorométhane / hexane	99,5 % / 99,5 %

Les réactifs complémentaires suivants sont nécessaires au fonctionnement de l'ASE :

- Sable de fontainebleau de diamètre moyen 150-300 µm
- Cérite
- Cellule 22 mL avec filtre jetable en cellulose
- Flacon de récupération + bouchon + septum silicone 22 mm

### 5.3 PURIFICATION

Le projet de norme ISO/CD 22032 propose d'utiliser une colonne multicouche de gel de silice. Les réactifs nécessaires sont les suivants :

- Gel de silice
- Gel de silice/nitrate d'argent (90 : 10 en poids, mélange commercial)
- Gel de silice/acide sulfurique (56 g de gel de silice, 44 g acide sulfurique 97 %)
- Gel de silice/hydroxyde de sodium (33 g de gel de silice, 17 g NaOH 1 mol/L)

Ces préparations sont homogénéisées 8 heures par agitation. Elles se conservent dans des flacons ambrés et sont stables durant un mois. Le protocole de réalisation de ces mélanges est représenté en annexe 5.

La colonne chromatographique de purification (ID x L22 X 190 mm) se prépare de la façon suivante (cf. annexe 5):

- Tampon de laine de verre
- 2 g de gel de silice
- 5 g de gel de silice/NaOH
- 2 g de gel de silice
- 10 g de gel silice/acide sulfurique
- 2 g de gel de silice
- 5 g de gel silice/nitrate d'argent
- 10 g de sulfate de sodium

La purification automatisée sur cartouche SPE a également été testée. Le matériel utilisé est le suivant :

- Cartouche SPE Florisil Sep-Pak (3 mL, 500 mg)
- *Rapid Trace - Zymark*

#### **5.4 ANALYSE CHROMATOGRAPHIQUE EN PHASE GAZEUSE**

GC HP 6890 *Series GC system* :

- Spectromètre de masse 5973 *Mass Selectiv Detector* (simple quadripôle - HP)
- Passeur automatique (*MultiPurpose Sampler MPS2 - Gerstel*)
- Logiciels de contrôle HP *Chemstation* et Gerstel

La colonne capillaire utilisée est la DB-5HT (résistant aux hautes températures) de *Agilent Technologies* dont les caractéristiques sont les suivantes :

**Tableau 9 : Caractéristiques de la colonne capillaire DB-5HT**

<b>Longueur</b>	30 m
<b>Diamètre intérieure</b>	0,25 mm
<b>Epaisseur du film</b>	0,10 µm
<b>Limites de température</b>	60°C à 400°C
<b>Phase</b>	(5 % phényl)- méthylpolysiloxane 

Les différentes conditions de la méthode d'analyse utilisée sont décrites ci-dessous :

- Injection splitless à 330°C
- Gaz vecteur : Hélium ; débit = 1,3 mL/min
- Programmation de température :
  - 40 à 230°C à 20°C/min
  - 230 à 285°C à 6°C/min
  - 285 à 340°C à 25°C/min
  - 340°C pendant 5 min
- Ionisation chimique négative ; Gaz réactant : Méthane
- Simple quadripôle
- Température de source = 226°C ; Température du quadripôle = 176°C

## 6. METHODE

---

### 6.1 MISE EN PLACE DE L'EXTRACTION AUTOMATISEE

#### 6.1.1 Extraction ASE

En vue de l'analyse chromatographique, il est nécessaire d'extraire les PBDEs de la matrice solide et de les récupérer dans une phase liquide.

#### Principe :

L'ASE accélère le processus traditionnel d'extraction en utilisant des solvants à des températures élevées. La pression est appliquée à la cellule d'extraction pour maintenir le solvant chauffé à l'état liquide durant l'extraction. Après la phase de chauffage, l'extrait est transféré de la cellule vers le flacon de récupération. Durant notre étude, une extraction comprendra deux cycles (paramètre optimisé cf. 7.1.1).

Cette méthode est applicable aux échantillons solides (sédiments, sols, boues, ...) et permet l'extraction de composés non solubles ou très peu solubles dans l'eau. C'est notamment le cas des PBDEs.

L'avantage de l'ASE est son temps d'extraction court, le faible volume de solvant utilisé et son automatisation. En revanche, le coût à l'achat de cet automate est un point négatif.

#### Mode opératoire :

En extraction automatisée (ASE), de nombreux paramètres peuvent être optimisés. Ils sont décrits dans l'annexe 4.

Suite à la recherche bibliographique [7, 8, 9], nous avons fixé différents paramètres :

*Tableau 10 : Paramètres fixés de l'ASE pour une extraction*

<b>Flush volume</b>	60 %
<b>Purge</b>	60 s
<b>Heat time</b>	5 min
<b>Static time</b>	5 min

Nous avons testé l'effet de la température ainsi que l'efficacité de trois solvants différents sur l'extraction. Le nombre de cycle ASE par extraction a également été optimisé. Les différents paramètres testés ainsi que le plan d'expérience sont les suivants :

**Tableau 11 : Paramètres de l'ASE à optimiser**

<b>Nombre de cycle ASE par extraction</b>	1, 2, 4
<b>Solvant d'extraction</b>	Dichlorométhane Acétate d'éthyle Hexane/ Dichlorométhane 1 :1 v/v
<b>Température</b>	90, 110, 130 et 160°C

**Tableau 12 : Plan d'expérience d'optimisation des paramètres de l'ASE**

<b>Expériences</b>	<b>Paramètre fixé</b>	<b>Paramètre optimisé</b>
1	Température + solvant	NOMBRE DE CYCLE
2	Nombre de cycle optimisé + température	SOLVANT
3	Nombre de cycle optimisé + solvant optimisé	TEMPERATURE

La faible quantité de sédiments (96,7 g disponible) a été un point très important à prendre en compte dans la mise en place de l'extraction en ASE. Les tableaux récapitulatifs des différents paramètres testés sont représentés dans les annexes 8 et 9.

1,7 g d'échantillon pesés précisément sont mélangés, sous hotte, à 1,7 g de célite. La célite a pour fonction d'assécher l'échantillon. Le mélange est ensuite introduit dans une cellule de 22 mL qui sera complétée par du sable de Fontainebleau (préalablement conditionné par 2,2 mL de solvant d'extraction). Cette étape vise à diminuer le volume mort, et ainsi la quantité de solvant nécessaire pour une extraction.

L'échantillon est extrait deux fois successivement (2 extractions soit 4 cycles ASE) en récupérant chaque extrait dans deux flacons distincts (1 flacon par extraction soit 2 cycles ASE). Les deux extraits seront purifiés et analysés séparément. La seconde extraction permet de vérifier si, lors de la première extraction, l'échantillon a été extrait en majeure partie.

Le calcul du rendement d'extraction s'est effectué en dopant 1,7 g de sable de Fontainebleau par 17  $\mu\text{L}$  d'une solution mère 5000  $\text{pg}/\mu\text{L}$  contenant le BDE-77, le BDE-181 et le  $^{13}\text{C}$ -BDE-209 (recommandation du projet de norme ISO/CD 22032). La concentration finale théorique pour chaque BDE est donc de 42,5  $\text{pg}/\mu\text{L}$ .

### 6.1.2 Purification manuelle sur colonne

#### Principe :

L'extrait obtenu n'est pas quantifiable directement en GC/MS car il contient encore quelques interférents co-extraits avec les PBDEs. Une étape de purification est donc nécessaire afin de séparer ou détruire ces interférents ainsi que les composés susceptibles de détériorer la colonne de chromatographie.

#### Mode opératoire :

L'extrait issu de l'ASE est concentré (par évaporation sous courant d'azote) à un volume inférieur à 0,5 mL avant d'être transféré sur la colonne. L'extrait concentré est dilué par de l'hexane afin d'obtenir un volume final de 2 mL exactement.

L'utilisation de traceurs s'est avérée nécessaire. Un traceur est un composé stable, absent de l'échantillon, chimiquement similaire aux substances analysées mais qui ne doit pas interférer avec les composés extraits. Il est ajouté avant toute étape de traitement (extraction, purification, concentration) de l'échantillon et a pour but de contrôler le bon déroulement des étapes préparatoires à l'analyse proprement dite. Les traceurs utilisés sont ceux préconisés pour la détection en ionisation chimique (CI) par le projet de norme ISO/CD 22032 pour l'étude : BDE-77, BDE-181 et  $^{13}\text{C}$ -BDE-209. Le volume d'ajout des traceurs (60  $\mu\text{L}$  à 5000  $\text{pg}/\mu\text{L}$ ) dans l'extrait obtenu a été déterminé afin d'obtenir une concentration finale comprise dans la gamme de linéarité (1 à 400  $\text{pg}/\mu\text{L}$ ).

La colonne est entourée de papier d'aluminium (afin de protéger l'échantillon extrait de la dégradation lumineuse par les UV lors de l'étape de purification) et conditionnée par 50 mL de dichlorométhane puis, par 50 mL de cyclohexane ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ). L'extrait (2 mL), contenant les traceurs, est déposé sur la colonne et élué avec 50 mL de cyclohexane. On récupère la fraction 1. Ensuite, l'élution se fait avec 50 mL de cyclohexane/dichlorométhane (80 : 20 v/v). On récupère la fraction 2. Les deux fractions sont regroupées et évaporées à 2 mL sous courant d'azote (volume permettant d'obtenir une concentration comprise dans la gamme de linéarité des PBDEs en GC/MS). Les extraits sont congelés à  $-17^\circ\text{C}$  afin d'assurer une bonne conservation.

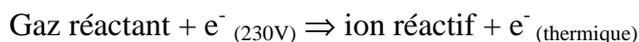
### 6.1.3 Analyse en GCMS

#### Principe :

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode d'analyse extrêmement sensible, basée sur la différence d'affinité que peuvent présenter plusieurs composés pour deux phases différentes, l'une fixe et l'autre mobile. La phase mobile est un gaz vecteur sous pression permettant de faire migrer un échantillon sous forme vapeur le long de la phase stationnaire, qui recouvre la paroi interne de la colonne où se fera la séparation.

La migration différentielle des diverses substances du mélange à analyser résulte de l'aptitude qu'a chacune des substances à se répartir différemment entre les deux phases (fixe et mobile) formant le dispositif séparateur.

La spectrométrie de masse est le détecteur idéal dans l'analyse des mélanges complexes. C'est une technique extrêmement sensible, sélective, reproductible. L'échantillon est ionisé avec une énergie suffisante pour provoquer la rupture des liaisons chimiques. Le principe de cette ionisation chimique négative par capture d'électron est le suivant :



Le gaz réactant utilisé est le méthane. La réaction est la suivante :



L'électron thermique formé va réagir avec l'échantillon comme décrit ci-dessous :



Les différents fragments sont ensuite accélérés puis introduit dans un analyseur (quadripôle) assurant la séparation en fonction du rapport m/z. Le détecteur (multiplicateur d'électron continu) produit un signal proportionnel au nombre d'ions donnant le spectre de masse caractéristique.

#### Mode opératoire :

Les différents extraits préalablement préparés sont ramenés à température ambiante puis déposés sur le plateau de l'injecteur automatique. L'analyse par GC/MS en mode CI peut débuter. Le blanc est constitué par de l'hexane permettant de s'assurer de la non-contamination du système. Un exemple de chromatogramme et de spectre de masse est représenté dans l'annexe 10.

## **6.2 COMPARAISON ASE – SOXHLET**

Afin de démontrer que la méthode d'extraction optimisée en ASE est au moins aussi efficace que la méthode Soxhlet, nous avons donc effectué une analyse quantitative d'un même échantillon extrait soit en ASE soit en Soxhlet.

### **6.2.1 Principe du Soxhlet**

Le solvant d'extraction est porté à ébullition. Les vapeurs de solvant traversent le Soxhlet, sont condensées au niveau du réfrigérant et s'écoulent au travers de l'échantillon dans la cartouche. Ce système de distillation-condensation assure au solvant une circulation en continu dans l'échantillon. Un siphon permet au solvant de s'écouler de la cartouche pour retourner dans le ballon. Le solvant peut donc recommencer un nouveau cycle d'évaporation – condensation. Cette méthode est utilisée pour l'extraction des composés non volatils et semi-volatils.

Son principal avantage est que l'échantillon est continuellement extrait avec du solvant renouvelé. Un temps d'extraction long et un volume de solvant nécessaire important sont les principaux inconvénients de cette technique manuelle.

### **6.2.2 Réalisation de la gamme étalon**

L'injection de solutions de référence (cf. tableau 13, page suivante) permet de tracer les courbes d'étalonnage pour chaque BDE et ainsi de déterminer respectivement leur coefficient relatif de réponse.

**Tableau 13 : Réalisation de la gamme étalon**

Nom de la solution	[ BDE] sauf BDE-209	[ BDE-209]	[ étalon interne ] (BDE-209* -181 -47)
Etalon 1	400 pg/μL	1 200 pg/μL	100 pg/μL
Etalon 2	250 pg/μL	750 pg/μL	100 pg/μL
Etalon 3	150 pg/μL	450 pg/μL	100 pg/μL
Etalon 4	100 pg/μL	300 pg/μL	100 pg/μL
Etalon 5	50 pg/μL	150 pg/μL	100 pg/μL
Etalon 6	25 pg/μL	75 pg/μL	100 pg/μL
Etalon 7	12,5 pg/μL	37,5 pg/μL	100 pg/μL
Etalon 8	5 pg/μL	15 pg/μL	100 pg/μL
Etalon 9	2,5 pg/μL	7,5 pg/μL	100 pg/μL

Les courbes d'étalonnage pour chaque BDE sont représentées dans l'annexe 13.

### 6.2.3 Essais sur sable dopé

L'objectif de ces essais est de comparer les rendements d'extraction en ASE et en Soxhlet sur du sable de Fontainebleau dopé avec différents PBDEs (BDE-47, BDE-99, BDE-100, BDE-153, BDE-154, BDE-183, BDE-201, BDE-209). Chaque type d'extraction (ASE et Soxhlet) est testé trois fois, et chaque extrait est injecté en triplicat.

#### 6.2.3.1 Extraction à l'ASE

1,7 g de sable de Fontainebleau sont dopés par 50 μl d'une solution à 5 000 pg/μL de chaque BDE (47, 99, 100, 153, 154, 183, 205, 209). Cet aliquote de sable est ensuite extrait à l'ASE (2 extractions soit 4 cycles, solvant : acétate d'éthyle, température : 90°C). L'extrait obtenu est concentré à 2 mL avec ajout des étalons internes (BDE-77, BDE-181 et BDE-209\*). La concentration finale théorique pour les différents BDE est donc de 125 pg/μL. Les extraits sont ensuite analysés par couplage GC/MS.

#### 6.2.3.2 Extraction au Soxhlet

5 g de sable de Fontainebleau sont dopés par 50 µL d'une solution à 5000 pg/µL de chaque BDE (47, 99, 100, 153, 154, 183, 205, 209). Cet aliquote de sable est ensuite extrait au Soxhlet (durée : 16 heures, solvant : acétate d'éthyle, volume de solvant d'extraction : 200 mL). L'extrait obtenu est concentré à 2 mL avec ajout des étalons internes (BDE-77, BDE-181 et BDE-209\*). La concentration finale théorique pour les différents BDE est donc de 125 pg/µL. Les extraits sont ensuite analysés par couplage GC/MS.

#### 6.2.4 Essais sur boues réelles (concentration inconnue)

Notre objectif est de comparer les concentrations de 8 PBDEs d'une même boue extraite soit en ASE soit en Soxhlet. Le calcul des rendements d'extraction n'a pas été calculé car les concentrations initiales en PBDE n'étaient pas connues. Chaque type d'extraction (ASE et Soxhlet) est testé trois fois, et chaque extrait est injecté en triplicat.

##### 6.2.4.1 Extraction à l'ASE

1,7 g de sédiment sont extraits à l'ASE (2 extractions soit 4 cycles, solvant : acétate d'éthyle, température : 90°C). L'extrait obtenu est concentré à un volume inférieur à 0,5 mL puis re-dilué à 2 mL avec de l'hexane avec ajout des étalons internes (BDE-77, BDE-181, BDE-209\*). La purification s'effectue selon le projet de norme ISO/CD 22032. Les extraits sont ensuite analysés par couplage GC/MS.

##### 6.2.4.2 Extraction au Soxhlet

5 g de sédiment sont extraits au Soxhlet (durée : 16 heures, solvant : acétate d'éthyle, volume de solvant d'extraction : 200 mL). L'extrait obtenu est concentré à un volume inférieur à 0,5 mL puis re-dilué à 2 mL avec de l'hexane avec ajout des étalons internes (BDE-77, BDE-181, BDE-209\*). La purification s'effectue selon le projet de norme ISO/CD 22032. Les extraits sont ensuite analysés par couplage GC/MS.

### 6.3 COMPARAISON PURIFICATION SUR CARTOUCHE SPE - PURIFICATION SUR COLONNE MANUELLE

Par souci de rapidité, répétabilité et souhaitant diminuer la consommation de solvant pendant l'étape de purification, l'INERIS a mis en place une purification automatisée sur cartouche SPE. Notre objectif est de comparer la purification sur cartouche SPE et celle sur colonne manuelle à partir de sédiment dopé par différents étalons internes.

### 6.3.1 Etude et mise en place de la purification sur cartouche SPE

Cette étape avait pour but :

- d'étudier l'influence du nombre de cartouche utilisées par purification afin de pallier au problème de colmatage des cartouches SPE ;
- de comparer les paramètres de purification sur cartouche SPE de deux méthodes distinctes présentées ci dessous (tableaux 14 et 15).

Cette étude (cf. annexe 14) a été effectuée sur différents extraits ASE (n=8) d'un échantillon de sédiment. Ces extraits ont préalablement été homogénéisés puis dopés selon le protocole suivant :

2 mL d'extrait sont dopés par 100 µL d'une solution à 5000 pg/µL pour les BDE-77, BDE-181 et BDE-209\*. Ces extraits dopés sont ensuite purifiés sur cartouche SPE (1, 2 ou 3 cartouches) selon deux protocoles distincts (cf. tableaux 14 et 15). Le volume final obtenu est de 10 mL. La concentration finale théorique pour les étalons internes est donc de 50 pg/µL. Les extraits sont ensuite analysés par couplage GC/MS.

**Tableau 14 : Protocole 1 de purification sur cartouche SPE par Rapid Trace (Zymark)**

Méthode 1			
Purge canula	Hexane	6 mL	20 mL/min
Conditionment	Hexane	6 mL	5 mL/min
Load	Echantillon	2,4 mL	2 mL/min
Pause 0,5 min			
Add to sample	Hexane	1 mL	5 mL/min
Load	Echantillon	1,4 mL	2 mL/min
Collect	Hexane	4 mL	4 mL/min
Collect	Hexane	3mL	4 mL/min
Purge canula	Hexane	6 mL	10 mL/min

**Tableau 15 : Protocole 2 de purification sur cartouche SPE par Rapid Trace (Zymark)**

Méthode 2			
Purge canula	Hexane	5 mL	20 mL/min
Purge canula	Hexane	5 mL	20 mL/min
Conditionment	Hexane	5 mL	10 mL/min
Load	Echantillon	2,4 mL	0,5 mL/min
Add to sample	Hexane	4 mL	5 mL/min
Load	Echantillon	5 mL	0,5 mL/min
Collect	Hexane	2 mL	1 mL/min
Collect	Hexane	2 mL	1 mL/min

### 6.3.2 Comparaison cartouche SPE – colonne manuelle

Après avoir mis au point la méthode de purification sur cartouche SPE (cf. ci-dessus), nous avons comparés cette méthode avec la purification sur colonne manuelle. Cette étude a été réalisée sur un échantillon de sédiment (contenant des PBDEs) extrait en ASE (n=6). Les extraits ont ensuite été dopés par ajout d'étalons internes. Ces derniers ont été purifiés soit sur cartouche SPE (n=3), soit sur colonne manuelle (n=3). Nous avons ensuite comparé les quantités de BDE (dont les étalons internes) en terme d'aire de pic. Le protocole d'analyse (6 essais) est présenté dans l'annexe 15.

#### 6.3.2.1 Purification sur cartouche SPE

2 mL d'extrait sont dopés par 100 µL d'une solution à 7500 pg/µL pour les BDE-77, BDE-181 et 17500 pg/µL pour le BDE-209\*. Ces extraits dopés sont ensuite purifiés sur cartouche SPE. Le volume final obtenu est de 10 mL. La concentration finale théorique pour les BDE-77 et BDE-181 est donc de 75 pg/µL et de 175 pg/µL pour le BDE-209\*. Les extraits sont ensuite analysés par couplage GC/MS.

#### 6.3.2.2 Purification sur colonne manuelle

2 mL d'extrait sont dopés par 20 µL d'une solution à 7500 pg/µL pour les BDE-77, BDE-181 et 17500 pg/µL pour le BDE-209\*. Ces extraits dopés sont ensuite purifiés sur colonne manuelle. Le volume final obtenu, après concentration, est de 2 mL. La concentration finale théorique pour les BDE-77 et BDE-181 est donc de 75 pg/µL et de 175 pg/µL pour le BDE-209\*. Les extraits sont ensuite analysés par couplage GC/MS.

#### 6.3.2.3 Tests supplémentaires

Nous avons analysé (extraction, purification, analyse GC/MS) le sédiment non dopé, utilisé lors de l'étude de comparaison cartouche SPE – colonne manuelle, afin de vérifier l'absence initiale d'étalons internes ou d'interférents.

L'effet matrice a également été étudié en dopant préalablement lors de l'étape de purification, un blanc hexane par l'ajout d'étalons internes.

2 mL d'hexane (blanc) ont donc été dopés par 100 µL d'une solution à 7500 pg/µL pour les BDE-77, BDE-181 et 17500 pg/µL pour le BDE-209\*. L'hexane dopé est ensuite purifié sur cartouche SPE. Le volume final obtenu est de 10 mL. La concentration finale théorique pour les BDE-47 et BDE-181 est donc de 75 pg/µL et de 175 pg/µL pour le BDE-209\*. L'hexane dopé est ensuite analysé par couplage GC/MS.

## 6.4 COMPARAISON INTERLABORATOIRE

Afin de valider la méthode d'étude des PBDEs via l'extraction en ASE, nous avons participé à plusieurs essais interlaboratoires en collaboration avec des laboratoires nationaux et internationaux de premier plan. Le protocole d'étude est celui décrit en 6.1.

## 7. RESULTATS - DISCUSSIONS

---

### 7.1 MISE EN PLACE DE L'EXTRACTION AUTOMATISEE

#### 7.1.1 NOMBRE DE CYCLE D'EXTRACTION ASE

En premier point, nous avons étudié l'influence du nombre de cycle ASE (1, 2 ou 4) sur l'extraction des PBDEs de la matrice boue. Cette étude s'est effectuée sur des boues réelles de concentration inconnue avec une température fixée à 100°C. Le solvant d'extraction est un mélange hexane/dichlorométhane (1 :1 v/v). Les résultats sont représentés ci-dessous :

*Tableau 16 : Etude du taux de récupération des PBDEs en fonction du nombre de cycles ASE*

Nombre de cycle	Taux de récupération moyen des PBDEs (BDE-209 exclu)
1	81 %
2	88 %
4	87 %

Le BDE-209 n'a pas été pris en compte car son taux de récupération était trop faible. Cela s'explique par une non-protection de l'échantillon de boue ayant servi à cette étude amenant à une photodégradation du BDE-209.

Au regard de nos résultats, nous avons choisi d'effectuer 2 cycles ASE par extraction. Ce choix s'explique par un temps d'analyse rapide et un taux de récupération acceptable (88 %).

## 7.1.2 SOLVANT

### 7.1.2.1 Essais sur boues réelles (concentration inconnue)

#### 7.1.2.1.1 Pourcentage de récupération des extractions

Afin de vérifier que l'extraction sur 2 cycles en ASE permet d'extraire le maximum de PBDEs, nous avons effectué une seconde extraction de contrôle permettant de calculer le taux de récupération. Les résultats sont représentés ci dessous :

*Tableau 17 : Pourcentage de récupération dans la première extraction et dans la seconde extraction*

Solvant	Récupération des PBDEs dans extraction 1 (en %)	Récupération des PBDEs dans extraction 2 (en %)
Dichlorométhane	90,0	10,0
Acétate d'éthyle	95,5	4,5
Hexane/dichlorométhane	96,5	3,5

Les pourcentages de récupération sont calculés par rapport au total extrait par les extractions 1 et 2. Nous constatons que pour deux solvants (acétate d'éthyle et le mélange hexane/dichlorométhane), la majeure partie des PBDEs de l'échantillon (> 95 %) est extraite lors de la première extraction (2 cycles). Une seule extraction est donc recommandée.

#### 7.1.2.1.2 Résultats de l'étude des différents solvants d'extraction

Les résultats obtenus pour ces trois solvants sont présentés dans l'annexe 6. Les données brutes sont représentées dans l'annexe 11. Le très faible résultat d'extraction de l'échantillon 7 par le dichlorométhane s'explique par une erreur de manipulation (flacon renversé après l'étape de concentration).

Au vu des graphiques et des pourcentages de récupération, l'acétate d'éthyle donne de bons résultats d'extraction pour les PBDEs en ASE. Du fait, de la faible quantité d'échantillon en notre possession, il a malheureusement été impossible de répéter plusieurs fois les analyses donc de déterminer les écart-types. L'inconvénient de l'acétate d'éthyle est sa faible volatilité, ce qui implique un temps de concentration important.

Il est toutefois intéressant de noter qu'une utilisation du mélange hexane/dichlorométhane (1 : 1 v/v) peut également s'effectuer. En effet, ce mélange donne également de bons résultats d'extraction pour les PBDEs en ASE. L'avantage pratique de ce mélange est sa grande volatilité (temps de concentration faible).

Rem : Au regard des premiers résultats, deux autres solvants d'extraction ont été testés. Les résultats sont présentés dans l'annexe 6.

- Hexane/acetone 1 : 1 v/v : c'est le solvant utilisé pour l'étude des PCBs, dont la structure chimique est proche des PBDEs. Il s'agit cependant d'un mauvais solvant d'extraction car un seul des sept congénères a pu être détecté.
- Hexane (car le mélange hexane/dichlorométhane est, d'après nos premières expériences un bon solvant d'extraction). Au vu du graphique, l'hexane seul est un solvant d'extraction intéressant mais moins par rapport à l'acétate d'éthyle ou au mélange hexane/dichlorométhane.

### 7.1.2.2 Essais sur échantillons dopés (travail quantitatif)

#### 7.1.2.2.1 Rendement de l'extraction

Le calcul du rendement de l'extraction se fait par l'intermédiaire d'un dopage de sable de Fontainebleau. Cela permet de s'affranchir de l'étape de purification. Par comparaison à un étalon externe à 50 pg/μL, les rendements d'extraction du sable de Fontainebleau dopé (concentration théorique de 42,5 pg/μL pour le BDE-77, BDE-181 et <sup>13</sup>C-BDE-209) sont les suivants :

**Tableau 18 : Calculs du rendement d'extraction (1 extraction, 2 cycles ASE)**

Etalon externe	Rendement avec 1 extraction (2 cycles ASE)
BDE-209*	33 %
BDE-181	90 %
BDE-77	86 %

Ces résultats sont conformes à ceux prescrits dans le projet de norme ISO/CD 22032 et dans la publication de Covaci et al. (2003) [10]. A savoir, des rendements d'extraction supérieurs à 65 % pour le BDE-181 et BDE-77 et compris entre 0 et 40 % pour le BDE-209\*. Une seule extraction (2 cycles ASE) donne des résultats corrects et conformes aux études bibliographiques.

#### 7.1.2.2.2 Rendement de la purification

Le calcul du rendement de purification se fait par l'intermédiaire de boues dopées. Par comparaison à un étalon externe (100 pg/μL), les rendements de purification des boues (contenant les étalons internes BDE-77, BDE-181 et <sup>13</sup>C-BDE-209 à une concentration respective de 42,5 pg/μL) sont représentés dans le tableau 19.

**Tableau 19 : Rendements de purification en fonction du solvant**

- Dichlorométhane (traceurs à 145,6 pg/μL)

<b>Etalon externe</b>	<b>Rendement purification</b>
<i>BDE-209*</i>	50 %
BDE-181	85 %
BDE-77	82 %

- Acétate d'éthyle (traceurs à 145,6 pg/μL)

<b>Etalon externe</b>	<b>Rendement purification</b>
<i>BDE-209*</i>	59 %
BDE-181	86 %
BDE-77	75 %

- Hexane / Dichlorométhane 1 :1 v/v (traceurs à 145,6 pg/μL)

<b>Etalon externe</b>	<b>Rendement purification</b>
<i>BDE-209*</i>	36 %
BDE-181	89 %
BDE-77	77 %

Les rendements de purification sont peu influencés par le type de solvant. On constate que pour le BDE-209\* le rendement de purification est faible (de 36 à 59 %). Une photodégradation importante du BDE-209\* (lors de l'étape de purification) peut expliquer ce chiffre. Malgré une protection de la colonne par du papier d'aluminium, la dégradation du BDE-209\* reste importante. Pour les deux autres étalons internes (BDE-181 et -77), les rendements de purification sont corrects (75 à 89 %).

L'étude d'une purification automatisée (type cartouche SPE) ainsi que sa comparaison avec notre système de purification manuelle ont été réalisées (cf 7.3).

### 7.1.3 TEMPERATURE

Cette étude a été effectuée sur des boues réelles de concentration inconnue.

#### 7.1.3.1 Pourcentage de récupération des extractions

Afin de s'assurer que, lors de l'extraction, la majorité des PBDEs a été récupérée, nous avons effectué, après chaque extraction, une seconde extraction. Ces pourcentages de récupération, pour l'extraction en ASE, sont présentés dans le tableau 20 ci dessous.

*Tableau 20 : Pourcentage de récupération dans la première extraction et dans la seconde extraction*

Température	Récupération des PBDEs dans extraction 1 (en %)	Récupération des PBDEs dans extraction 2 (en %)
90°C	99,5	0,5
110°C	99,7	0,3
130°C	98,2	1,8
160°C	88,4	11,6

#### 7.1.3.2 Résultats de l'étude des différents solvants d'extraction

Les résultats obtenus pour ces quatre températures sont représentés dans l'annexe 7. Les données brutes sont présentées dans l'annexe 12.

La température ne semble influencer que légèrement l'extraction en ASE excepté pour 160°C (dégradation possible des PBDEs). Nous avons donc choisi d'utiliser pour les extractions futures une température de 90°C par souci d'efficacité technique. En effet, à 90°C, les cellules de l'ASE refroidissent plus vite qu'à 160°C ; ceci permet une manipulation plus sûre et rapide des cellules. De plus, le temps de préchauffage à 90°C sera plus court d'où une durée totale d'extraction réduite de 10 % par rapport à une extraction à 160°C.

## **7.2 COMPARAISON ASE – SOXHLET**

### **7.2.1 Essais sur sable dopé**

Les résultats chiffrés de cette comparaison sont insérés dans l'annexe 18. Les rendements d'extraction ASE sont toujours supérieurs à ceux obtenus par la méthode Soxhlet (cf. figure 2, page suivante). De plus pour un même congénère et indépendamment de la technique d'extraction (ASE ou Soxhlet), le rendement d'extraction est non-seulement répétable (les CV sur trois extractions sont compris entre 3 et 13 %) mais aussi acceptable (les rendements sont toujours supérieurs à 65 %). En ASE ou Soxhlet, les rendements obtenus sont du même ordre de grandeur (le CV sur le rendement moyen des BDEs est de 6 %). Nous pouvons souligner le rendement d'extraction satisfaisant du BDE-209. Cela démontre une faible photodégradation de ce dernier lors de l'extraction.

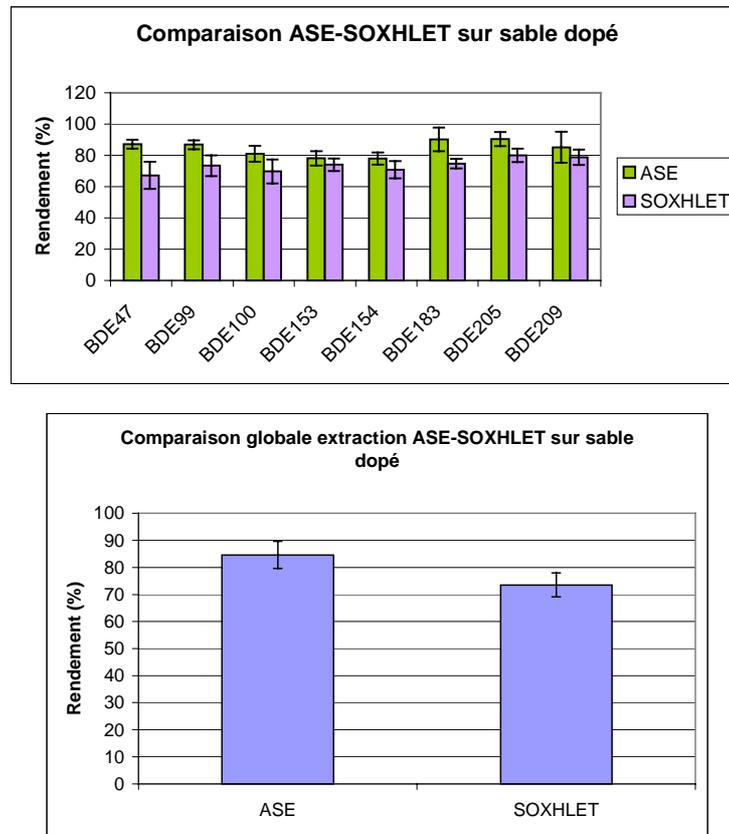


Figure 2 : Résultats de la comparaison ASE – Soxhlet sur sable dopé

### 7.2.2 Essais sur boue réelle

Nous avons comparé les concentrations en BDE de l'extrait avant l'étape de purification rapportée à la masse de sédiment extraite (cf. figure 3, page suivante). Les données chiffrées sont insérées dans l'annexe 19. L'ajout des étalons internes avant l'étape de purification permet de négliger les effets de cette étape et de l'analyse en GC/MS sur la concentration finale.

On peut constater que les concentrations obtenues par ASE sont toujours supérieures à celles obtenues par Soxhlet, à l'exception du BDE-209 pour lequel l'extraction au Soxhlet est légèrement plus efficace que l'extraction à l'ASE (environ 6 % plus efficace).

Cependant, quelques réserves sont à poser quant aux résultats du BDE-209 car les concentrations déterminées sont largement supérieures à la limite de linéarité. Des analyses de confirmation pour le BDE-209 seront menées ultérieurement avec dilution des extraits.

De plus, nous constatons que d'une extraction à une autre et quelle que soit la technique (ASE ou Soxhlet), l'efficacité de l'extraction est répétable et acceptable (pour les deux méthodes, le coefficient de variation sur les concentrations obtenues est de 1 à 2 % avec n=9).

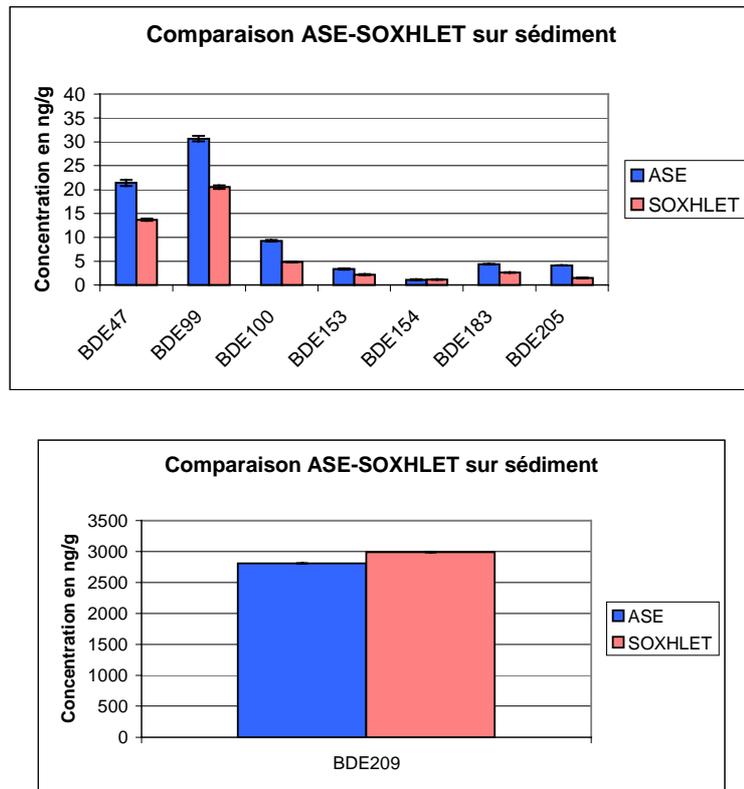


Figure 3 : Résultats de la comparaison ASE – Soxhlet sur sédiment

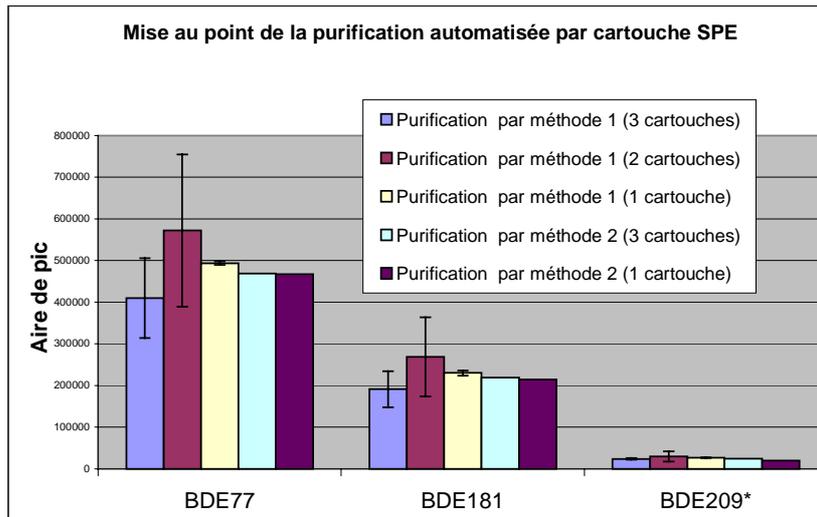
### 7.2.3 Conclusion de la comparaison ASE – Soxhlet

Par cette étude, nous avons démontré l'équivalence de la méthode d'extraction automatisée mise au point (ASE) par rapport à la méthode de référence (Soxhlet) du projet de norme ISO/CD 22032. Pour l'étude des PBDEs suivant ce projet de norme, l'extraction ASE peut donc être utilisée.

## 7.3 COMPARAISON CARTOUCHE SPE – COLONNE MANUELLE

### 7.3.1 Etude et mise en place de la purification par cartouche SPE

Les résultats chiffrés de cette étude (choix du nombre de cartouche SPE et méthode SPE) sont présentés en annexe 16. En prenant en compte la quantité d'étalons internes récupérée mais également la répétabilité, nous avons opté pour l'utilisation d'une seule cartouche SPE lors de l'étape de purification par *Rapid trace* (cf. figure 4).

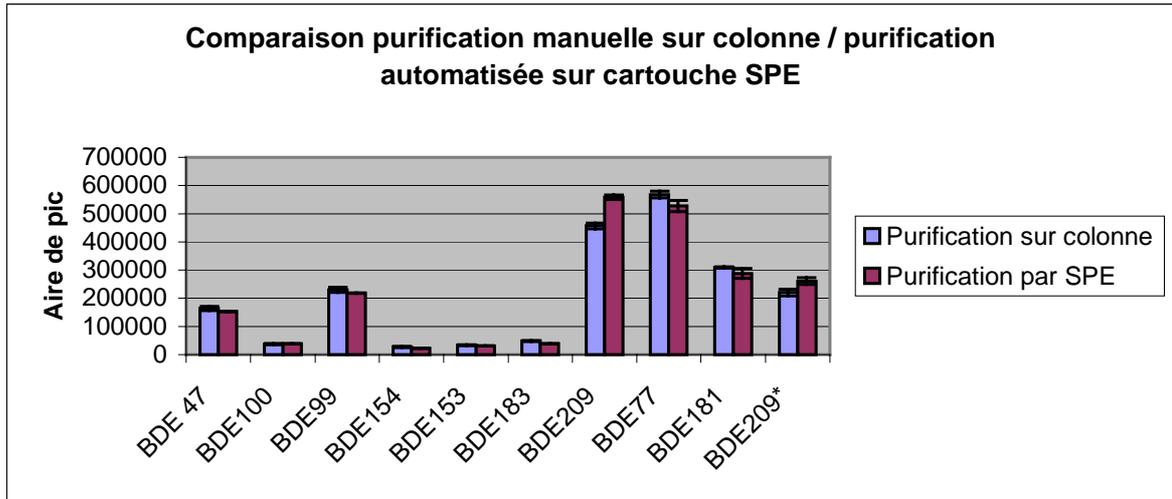


**Figure 4 : Résultats de la mise au point de la purification automatisée sur cartouche SPE**

En terme de quantité d'étalons internes récupérée, les résultats obtenus par les deux protocoles de purification (*Rapid trace*, méthode 1 ou 2) sont sensiblement identiques. *A contrario*, la purification suivant la méthode 1 est beaucoup plus rapide (de l'ordre de 100 %) que celle suivant la méthode 2. Nous avons donc opté, au niveau de purification automatisée par cartouche SPE sur *Rapid Trace*, pour la méthode 1. Les caractéristiques de ce protocole sont récapitulées dans le tableau 14 (cf. § 6.3.1)

### 7.3.2 Comparaison cartouche SPE – colonne manuelle

Les résultats bruts de cette comparaison sont présentés en annexe 17. Par comparaison des aires de pic, nous constatons, pour les étalons internes (BDE-77, BDE-181 et BDE-209\*) mais également pour les différents PBDEs présent initialement dans le sédiment (BDE-47, -100, -99, -154, -153, -183, -209) l'équivalence de la purification automatisée (cartouche SPE) par rapport à la purification manuelle (cf. figure 5). De plus, la répétabilité de la purification (n=3) sur cartouche SPE est supérieure à celle de la purification sur colonne manuelle (n=3).



**Figure 5 : Résultats de la comparaison entre la purification manuelle sur colonne et la purification automatisée sur cartouche SPE**

Le calcul du rendement de la purification par cartouche SPE est présenté dans le tableau 21. Ces rendements (compris entre 92 et 112 %) sont acceptables. Il est à noter que la purification manuelle a, lors de tests précédents, permis d’obtenir des rendements de purification légèrement inférieurs à ceux de la purification SPE mais toujours acceptables (supérieurs à 80%).

**Tableau 21 : Pourcentage de récupération des étalons internes lors de la purification automatisée sur cartouche SPE à partir d’un sédiment dopé**

	Rendement moyen de la purification SPE (en %)	CV <sub>R</sub> (en %) avec n=3
BDE-77	92	8
BDE-181	102	6
BDE-209*	112	13

Par ces résultats, nous avons pu démontrer l’équivalence de la purification SPE (automatisable, rapide, nécessitant peu de solvant) par rapport à la purification manuelle (fastidieuse, coûteuse, consommatrice de quantité importante de solvant).

De plus, lors de l’analyse (extraction, purification, analyse GC/MS) de ce sédiment, préalablement à l’étape de dopage de ce dernier par les différents étalons internes, une quantité non significative d’étalons internes ou d’interférents a été détectée.

Lors de l’étude de l’effet matrice (hexane dopé), les taux de récupération des étalons internes sont acceptables car toujours compris entre 102 % et 114 %. Nous pouvons donc en conclure que l’effet matrice est négligeable (cf. tableau 22).

*Tableau 22 : Pourcentage de récupération des étalons internes lors de la purification automatisée sur cartouche SPE à partir d'un blanc hexane dopé*

	Récupération des étalons internes à partir du blanc hexane dopé (en %)
BDE-77	114
BDE-181	111
BDE-209*	102

#### 7.4 COMPARAISON INTERLABORATOIRE

Après la mise en place de la méthode d'étude des PBDEs, nous avons participé à des essais inter laboratoires. Les résultats ne nous sont pas encore parvenus. Ils sont attendus courant 2004. La confrontation des performances avec différents laboratoires permettra de valider notre protocole d'étude des PBDEs dans les boues.

## 8. CONCLUSION

---

L'INERIS a souhaité apporter des propositions concrètes d'amélioration ou de modifications du projet de norme ISO/CD 22032. Notre travail a consisté à mettre en place une méthode d'extraction automatisée (ASE), dans la matrice boue, différente de celle proposée dans le projet de norme ISO (Soxhlet).

Les principaux avantages de l'ASE sont sa rapidité, son automatisation et sa faible consommation en solvant. L'inconvénient de cet automate est son coût élevé à l'achat.

Après une première étape bibliographique, nous avons défini différents paramètres de l'ASE à étudier. Les résultats obtenus montrent que 2 cycles ASE sont nécessaires et que le meilleur solvant d'extraction parmi ceux testés est l'acétate d'éthyle. Pour la température d'extraction, notre choix s'est orienté vers une température de 90°C. Les rendements d'extraction et de purification sont acceptables. L'ASE est aussi au moins efficace que la méthode de référence du projet de norme ISO/CD 22032 (Soxhlet). Notre étude sur la mise en place d'une purification automatisée sur cartouche SPE donne des résultats équivalents à la méthode de purification préconisée par le projet de norme (manuelle, coûteuse et fastidieuse).

L'absence de boues ou sédiments certifiées et la faible quantité d'échantillons contaminés en PBDEs en notre possession ont été des points délicats à prendre en compte dans la gestion de ce projet d'étude.

## 9. REFERENCES

---

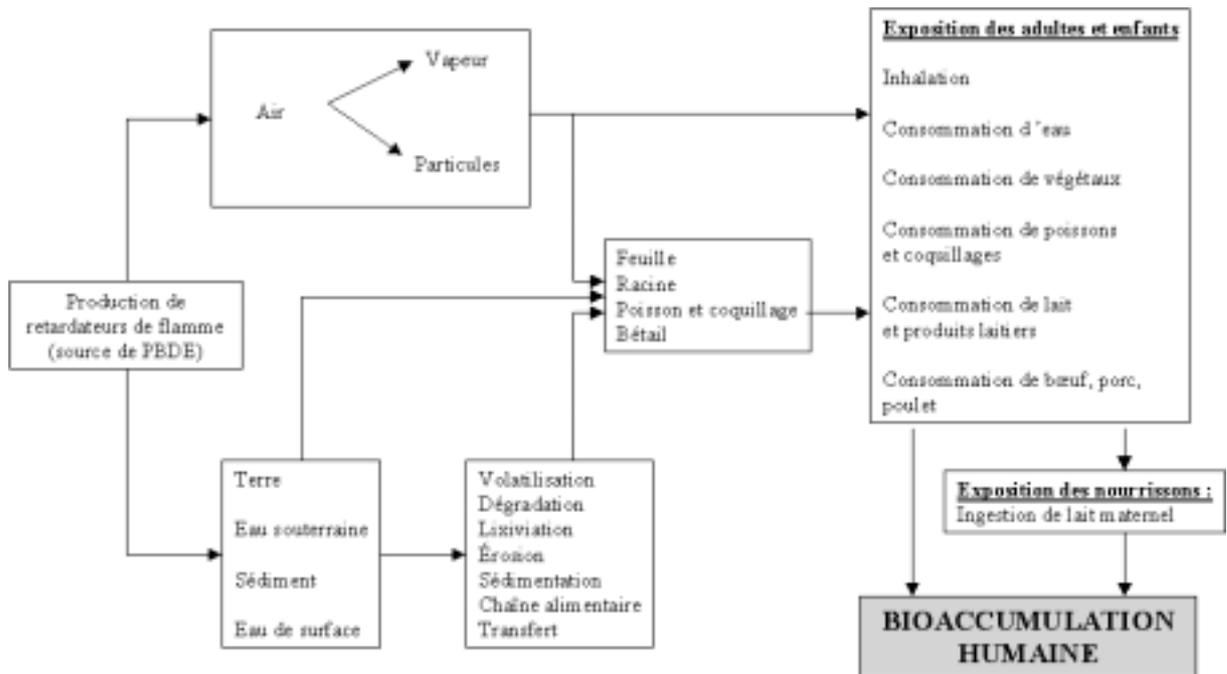
- [1] Norme ISO/CD 22032  
Water quality – Determination of Polybrominated Diphenylethers in sediment and sewage sludge by extraction and GC/MS.  
(2003) :1-18.
  
- [2] De Boer J., Wester P., Van der Horst A., Leonards P.  
PBDE ethers in influents, suspended particulate matter, sediments, sewage treatment plant and effluents and biota from the Netherlands.  
Environmental Pollution (2003) 122 : 63-74.
  
- [3] Rahman F., Langford K., Scrimshaw M., Lester J.  
Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants.  
The science of the total environment (2001) 275 : 1-17.
  
- [4] Directive 2003/11/CE du parlement européen et du conseil  
Journal officiel de l'Union Européenne.  
06/02/03 - L42/45.
  
- [5] McDonald T.  
A perspective on the potential health risks of PBDEs.  
Chemosphere (2002) 46 : 745-755.
  
- [6] Eljarrat E., de la Cal A., Barcelo D.  
Potential chlorinated and brominated interferences on the polybrominated diphenyl ether determinations by gas chromatography-mass spectrometry.  
Journal of Chromatography A. (2003) 1008 : 181-92.
  
- [7] Abrha Y., Raghavan D.  
Polychlorinated biphenyl (PCB) recovery from spiked organic matrix using accelerated solvent extraction (ASE) and Soxhlet extraction.  
Journal of Hazardous Materials (2000) 80 : 147-57.

- [8] Guillamon M., Martinez E., Eljarrat E., Lacorte S.  
Development of an analytical procedure bases in accelerated solvent extraction and GC-EI-MS for the analysis of 40 PBDEs in human milk.  
Organohalogen Compounds (2002) 55 : 199-201.
- [9] Méthode 3545A-1  
EPA (environmental protection agency)  
Pressurized Fluid Extraction (PFE). Revision 1  
(2000) : 1-15
- [10] Covaci A., Voorspoels S., de Boer J.  
Determination of brominated flame retardants, with emphasis on polybrominated diphenyl ethers (PBDEs) in environmental and human samples – a review.  
Environment International (2003) 29 : 735-56.
- [11] <http://www.anl.gov/OPA/logos16-2/photo/soxlet.gif>  
page consultée le 10/09/03

## 10. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation précise	N°pages
1	Voies de contamination de l'Homme aux PBDEs.	42
2	Répartition des quantités de boue obtenues.	43
3	Soxhlet.	43
4	ASE 200 – schéma, principe et paramètres.	44-45
5	Colonne de purification.	46-47
6	Résultats de l'étude du paramètre solvant pour l'extraction par ASE (sur les échantillons de boue 4 et 7).	48-49
7	Résultats de l'étude du paramètre température pour l'extraction par ASE (sur les échantillons de boue 2, 3 et 9).	50
8	Plan d'expérience pour l'étude du solvant d'extraction en ASE.	51
9	Plan d'expérience pour l'étude de la température d'extraction en ASE.	52
10	Chromatogramme et spectres de masse des PBDEs.	53-54
11	Résultats bruts de l'étude du paramètre –solvant- pour l'extraction des PBDEs par l'ASE.	55-62
12	Résultats bruts de l'étude du paramètre Température pour l'extraction des PBDEs par l'ASE.	63 - 70
13	Courbe d'étalonnage des différents BDE.	71
14	Protocole d'étude et de mise en place de la purification automatisée sur cartouche SPE.	72
15	Protocole de comparaison de la purification automatisée sur cartouche SPE à la purification manuelle sur colonne remplie.	73
16	Résultats bruts de la mise en place de la purification automatisée sur cartouche SPE.	74-75
17	Résultats de la comparaison de la purification automatisée et manuelle pour l'étude des PBDEs.	76
18	Comparaison des rendements d'extraction des PBDEs par ASE et Soxhlet (étude sur sable dopé).	77
19	Comparaison des concentrations de 8 PBDEs extrait soit en ASE soit en Soxhlet (étude sur boue réelle).	78

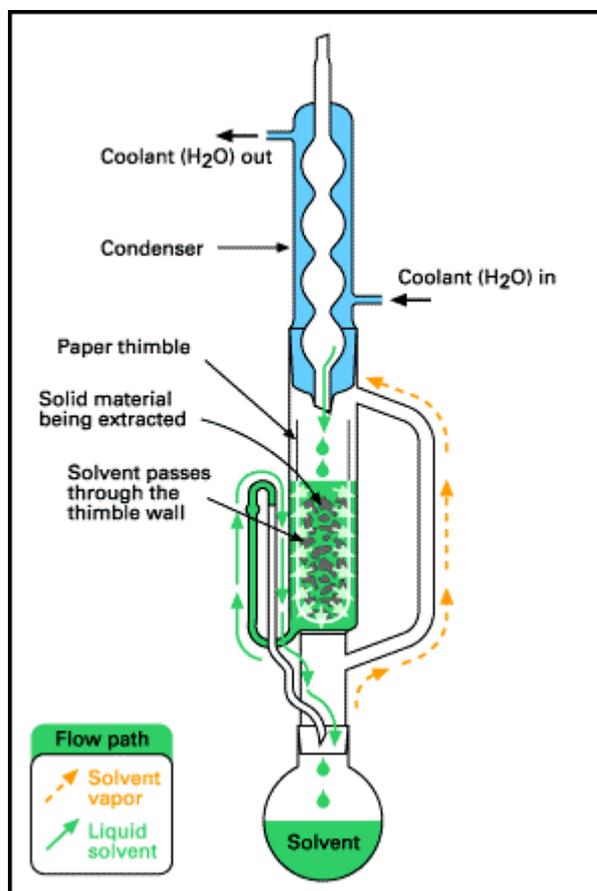
*ANNEXE 1 : Voies de contamination de l'Homme aux PBDEs*



**ANNEXE 2 : Répartition des quantités de boue obtenues**

Echantillon n°	Quantité (en g)
Boue 1	12 g
Boue 2	10,9 g
Boue 3	11,1 g
Boue 4	7,0 g
Boue 5	5,0 g
Boue 6	5,1 g
Boue 7	12, 2 g
Boue 8	12,1 g
Boue 9	11,7 g
Boue 10	9,6 g

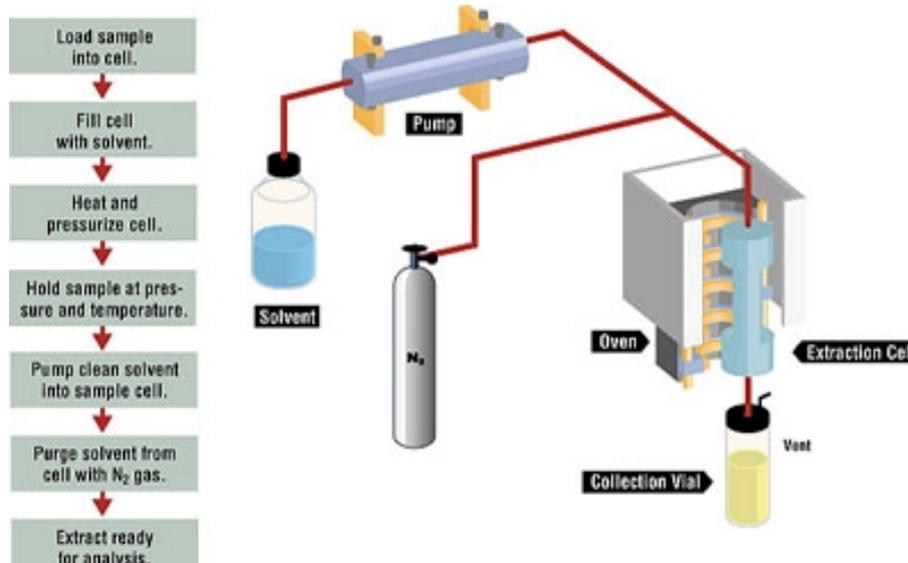
**ANNEXE 3 : Soxhlet [11]**



*ANNEXE 4 : ASE 200 – schéma, principe et paramètres*



*ASE 200 associé au contrôleur de solvant*



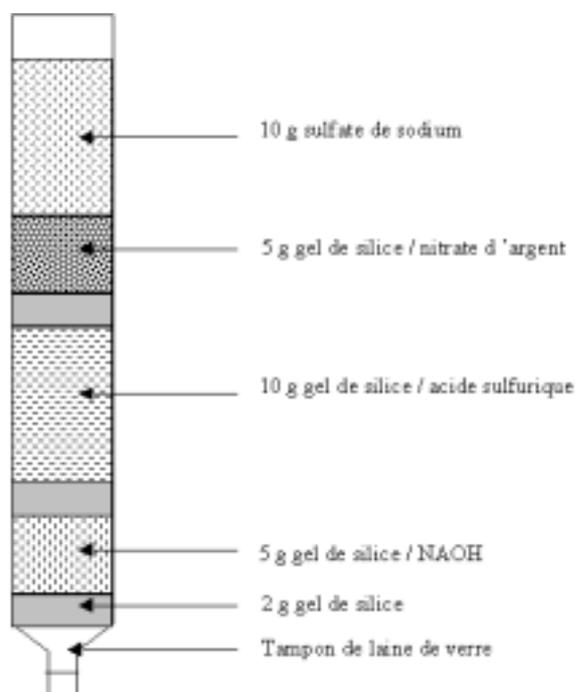
*Principe de l'ASE 200*

*ANNEXE 4 (suite)*

<b>Paramètre</b>	<b>Fonction</b>	<b>Valeur</b>
Pression	Pression de la cellule durant l'extraction	1000 à 3000 psi
Température	Température à laquelle sera chauffée la cellule	0 ou de 40 à 200°C
Solvant	Favorise l'extraction en fonction de ses caractéristiques et de celles du produit à extraire.	/
Taille de la cellule	En fonction de la quantité d'échantillon et de solvant disponible	11, 22 ou 33 mL
Préchauffage	La durée de préchauffage dépend de la température demandée	De 5 min pour 100°C à 9 min pour 200°C
Flush volume	Quantité de solvant pour rincer la cellule après l'étape statique exprimée comme un pourcentage du volume de la cellule	1 à 100 %
Purge	Durée de la purge de la cellule par l'azote	20 à 300 s
Cycles	Nombre d'étapes statiques et de rinçages effectués.	1, 2 ou 3
Phase statique	Durée de la phase statique en plus de la durée de chauffage de la cellule	0 à 99 min

*Différents paramètres de l'ASE*

*ANNEXE 5 : Colonne de purification*



*Composition de la colonne de purification*

**ANNEXE 5 (suite)**

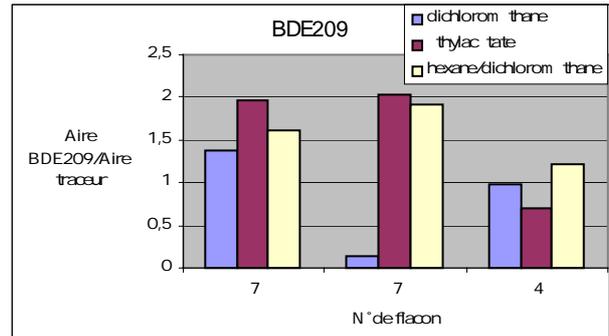
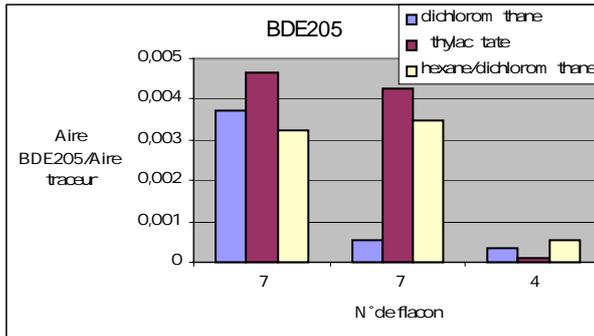
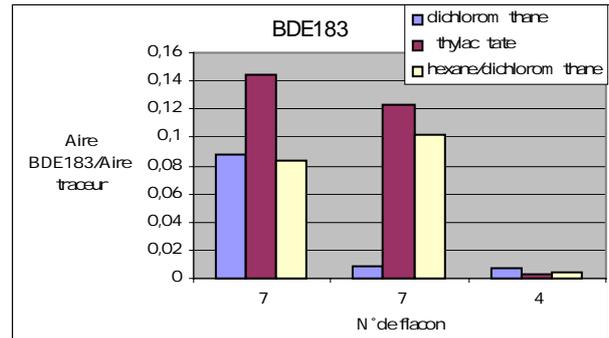
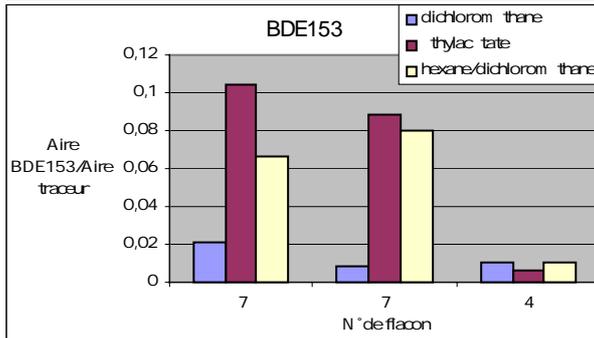
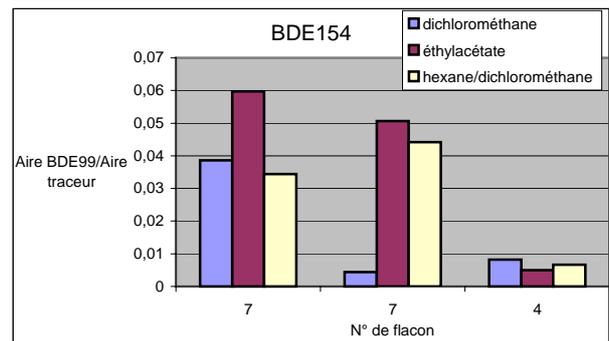
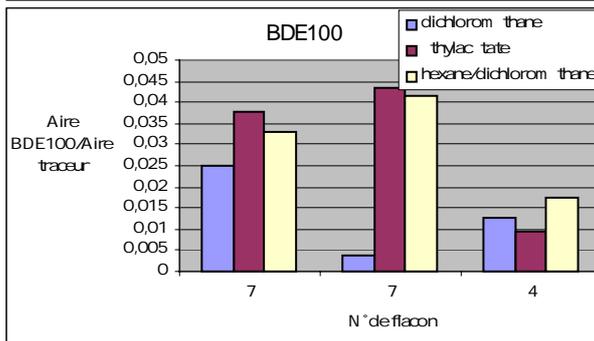
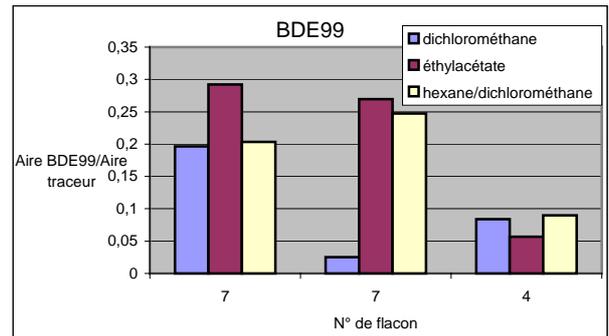
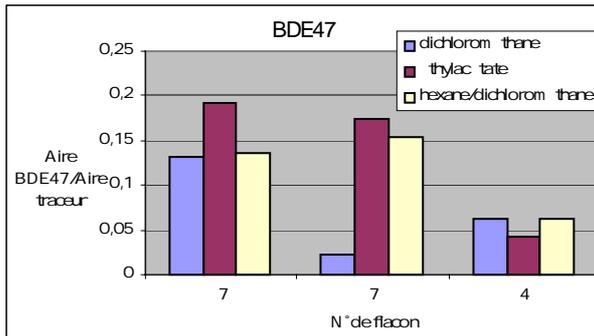
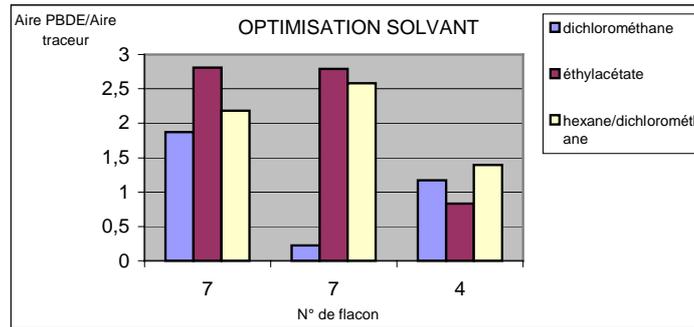
**Réalisation des mélanges de purification pour l'étude du solvant d'extraction :**

Silice/NAOH	silice/acide sulfurique	Silice/nitrate d'argent	Silice	Sodium sulfate
66 g silice + 34 g NaOH	112 g silice + 88 g acide.sulfurique	90 g silice + 10g AgNO <sub>3</sub> dans 40 ml	108 g silice	180 g sulfate de sodium
Total = 100 g	Total = 200 g	Total = 100 g	Total = 108 g	Total = 180 g
18 purifications	18 purifications	18 purifications	18 purifications	18 purifications
5 g par purification	10 g par purification	5 g par purification	6 g par purification	10 g par purification
Total = 90 g	Total = 180 g	Total = 90 g	Total = 108 g	Total = 180 g
MELANGE 8 h				
				Activation 120°C pendant 8 h

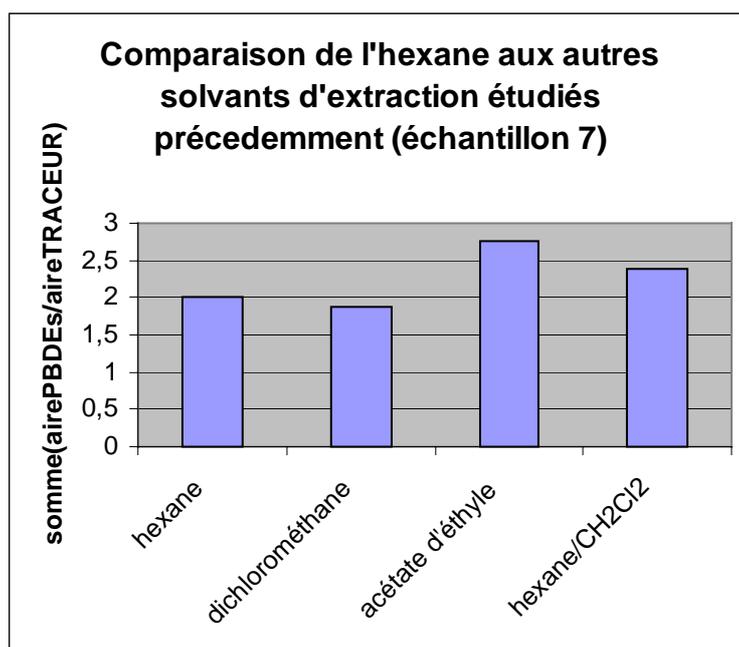
**Réalisation des mélanges de purification pour l'étude de la température d'extraction :**

Silice/NAOH	silice/acide sulfurique	Silice/nitrate d'argent	Silice	Sodium sulfate
79,2 g silice + 40,8 g NaOH	134,4 g silice + 105,6 g acide sulfurique	108 g silice + 12g AgNO <sub>3</sub> dans 48 ml	144 g silice	240 g sodium sulfate
Total = 120 g	Total = 240 g	Total = 120 g	Total = 144 g	Total = 240 g
24 purifications	24 purifications	24 purifications	24 purifications	24 purifications
5 g par purification	10 g par purification	5 g par purification	6 g par purification	10 g par purification
Total = 120 g	Total = 240 g	Total = 120 g	Total = 144 g	Total = 240 g
MELANGE 8 h				
				Activation 120°C pendant 8 h

**ANNEXE 6 : Résultats de l'étude du paramètre solvant pour l'extraction par ASE**  
 (sur les échantillons de boue 4 et 7)

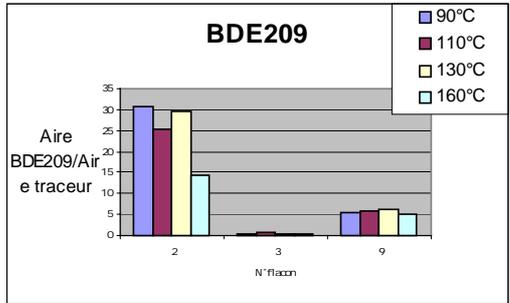
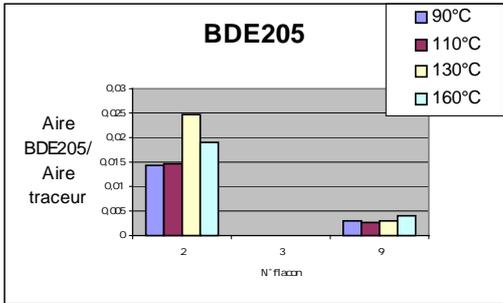
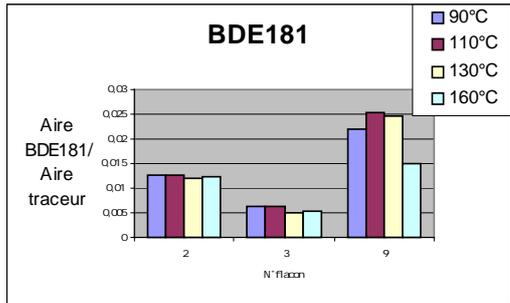
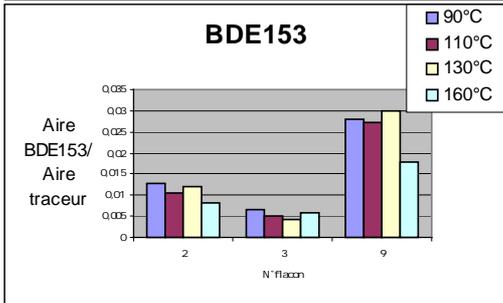
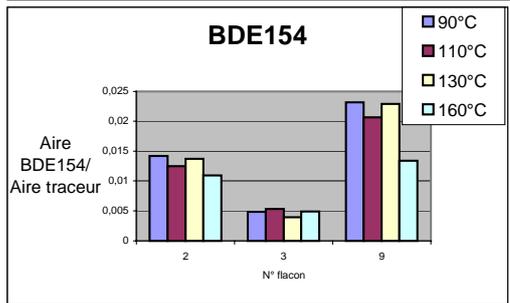
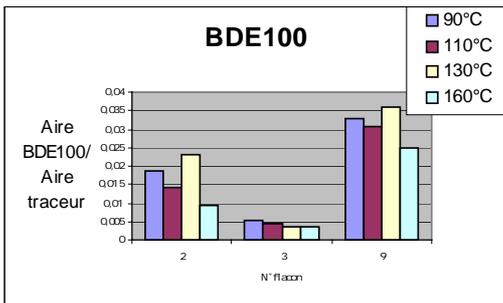
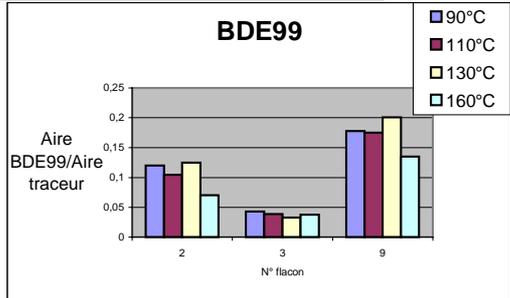
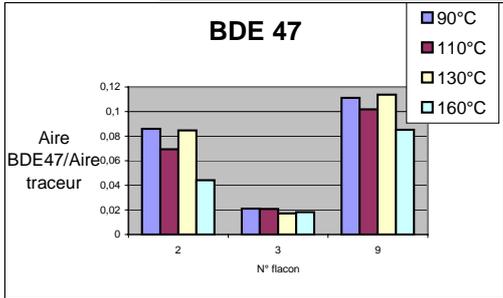
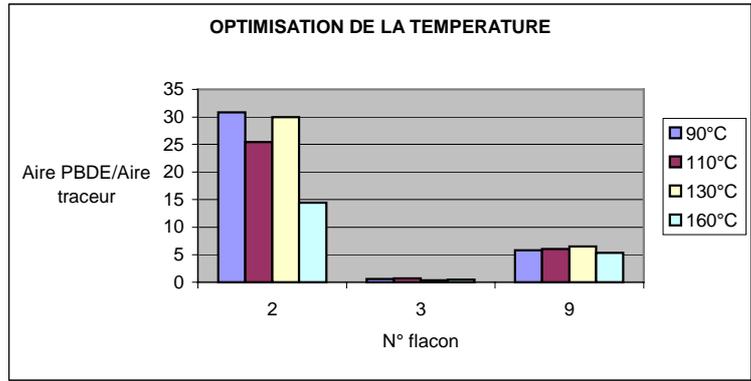


*ANNEXE 6 (suite) :*



*Autres solvants testés pour l'extraction par ASE*

**ANNEXE 7: Résultats de l'étude du paramètre température pour l'extraction par ASE**  
 (sur les échantillons de boue 2, 3 et 9)



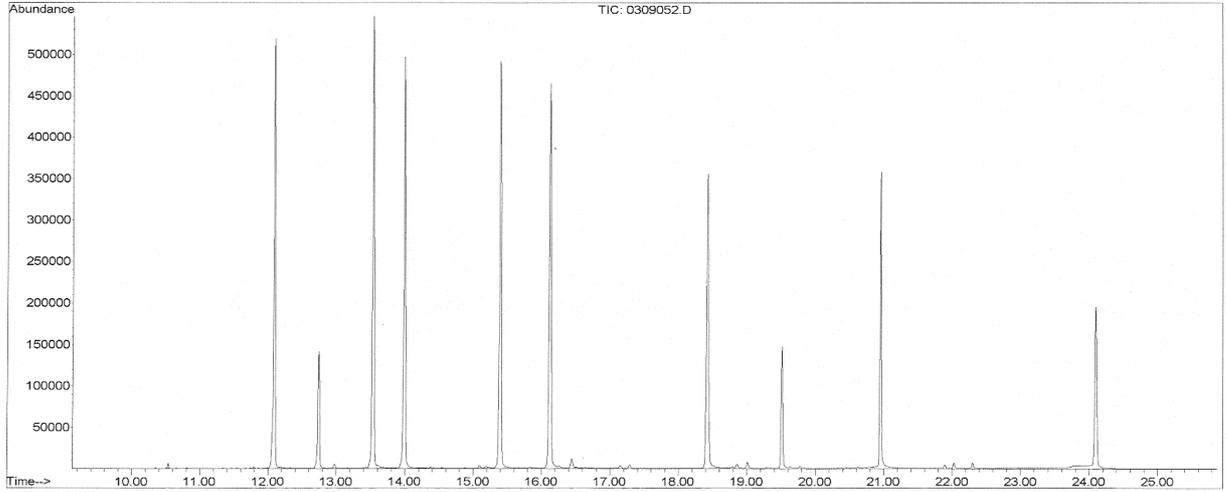
**ANNEXE 8 : Plan d'expérience pour l'étude du solvant d'extraction en ASE**

N°	Solvant	T°	Pression	Remarque	Cellule ASE	Echantillon n°
1	dichlorométhane	100	100	Triplicat 1	1	7
2	dichlorométhane	100	100	Contrôle 1		
3	dichlorométhane	100	100	Triplicat 2	2	7
4	dichlorométhane	100	100	Contrôle 2		
5	dichlorométhane	100	100	Triplicat 3	3	4
6	dichlorométhane	100	100	Contrôle 3		
7	acétate d'éthyle	100	100	Triplicat 1	4	7
8	acétate d'éthyle	100	100	Contrôle 1		
9	acétate d'éthyle	100	100	Triplicat 2	5	7
10	acétate d'éthyle	100	100	Contrôle 2		
11	acétate d'éthyle	100	100	Triplicat 3	6	4
12	acétate d'éthyle	100	100	Contrôle 3		
13	hexane/dichlorométhane	100	100	Triplicat 1	7	7
14	hexane/dichlorométhane	100	100	Contrôle 1		
15	hexane/dichlorométhane	100	100	Triplicat 2	8	7
16	hexane/dichlorométhane	100	100	Contrôle 2		
17	hexane/dichlorométhane	100	100	Triplicat 3	9	4
18	hexane/dichlorométhane	100	100	Contrôle 3		

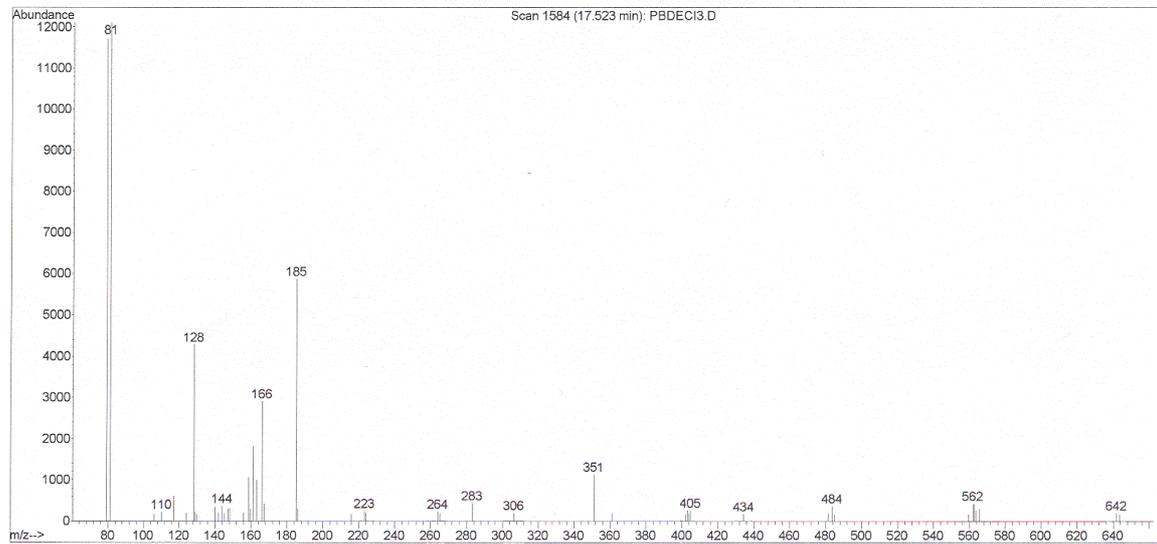
**ANNEXE 9 : Plan d'expérience pour l'étude de la température d'extraction en ASE**

N°	Solvant	T°	Pression	Remarque	Cellule ASE	Echantillon n°
19	Acétate d'éthyle	90	100	Triplicat 1	1	2
20	Acétate d'éthyle	90	100	Contrôle 1		
21	Acétate d'éthyle	90	100	Triplicat 2	2	3
22	Acétate d'éthyle	90	100	Contrôle 2		
23	Acétate d'éthyle	90	100	Triplicat 3	3	9
24	Acétate d'éthyle	90	100	Contrôle 3		
25	Acétate d'éthyle	110	100	Triplicat 1	4	2
26	Acétate d'éthyle	110	100	Contrôle 1		
27	Acétate d'éthyle	110	100	Triplicat 2	5	3
28	Acétate d'éthyle	110	100	Contrôle 2		
29	Acétate d'éthyle	110	100	Triplicat 3	6	9
30	Acétate d'éthyle	110	100	Contrôle 3		
31	Acétate d'éthyle	130	100	Triplicat 1	7	2
32	Acétate d'éthyle	130	100	Contrôle 1		
33	Acétate d'éthyle	130	100	Triplicat 2	8	3
34	Acétate d'éthyle	130	100	Contrôle 2		
35	Acétate d'éthyle	130	100	Triplicat 3	9	9
36	Acétate d'éthyle	130	100	Contrôle 3		
37	Acétate d'éthyle	160	100	Triplicat 1	10	2
38	Acétate d'éthyle	160	100	Contrôle 1		
39	Acétate d'éthyle	160	100	Triplicat 2	11	3
40	Acétate d'éthyle	160	100	Contrôle 2		
41	Acétate d'éthyle	160	100	Triplicat 3	12	9
42	Acétate d'éthyle	160	100	Contrôle 3		

**ANNEXE 10 : Chromatogramme et spectres de masse des PBDEs**

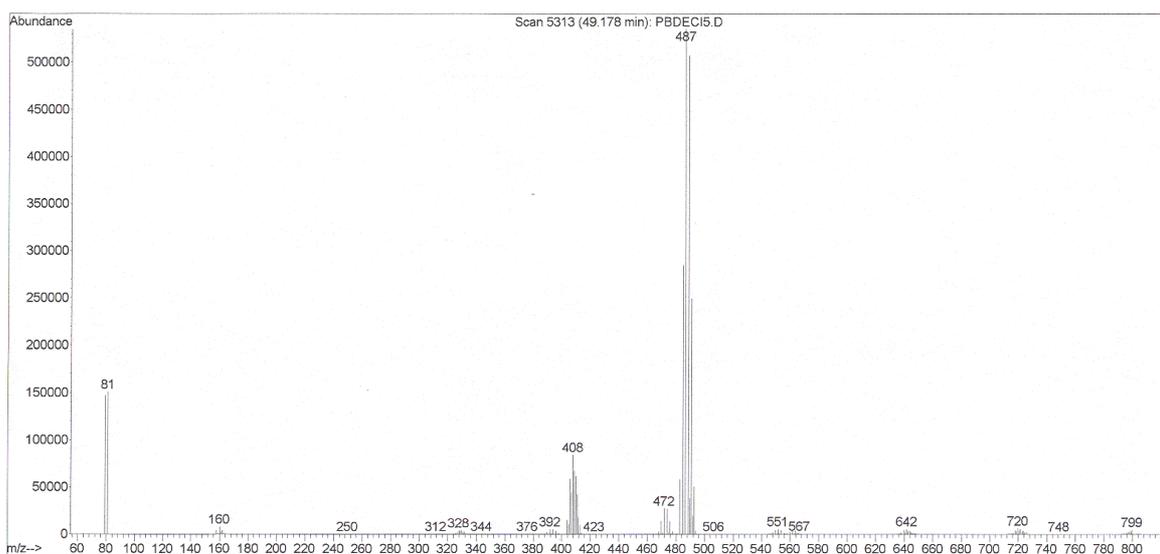


**Chromatogramme des PBDEs**



**Exemple de spectre de masse (BDE-47)**

**ANNEXE 10 (suite)**



***Exemple de spectre de masse (BDE-209)***

**ANNEXE 11 : Résultats bruts de l'étude du paramètre –solvant- pour l'extraction des PBDEs par l'ASE (en aire de pic)**

BDE-47		injection 1			injection 2			injection 3					
Solvant	tube	Aire BDE-47	Aire traceur (77)	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-47	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-47	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	moy	écart type	Cv (en %)
Dichlorométhane	7	807860	6383479	0,12655481	776036	5500945	0,14107322	627627	5010326	0,1252667	0,1309649	0,00877771	6,70233743
	7	98647	4512520	0,02186073	90378	4202288	0,02150686	90295	4009673	0,02251929	0,0219623	0,000513803	2,33947635
	4	161661	2675835	0,06041516	163020	2522676	0,06462185	153195	2420856	0,06328134	0,0627728	0,002148962	3,42339748
	7 c	55660	8686115	0,00640793									
	7 c	12918	4968131	0,00260017									
	4 c	28522	3707220	0,00769364									
acétate d'éthyle	7	402671	2250851	0,17889723	422260	2203400	0,19164019	406104	1993888	0,20367443	0,1914039	0,012390291	6,4733726
	7	307465	1776910	0,17303352	/	/	/	/	/	/	0,1730335	/	/
	4	56269	1409197	0,03992983	55074	1309814	0,04204719	54547	1262242	0,04321438	0,0417305	0,00166502	3,98993905
	7 c	0	3212608	0									
	7 c	16165	1804488	0,00895822									
	4 c	9385	1582306	0,00593122									
Hexane/Dichlorométhane	7	168067	1243503	0,13515609	155502	1148068	0,13544668	147631	1062623	0,13893074	0,1365112	0,002100441	1,53865886
	7	159639	1046356	0,15256662	149328	954069	0,15651698	143621	929301	0,15454734	0,1545436	0,001975182	1,27807419
	4	55630	879082	0,06328192	52879	843233	0,06270983	/	/	/	0,0629959	0,00040453	0,64215263
	7 c	14149	1322640	0,01069754									
	7 c	2786	1385171	0,0020113									
	4 c	1379	980293	0,00140672									

BDE-99		injection 1			injection 2			injection 3					
Solvant	tube	Aire BDE-99	Aire traceur(77)	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-99	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-99	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	moy	écart type	Cv (en %)
Dichlorométhane	7	1257391	6383479	0,19697582	1077595	5500945	0,19589271	981694	5010326	0,19593416	0,1962676	0,00061372	0,31269535
	7	97686	4512520	0,02164777	113925	4202288	0,02711023	110235	4009673	0,02749227	0,0254168	0,003269622	12,8640397
	4	230759	2675835	0,08623813	205906	2522676	0,08162206	203692	2420856	0,08414049	0,0840002	0,00231123	2,75145746
	7 c	49521	8601091	0,00575753									
	7 c	21091	4968131	0,00424526									
	4 c	38291	3707220	0,01032876									
acétate d'éthyle	7	638238	2250851	0,28355409	659456	2203400	0,29929019	587301	1993888	0,29455065	0,292465	0,008072716	2,76023341
	7	478860	1776910	0,26949029	/	/	/	/	/	/	0,2694903	/	/
	4	81829	1409197	0,05806782	73891	1309814	0,05641335	69827	1262242	0,05531982	0,0566003	0,00138351	2,44434912
	7 c	0	3212608	0									
	7 c	14399	1804488	0,00797955									
	4 c	19389	1582306	0,01225363									
Hexane/Dichloro méthane	7	253016	1243503	0,20347036	234110	1148068	0,20391649	215996	1062623	0,20326682	0,2035512	0,000332299	0,1632508
	7	251013	1046356	0,23989254	241683	954068	0,25331842	231130	929301	0,24871382	0,2473083	0,006822409	2,75866593
	4	78420	879082	0,0892067	75912	843233	0,09002494	/	/	/	0,0896158	0,000578586	0,64562964
	7 c	16893	1322640	0,01277218									
	7 c	3357	1385171	0,00242353									
	4 c	1829	980293	0,00186577									

BDE-100		injection 1			injection 2			injection 3					
Solvant	tube	Aire BDE-100	Aire traceur (77)	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-100	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-100	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	moy	écart type	Cv (en %)
Dichlorométhane	7	161882	6383479	0,02535953	140763	5500945	0,02558888	118208	5010326	0,02359288	0,0248471	0,00109222	4,39576646
	7	19904	4512520	0,00441084	14963	4202288	0,00356068	11727	4009673	0,00292468	0,0036321	0,000745648	20,5295912
	4	36624	2675835	0,01368694	28075	2522676	0,01112906	32728	2420856	0,01351918	0,0127784	0,00143083	11,1972624
	7 c	7984	8686115	0,00091917									
	7 c	3592	4968131	0,00072301									
	4 c	8840	3707220	0,00238454									
acétate d'éthyle	7	84925	2250851	0,03773017	83534	2203400	0,03791141	73550	1993888	0,03688773	0,0375098	0,000546273	1,45634744
	7	77364	1776910	0,0435385	/	/	/	/	/	/	0,0435385	/	/
	4	13238	1409197	0,009394	10981	1309814	0,00838363	12893	1262242	0,01021436	0,0093307	0,000917008	9,82788982
	7 c	1741	3212608	0,00054193									
	7 c	2936	1804488	0,00162705									
	4 c	3369	1582306	0,00212917									
Hexane/Dichloro méthane	7	43648	1243503	0,03510084	35715	1148068	0,03110878	34163	1062623	0,03214969	0,0327864	0,0020708	6,31602658
	7	49560	1046356	0,04736438	37183	954069	0,03897307	35504	929301	0,03820506	0,0415142	0,00508096	12,2390986
	4	14490	879082	0,0164831	15157	843233	0,01797487	/	/	/	0,017229	0,001054835	6,1224437
	7 c	1838	1322640	0,00138964									
	7 c	613	1385171	0,00044254									
	4 c	2237	980293	0,00228197									

BDE-154		injection 1			injection 2			injection 3					
Solvant	tube	Aire BDE-154	Aire traceur (181)	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-154	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-154	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	moy	écart type	Cv (en %)
Dichlorométhane	7	184316	4646236	0,03966996	151647	3989859	0,03800811	137969	3609480	0,03822407	0,038634	0,000903604	2,33887931
	7	13616	3310178	0,00411337	13879	3083468	0,0045011	12963	2960531	0,00437861	0,0044399	8,66166E-05	1,9508876
	4	15816	1940769	0,00814935	15334	1842944	0,00832038	14292	1749761	0,00816797	0,0082126	9,38342E-05	1,1425687
	7 c	7928	6404753	0,00123783									
	7 c	1209	3617931	0,00033417									
	4 c	1295	2425422	0,00053393									
acétate d'éthyle	7	101947	1619262	0,06295893	92196	1595768	0,05777532	86763	1486984	0,05834831	0,0596942	0,00284183	4,76064771
	7	69024	1361979	0,0506792	/	/	/	/	/	/	0,0506792	/	/
	4	5733	1111892	0,00515608	5101	1034181	0,00493241	4967	1002820	0,00495303	0,0050138	0,000123613	2,46543519
	7 c	0	2287894	0									
	7 c	3102	1430712	0,00216815									
	4 c	922	1182344	0,00077981									
Hexane/Dichloro méthane	7	35212	1005895	0,03500564	32271	946280	0,03410301	30565	892174	0,03425901	0,0344559	0,000482447	1,40018606
	7	36539	845133	0,04323462	35130	767126	0,0457943	33302	763939	0,04359249	0,0442071	0,001386126	3,13552483
	4	5177	749853	0,00690402	4657	722483	0,00644583	/	/	/	0,0066749	0,000323992	4,85386404
	7 c	2098	1077746	0,00194666									
	7 c	458	1152903	0,00039726									
	4 c	0	749277	0									

BDE-153		injection 1			injection 2			injection 3					
Solvant	tube	Aire BDE-155	Aire traceur (181)	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-155	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-155	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	moy	écart type	Cv (en %)
Dichlorométhane	7	98119	4646236	0,02111795	87954	3989859	0,02204439	77014	3609480	0,02133659	0,0214996	0,000484262	2,25241811
	7	28554	3310178	0,00862612	25589	3083468	0,00829877	24236	2960531	0,00818637	0,0083704	0,000228464	2,72942101
	4	21663	1940769	0,01116207	18785	1842944	0,01019293	17490	1749761	0,00999565	0,0104502	0,000624324	5,97427189
	7 c	13071	6404753	0,00204083									
	7 c	3307	3617931	0,00091406									
	4 c	2238	2425422	0,00092273									
acétate d'éthyle	7	168812	1619262	0,10425243	170854	1595768	0,10706694	149465	1486984	0,10051554	0,103945	0,003286505	3,16177397
	7	120311	1361979	0,08833543	/	/	/	/	/	/	0,0883354	/	/
	4	7578	1111892	0,00681541	6968	1304181	0,00534282	6550	1002820	0,00653158	0,0062299	0,000781265	12,5404998
	7 c	614	2287894	0,00026837									
	7 c	5912	1430712	0,00413221									
	4 c	1943	1182344	0,00164335									
Hexane/Dichloro méthane	7	69020	1005895	0,06861551	61522	946280	0,06501458	58795	892174	0,06590082	0,0665103	0,001876239	2,82097518
	7	67132	845133	0,07943365	64656	767126	0,08428342	57284	763939	0,07498504	0,0795674	0,004650628	5,84489324
	4	8074	749853	0,01076744	6737	722483	0,00932479	/	/	/	0,0100461	0,001020112	10,1542977
	7 c	4669	1077746	0,00433219									
	7 c	957	1152903	0,00083008									
	4 c	20794	749277	0,02775209									

BDE-183		injection 1			injection 2			injection 3					
Solvant	tube	Aire BDE-183	Aire traceur (181)	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-183	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-183	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	moy	écart type	Cv (en %)
Dichlorométhane	7	382010	4646236	0,08221924	410111	3989859	0,10278834	279681	3609480	0,07748512	0,0874976	0,013452093	15,374248
	7	22708	3310178	0,00686005	24401	3083468	0,00791349	36699	2960531	0,01239609	0,0090565	0,002939701	32,4594106
	4	13973	1940769	0,00719972	11230	1842944	0,00609351	15231	1749761	0,00870462	0,0073326	0,001310616	17,873782
	7 c	25607	6404753	0,00399812									
	7 c	6085	3617931	0,0016819									
	4 c	8529	2425522	0,00351636									
acétate d'éthyle	7	236342	1619262	0,14595661	229222	1595768	0,14364369	211676	1486984	0,14235257	0,1439843	0,001826003	1,2681958
	7	168730	1361979	0,1238859	/	/	/	/	/	/	0,1238859	/	/
	4	2807	1111892	0,00252453	3100	1304181	0,00237697	5029	1002820	0,00501486	0,0033055	0,001482227	44,8418859
	7 c	913	2287894	0,00039906									
	7 c	3721	1430712	0,0026008									
	4 c	1692	1182344	0,00143106									
Hexane/Dichloro méthane	7	96718	1005895	0,09615119	76903	946280	0,08126876	65736	892174	0,07368069	0,0837002	0,011430869	13,6569171
	7	86490	845133	0,10233892	79446	767126	0,10356317	76868	763939	0,1006206	0,1021742	0,001478182	1,44672696
	4	2219	749853	0,00295925	3098	722483	0,00428799	/	/	/	0,0036236	0,000939564	25,9288761
	7 c	2569	1077746	0,00238368									
	7 c	1242	1152903	0,00107728									
	4 c	1374	749277	0,00183377									

BDE-205		injection 1			injection 2			injection 3					
Solvant	tube	Aire BDE-205	Aire traceur (181)	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-205	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-205	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	moy	écart type	Cv (en %)
Dichlorométhane	7	16891	4646236	0,00363542	15038	3989859	0,00376906	13856	3609480	0,00383878	0,0037478	0,000103343	2,75745541
	7	1510	3310178	0,00045617	1794	3083468	0,00058181	1621	2960531	0,00054754	0,0005285	6,49477E-05	12,2889303
	4	722	1940769	0,00037202	639	1842944	0,00034673	580	1749761	0,00033147	0,0003501	2,04778E-05	5,84957397
	7 c	1427	6404753	0,0002228									
	7 c	0	3617931	0									
	4 c	0	2425422	0									
acétate d'éthyle	7	7681	1619262	0,00474352	7132	1595768	0,00446932	7154	1486984	0,00481108	0,0046746	0,000180992	3,87178183
	7	5825	1361979	0,00427686	/	/	/	/	/	/	0,0042769	/	/
	4	393	1111892	0,00035345	0	1034181	0	0	1002820	0	0,0001178	0,000204065	173,205081
	7 c	0	2287894	0									
	7 c	13537	1430712	0,00946172									
	4 c	0	1182344	0									
Hexane/Dichloro méthane	7	3503	1005895	0,00348247	3039	946280	0,00321152	2631	892174	0,00294898	0,0032143	0,000266758	8,29904925
	7	2991	845133	0,00353909	2915	767126	0,0037999	2386	763939	0,00312329	0,0034874	0,000341252	9,78520335
	4	263	749853	0,00035074	492	722483	0,00068098	/	/	/	0,0005159	0,000233522	45,2684011
	7 c	0	1077746	0									
	7 c	0	1152903	0									
	4 c	0	749277	0									

BDE-209		injection 1			injection 2			injection 3					
Solvant	tube	Aire BDE-209	Aire traceur (209*)	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-209	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-209	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	moy	écart type	Cv (en %)
Dichlorométhane	7	419531	311243	1,34792108	489492	344650	1,42025823	533520	396563	1,34536001	1,3711798	0,042522479	3,10116006
	7	70252	462550	0,1518798	68995	460280	0,14989789	69171	456587	0,15149577	0,1510912	0,001051084	0,69566235
	4	126574	124590	1,01592423	106512	111204	0,95780727	95371	97141	0,98177906	0,9851702	0,029206506	2,96461532
	7 c	14504	261404	0,055485									
	7 c	4604	419283	0,01098065									
	4 c	3454	105867	0,03262584									
acétate d'éthyle	7	538678	284363	1,89433224	615202	299218	2,05603273	615345	312247	1,97069948	1,9736881	0,080891659	4,09850255
	7	577803	283485	2,03821366	/	/	/	/	/	/	2,0382137	/	/
	4	100422	147859	0,67917408	88404	120660	0,73267031	79843	111823	0,71401232	0,7086189	0,027152873	3,83180196
	7 c	0	123898	0									
	7 c	39501	3337466	0,01183563									
	4 c	15529	120844	0,12850452									
Hexane/Dichloro méthane	7	342303	205833	1,66301322	345662	213380	1,61993626	349750	220576	1,58562128	1,6228569	0,038778546	2,38952343
	7	431619	224963	1,91862217	391769	217735	1,79929272	419322	208687	2,00933455	1,9090831	0,105345327	5,51811099
	4	178640	148943	1,199385	163911	135445	1,21016649	/	/	/	1,2047757	0,007623664	0,63278695
	7 c	49835	177633	0,28055035									
	7 c	29580	302672	0,09772956									
	4 c	13	89581	0,00014512									

**ANNEXE 12 : Résultats bruts de l'étude du paramètre Température pour l'extraction des PBDEs par l'ASE (en aire de pic)**

BDE-47	Température(°c)	tube	injection 1			injection 2			injection 3			moy	écart type	Cv (en %)
			Aire BDE-47	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-47	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-47	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.			
90	2	1413092	14964497	0,0944296	922634	11203112	0,0823552	909693	1,1E+07	0,0807933	0,0858594	0,007463	8,6921624	
	3	229878	11543403	0,0199142	248926	11181023	0,0222633	285158	1,4E+07	0,02096	0,0210458	0,0011769	5,5919064	
	9	1044595	9291670	0,1124227	1120482	9978964	0,1122844	1119998	1E+07	0,1089874	0,1112315	0,0019447	1,7483492	
	2 c	29656	16634572	0,0017828										
	3 c	2661	16072613	0,0001656										
	9 c	xx	xx	xx										
110	2	825772	11399421	0,0724398	794004	11539975	0,0688047	759508	1,1E+07	0,0668595	0,069368	0,0028325	4,0832589	
	3	202786	9523827	0,0212925	195336	9462203	0,0206438	189631	9242019	0,0205184	0,0208182	0,0004155	1,9958163	
	9	1163645	11053324	0,1052756	1168840	11230607	0,1040763	1096711	1,1E+07	0,0957278	0,1016932	0,0052009	5,1142897	
	2 c	4423	12005059	0,0003684										
	3 c	0	13472137	0										
	9 c	8132	12606760	0,0006451										
130	2	988766	11876859	0,0832515	1006422	11301615	0,0890512	953612	1,2E+07	0,081822	0,0847082	0,0038284	4,5195228	
	3	200997	10783788	0,0186388	178499	10957956	0,0162894	171991	1,1E+07	0,0157637	0,0168973	0,0015309	9,0600333	
	9	1368351	12034132	0,1137058	1329198	11717547	0,1134365	1341359	1,2E+07	0,1144324	0,1138583	0,0005151	0,4524322	
	2 c	0	12954175	0										
	3 c	0	12905715	0										
	9 c	0	12094992	0										
160	2	xx	xx	xx	448796	9711516	0,0462128	367133	8770501	0,04186	0,0440364	0,0030779	6,9894109	
	3	152672	8226004	0,0185597	147481	8503926	0,0173427	157903	8621633	0,0183147	0,0180724	0,0006437	3,5616639	
	9	662766	7827675	0,0846696	674902	7788075	0,0866584	679606	8011295	0,084831	0,0853863	0,0011046	1,293644	
	2 c	0	13333408	0										
	3 c	0	7986287	0										
	9 c	0	10120120	0										

BDE-99	tube	injection 1			injection 2			injection 3			moy	écart type	Cv (en %)
		Aire BDE-99	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-99	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-99	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.			
90	2	1911032	14964497	0,1277044	1300056	11203112	0,1160442	1314010	1,1E+07	0,1167023	0,1201503	0,0065503	5,4517737
	3	488725	11543403	0,042338	478064	11181023	0,0427567	582848	1,4E+07	0,0428411	0,0426453	0,0002694	0,6317831
	9	1662227	9291670	0,1788943	1761584	9978964	0,1765297	1835696	1E+07	0,1786322	0,1780187	0,0012962	0,7280982
	2 c	58847	16634572	0,0035376									
	3 c	0	16072613	0									
	9 c	xx	xx	xx									
110	2	1190698	11399421	0,1044525	1215513	11539975	0,1053306	1184890	1,1E+07	0,1043059	0,1046964	0,0005542	0,5293142
	3	362313	9523827	0,0380428	372340	9462203	0,0393502	364081	9242019	0,0393941	0,038929	0,0007678	1,9723798
	9	1915515	11053324	0,1732976	1968181	11230607	0,1752515	2016283	1,1E+07	0,1759938	0,1748477	0,0013927	0,7965326
	2 c	0	12005059	0									
	3 c	0	13472137	0									
	9 c	0	12606760	0									
130	2	1464888	11876859	0,1233397	1448211	11301615	0,128142	1446106	1,2E+07	0,1240791	0,1251869	0,0025857	2,0654765
	3	350908	10783788	0,0325403	360664	10957956	0,0329134	353449	1,1E+07	0,0323952	0,0326163	0,0002674	0,8197253
	9	2393157	12034132	0,1988641	2363073	11717547	0,2016696	2379957	1,2E+07	0,203036	0,2011899	0,0021269	1,0571694
	2 c	0	12954175	0									
	3 c	0	12905715	0									
	9 c	0	12094992	0									
160	2	xx	xx	xx	681689	9711516	0,0701939	614066	8770501	0,0700149	0,0701044	0,0001265	0,1805003
	3	304908	8226004	0,0370664	319712	8503926	0,0375958	327013	8621633	0,0379294	0,0375305	0,0004352	1,1595649
	9	1074570	7827675	0,1372783	1080047	7788075	0,1386796	1032356	8011295	0,1288626	0,1349402	0,0053098	3,9349115
	2 c	77851	13333408	0,0058388									
	3 c	29899	7986287	0,0037438									
	9 c	0	10120120	0									

BDE-100	tube	injection 1			injection 2			injection 3			moy	écart type	Cv (en %)
		Aire BDE-100	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-100	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-100	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.			
90	2	361871	14964497	0,024182	183617	11203112	0,0163898	172834	1,1E+07	0,0153501	0,0186406	0,004827	25,895247
	3	66771	11543403	0,0057843	59702	11181023	0,0053396	71960	1,4E+07	0,0052893	0,0054711	0,0002725	4,9801176
	9	317345	9291670	0,0341537	313274	9978964	0,0313934	333562	1E+07	0,032459	0,0326687	0,001392	4,2610553
	2 c	17835	16634572	0,0010722									
	3 c	0	16072613	0									
	9 c	xx	xx	xx									
110	2	164140	11399421	0,014399	159271	11539975	0,0138017	165973	1,1E+07	0,0146106	0,0142704	0,0004195	2,9397234
	3	42848	9523827	0,004499	46777	9462203	0,0049436	41959	9242019	0,00454	0,0046609	0,0002457	5,2709681
	9	321388	11053324	0,0290761	359392	11230607	0,0320011	355080	1,1E+07	0,0309936	0,0306903	0,0014859	4,8415734
	2 c	0	12005059	0									
	3 c	0	13472137	0									
	9 c	0	12606760	0									
130	2	275520	11876859	0,0231981	268055	11601315	0,0231056	268995	1,2E+07	0,0230804	0,023128	6,196E-05	0,2679204
	3	33765	10783788	0,0031311	37942	10957956	0,0034625	37519	1,1E+07	0,0034388	0,0033441	0,0001849	5,5283892
	9	428605	12034132	0,0356158	421670	11717547	0,0359862	427624	1,2E+07	0,0364809	0,0360276	0,0004341	1,2048187
	2 c	0	12954175	0									
	3 c	0	12905715	0									
	9 c	0	12094992	0									
160	2	xx	xx	xx	82069	9711516	0,0084507	92597	8770501	0,0105578	0,0095042	0,0014899	15,67656
	3	36823	8226004	0,0044764	23256	8503926	0,0027347	28225	8621633	0,0032737	0,003495	0,0008917	25,512817
	9	194097	7827675	0,0247963	196584	7788075	0,0252417	202180	8011295	0,0252369	0,0250916	0,0002558	1,0194125
	2 c	12360	13333408	0,000927									
	3 c	0	7986287	0									
	9 c	0	10120120	0									

BDE-154	Température(°c)	tube	injection 1			injection 2			injection 3			moy	écart type	Cv (en %)
			Aire BDE-154	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-154	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-154	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.			
90	2	144273	9782647	0,0147478	101152	7956525	0,0127131	121060	8012160	0,0151095	0,0141902	0,0012919	9,1041928	
	3	37934	7124065	0,0053248	32303	6959836	0,0046413	39603	8712374	0,0045456	0,0048372	0,0004249	8,784313	
	9	144257	5287468	0,0272828	155826	7325630	0,0212713	161123	7675724	0,0209912	0,0231818	0,0035543	15,332463	
	2 c	0	10497924	0										
	3 c	0	11077152	0										
	9 c	xx	xx	xx										
110	2	110914	8425317	0,0131644	116935	8815663	0,0132645	96529	8691747	0,0111058	0,0125116	0,0012184	9,7383977	
	3	33239	6178595	0,0053797	35568	6090833	0,0058396	29153	6020535	0,0048423	0,0053539	0,0004992	9,3235578	
	9	168308	7921158	0,0212479	175733	8161062	0,0215331	158834	8315889	0,0191001	0,020627	0,0013301	6,4481113	
	2 c	0	6952082	0										
	3 c	0	8834581	0										
	9 c	0	7763326	0										
130	2	105310	8921370	0,0118042	132426	8861582	0,0149438	130612	9029443	0,0144651	0,0137377	0,0016915	12,31261	
	3	28593	7146524	0,004001	30067	7100515	0,0042345	25575	7101797	0,0036012	0,0039455	0,0003203	8,1169053	
	9	192729	8933338	0,0215741	198322	8910406	0,0222573	224381	9027437	0,0248554	0,0228956	0,0017313	7,5616108	
	2 c	0	7319846	0										
	3 c	0	8341972	0										
	9 c	0	7093756	0										
160	2	xx	xx	xx	79764	6968620	0,0114462	71134	6824214	0,0104238	0,010935	0,0007229	6,6113498	
	3	30468	6029081	0,0050535	28598	6222958	0,0045956	30823	6157543	0,0050057	0,0048849	0,0002517	5,1533469	
	9	88954	6915345	0,0128633	92391	6860370	0,0134673	96202	6986050	0,0137706	0,0133671	0,0004619	3,4554449	
	2 c	0	8396584	0										
	3 c	0	6839262	0										
	9 c	0	6674795	0										

<b>BDE-153</b>		injection 1			injection 2			injection 3					
Température(°c)	tube	Aire BDE-153	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-153	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-153	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	moy	écart type	Cv (en %)
90	2	143685	9782647	0,0146877	99761	7956525	0,0125383	94919	8012160	0,0118469	0,0130243	0,0014815	11,374816
	3	56498	7124065	0,0079306	40643	6959836	0,0058396	56992	8712374	0,0065415	0,0067706	0,0010641	15,716887
	9	167809	5287468	0,0317371	192251	7325630	0,0262436	202893	7675724	0,0264331	0,0281379	0,0031184	11,082628
	2 c	5624	10497924	0,0005357									
	3 c	2953	11077152	0,0002666									
	9 c	xx	xx	xx									
110	2	88443	8435217	0,010485	91705	8815663	0,0104025	90106	8691747	0,0103668	0,0104181	6,059E-05	0,5815628
	3	31556	6178595	0,0051073	31322	6090833	0,0051425	31021	6020535	0,0051525	0,0051341	2,375E-05	0,462507
	9	218729	7921158	0,0276133	219635	8161062	0,0269126	228379	8315889	0,027463	0,0273296	0,0003689	1,349833
	2 c	106061	6952082	0,015256									
	3 c	0	8834581	0									
	9 c	0	7763326	0									
130	2	103961	8921370	0,011653	110826	8861582	0,0125063	111172	9029443	0,0123122	0,0121572	0,0004473	3,67907
	3	31820	7146524	0,0044525	31524	7100515	0,0044397	31144	7101797	0,0043854	0,0044259	3,564E-05	0,8053464
	9	271101	8933338	0,0303471	272416	8910406	0,0305728	257840	9027437	0,0285618	0,0298272	0,0011017	3,6935473
	2 c	182156	7319846	0,0248852									
	3 c	0	8341972	0									
	9 c	0	7093756	0									
160	2	xx	xx	xx	59806	6968620	0,0085822	54490	6824214	0,0079848	0,0082835	0,0004224	5,099475
	3	35258	6029081	0,005848	35247	6222958	0,005664	34945	6157543	0,0056752	0,0057291	0,0001031	1,8004526
	9	121719	6915345	0,0176013	123346	6860370	0,0179795	124539	6986050	0,0178268	0,0178025	0,0001903	1,0687702
	2 c	5831	8396584	0,0006944									
	3 c	7955	6839262	0,0011631									
	9 c	2659	6674795	0,0003984									

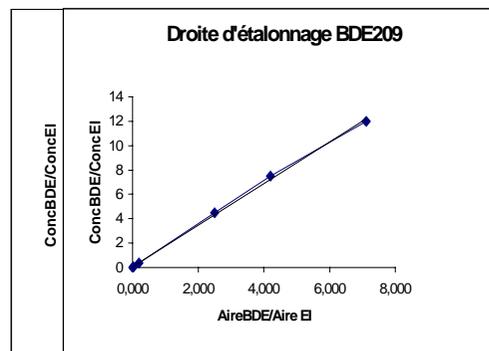
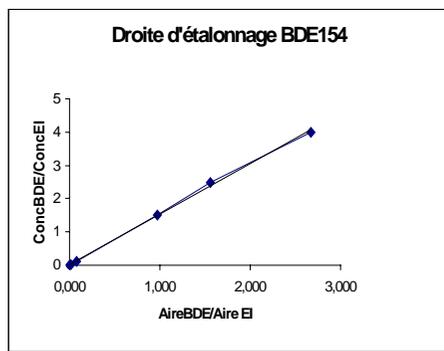
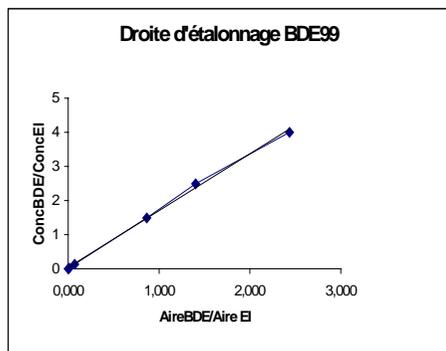
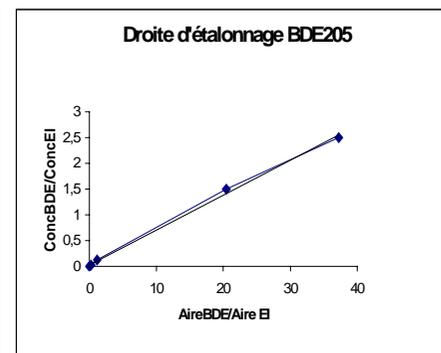
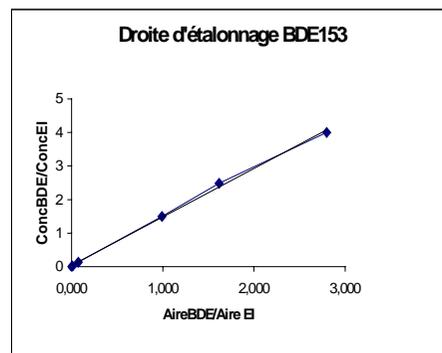
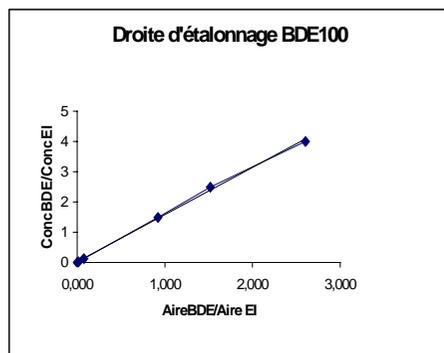
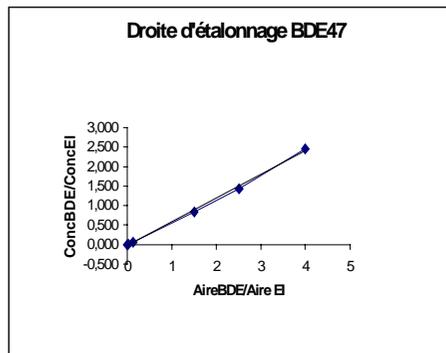
BDE-183	Température(°c)	tube	injection 1			injection 2			injection 3			moy	écart type	Cv (en %)
			Aire BDE-183	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-183	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-183	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.			
90	2	115138	9782647	0,0117696	108920	7956525	0,0136894	103872	8012160	0,0129643	0,0128078	0,0009694	7,5689453	
	3	43264	7124065	0,0060729	44327	6959836	0,006369	54826	8712374	0,0062929	0,0062449	0,0001537	2,4617306	
	9	125952	5287468	0,0238209	165891	7325630	0,0226453	153703	7675724	0,0200246	0,0221636	0,0019435	8,7686731	
	2 c	32766	10497924	0,0031212										
	3 c	0	11077152	0										
	9 c	xx	xx	xx										
110	2	104305	8435217	0,0123654	101999	8815663	0,0115702	124207	8691747	0,0142902	0,0127419	0,0013986	10,975997	
	3	38180	6178595	0,0061794	39568	6090833	0,0064963	37996	6020535	0,0063111	0,0063289	0,0001592	2,5156547	
	9	202103	7921158	0,0255143	208152	8161062	0,0255055	208258	8315889	0,0250434	0,0253544	0,0002694	1,062489	
	2 c	32093	6952082	0,0046163										
	3 c	0	8834581	0										
	9 c	24822	7763326	0,0031973										
130	2	92976	8921370	0,0104217	111130	8861582	0,0125407	121023	9029443	0,0134032	0,0121218	0,0015342	12,656548	
	3	39037	7146524	0,0054624	41514	7100515	0,0058466	29130	7101797	0,0041018	0,0051369	0,0009168	17,847606	
	9	216002	8933338	0,0241793	218980	8910406	0,0245758	225181	9027437	0,0249441	0,0245664	0,0003825	1,5568523	
	2 c	36548	7319846	0,004993										
	3 c	22601	8341972	0,0027093										
	9 c	0	7093756	0										
160	2	xx	xx	xx	87786	6968620	0,0125973	82674	6824214	0,0121148	0,0123561	0,0003412	2,7613837	
	3	34923	6029081	0,0057924	36234	6222958	0,0058226	28537	6157543	0,0046345	0,0054165	0,0006774	12,506747	
	9	99229	6915345	0,0143491	104332	6860370	0,0152079	105904	6986050	0,0151594	0,0149055	0,0004824	3,236609	
	2 c	34948	8396584	0,0041622										
	3 c	0	6839262	0										
	9 c	25240	6674795	0,0037814										

BDE-205	Température(°c)	tube	injection 1			injection 2			injection 3			moy	écart type	Cv (en %)
			Aire BDE-205	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-205	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-205	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.			
90	2	107505	9782647	0,0109894	126077	7956525	0,0158457	127455	8012160	0,0159077	0,0142476	0,0028219	19,806064	
	3	0	7124065	0	0	6959836	0	0	8712374	0	0	0	xx	
	9	14439	5287468	0,0027308	22536	7325630	0,0030763	24035	7675724	0,0031313	0,0029795	0,0002171	7,2867766	
	2 c	0	10497924	0										
	3 c	0	11077152	0										
	9 c	xx	xx	xx										
110	2	119844	8435217	0,0142076	132573	8815663	0,0150383	127774	8691747	0,0147006	0,0146488	0,0004178	2,8520812	
	3	0	6178595	0	0	6090833	0	0	6020535	0	0	0	xx	
	9	22233	7921158	0,0028068	23771	8161062	0,0029127	23036	8315889	0,0027701	0,0028299	7,406E-05	2,6170337	
	2 c	0	6952082	0										
	3 c	0	8834581	0										
	9 c	0	7763326	0										
130	2	177381	8921370	0,0198827	236171	8861582	0,0266511	245537	9029443	0,0271929	0,0245756	0,0040732	16,574041	
	3	0	7146524	0	0	7100515	0	0	7101797	0	0	0	xx	
	9	24742	8933338	0,0027696	26669	8910406	0,002993	28705	9027437	0,0031798	0,0029808	0,0002053	6,8886108	
	2 c	0	7319846	0										
	3 c	0	8341972	0										
	9 c	0	7093756	0										
160	2	0	76273	0	66973	6968620	0,0096107	320706	6824214	0,0469953	0,0188687	0,0264349	140,09977	
	3	0	6029081	0	0	6222958	0	0	6157543	0	0	0	xx	
	9	26039	6915345	0,0037654	27090	6860370	0,0039488	26618	6986050	0,0038102	0,0038414	9,56E-05	2,4887441	
	2 c	169731	8396584	0,0202143										
	3 c	0	6839262	0										
	9 c	0	6674795	0										

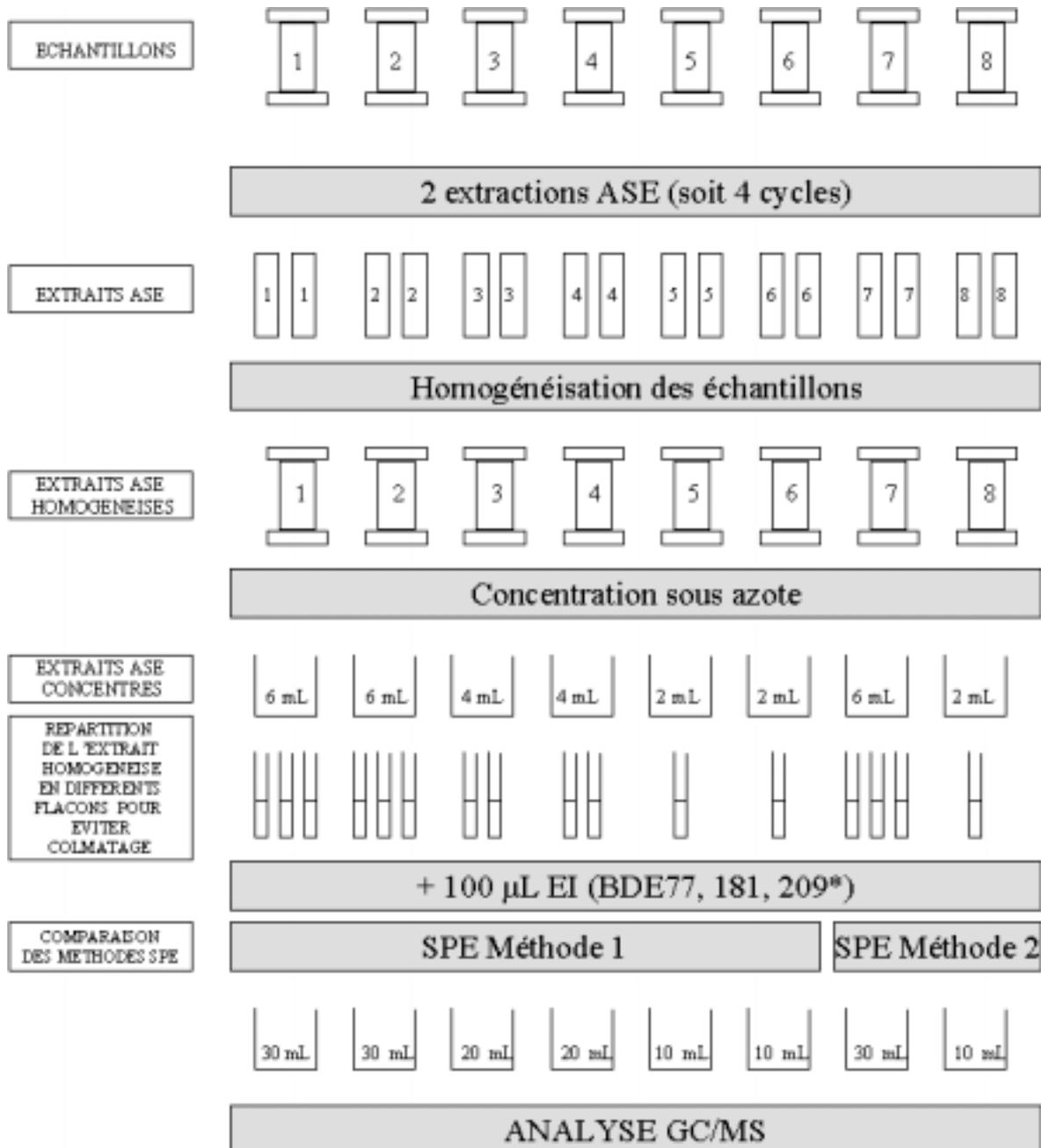
BDE-209	tube	injection 1			injection 2			injection 3			moy	écart type	Cv (en %)
		Aire BDE-209	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-209	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.	Aire BDE-209	Aire traceur	Aire BDE/Aire tr.			
90	2	38127570	1225196	31,119568	34352406	1108960	30,977137	32318112	1091128	29,618992	30,571899	0,8283085	2,7093786
	3	354309	715332	0,4953071	292211	581173	0,5027952	593287	1173496	0,5055722	0,5012248	0,0053097	1,0593455
	9	3737304	699235	5,3448469	7131184	1310297	5,442418	7866965	1434644	5,483566	5,4236103	0,0712464	1,3136336
	2 c	106361	632373	0,1681935									
	3 c	2860	1105937	0,002586									
	9 c	xx	xx	xx									
110	2	30834589	1272788	24,226021	34015920	1330437	25,567479	34404872	1341260	25,651158	25,148219	0,7997422	3,1801148
	3	352289	590686	0,5964066	390113	649945	0,6002246	416640	678039	0,6144779	0,603703	0,0095246	1,5776974
	9	7890904	1398081	5,6440964	8659904	1519098	5,7006882	8970300	1585871	5,6563869	5,6670572	0,0297665	0,5252556
	2 c	22034	516904	0,0426269									
	3 c	4572	1075420	0,0042514									
	9 c	2634	847300	0,0031087									
130	2	37905441	1277451	29,672716	38318085	1298795	29,502797	39331488	1320662	29,781646	29,652386	0,1405318	0,4739307
	3	153491	580975	0,2641955	163466	622211	0,262718	179230	696524	0,2573206	0,2614114	0,0036189	1,3843681
	9	9006182	1476293	6,1005383	9622215	1573598	6,114786	10385672	1721910	6,0314836	6,0822693	0,0445549	0,7325371
	2 c	61904	569940	0,1086149									
	3 c	13889	976738	0,0142198									
	9 c	766	570351	0,001343									
160	2	xx	xx	xx	14060164	986902	14,246768	16034326	1119583	14,321695	14,284231	0,0529811	0,3709063
	3	279459	628064	0,4449531	307616	690702	0,4453672	325501	725388	0,4487268	0,446349	0,0020696	0,4636684
	9	6007795	1189230	5,0518361	6360142	1280595	4,9665523	6710489	1300995	5,1579668	5,058785	0,0958963	1,8956385
	2 c	453009	903891	0,5011766									
	3 c	106024	486288	0,2180272									
	9 c	46669	746907	0,062483									

*ANNEXE 13 : Courbe d'étalonnage des différents BDE*

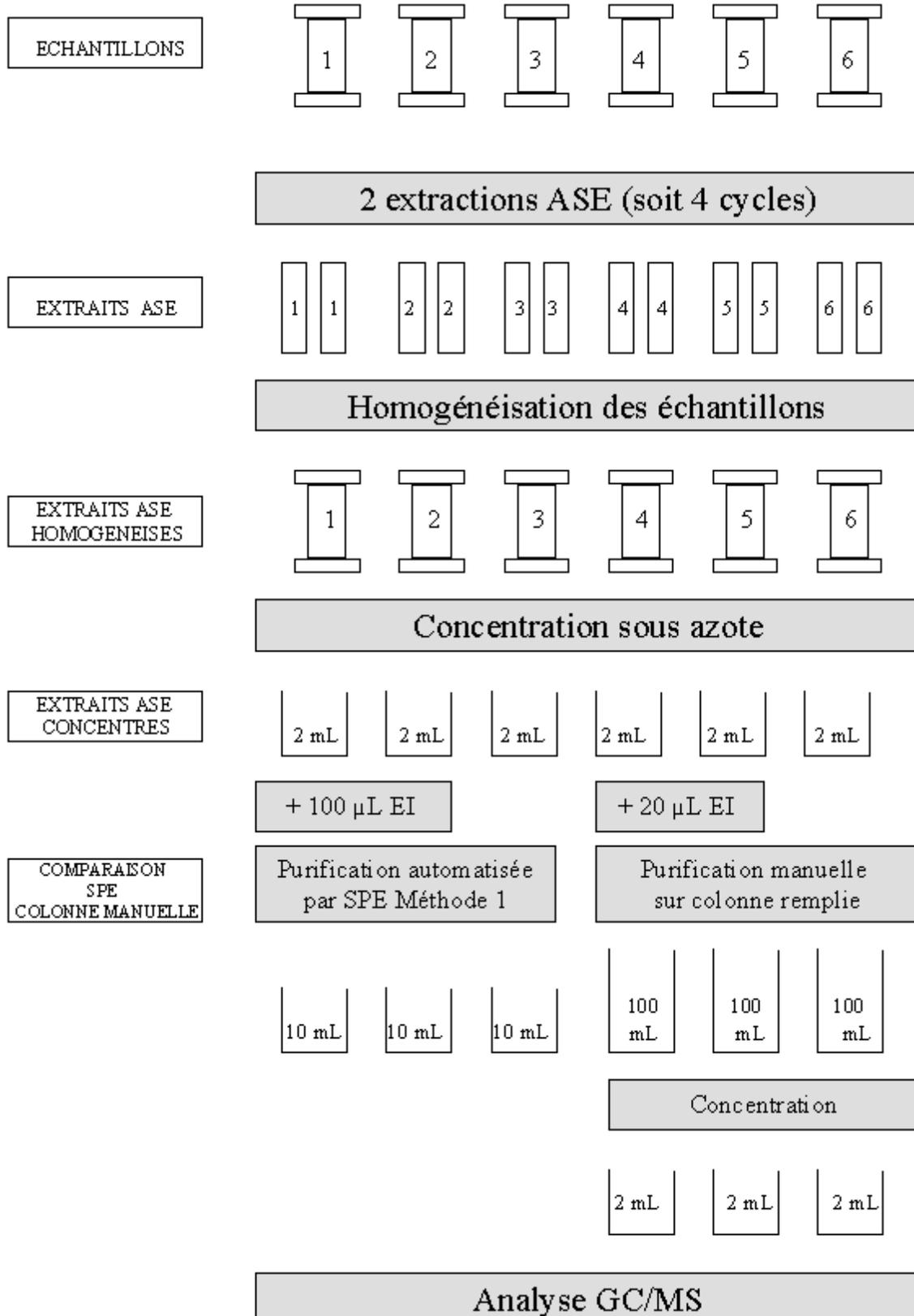
<b>BDE</b>	47	100	99	154	153	183	201	209
<b>R<sup>2</sup></b>	0,9990	0,9998	0,9983	0,9983	0,9964	0,9999	0,9958	0,9938



**ANNEXE 14 : Protocole d'étude et de mise en place de la purification automatisée sur cartouche SPE**



**ANNEXE 15 : Protocole de comparaison de la purification automatisée sur cartouche SPE à la purification manuelle sur colonne remplie**



**ANNEXE 16 : Résultats bruts(en aire de pic) de la mise en place de la purification automatisée sur cartouche SPE (1/2)**

<b>Purification par 3 cartouches SPE (méthode 1)</b>													Moy. totale	ET total	CV total (%)
<i>Essai 1</i>			Moyenne essai 1	ET essai 1	CV essai 1 (%)	<i>Essai 2</i>			Moyenne essai 2	ET essai 2	CV essai 2 (%)				
Injection 1	Injection 2	Injection 3				Injection 1	Injection 2	Injection 3							
BDE-77	344329	344251	338125	342235	3560	1	479516	483513	469986	477672	6949	1	409954	95768	23
BDE-181	159141	162931	159321	160464	2138	1	216334	226036	221859	221409	4866	2	190937	43095	23
BDE-209*	22332	21717	23903	22651	1128	5	22384	27106	26717	25402	2621	10	24027	1946	8
<b>Purification par 2 cartouches SPE (méthode 1)</b>													Moy. totale	ET total	CV total (%)
<i>Essai 1</i>			Moyenne essai 1	ET essai 1	CV essai 1 (%)	<i>Essai 2</i>			Moyenne essai 2	ET essai 2	CV essai 2 (%)				
Injection 1	Injection 2	Injection 3				Injection 1	Injection 2	Injection 3							
BDE-77	443593	444312	440481	442795	2036	0	686247	703088	713916	701084	13943	2	571939	182637	32
BDE-181	198417	201230	205667	201771	3655	2	319343	339953	348883	336060	15150	5	268915	94956	35
BDE-209*	17926	21540	23555	21007	2852	14	29232	40193	45792	38406	8424	22	29706	12303	41
<b>Purification par 1 cartouche SPE (méthode 1)</b>													Moy. totale	ET total	CV total (%)
<i>Essai 1</i>			Moyenne essai 1	ET essai 1	CV essai 1 (%)	<i>Essai 2</i>			Moyenne essai 2	ET essai 2	CV essai 2 (%)				
Injection 1	Injection 2	Injection 3				Injection 1	Injection 2	Injection 3							
BDE-77	477363	503145	510635	497048	17454	4	476625	502514	491876	490338	13013	3	493693	4745	1
BDE-181	219689	239845	243893	234476	12964	6	212865	233464	231520	225950	11373	5	230213	6029	3
BDE-209*	21023	28727	31783	27178	5545	20	20631	27014	30543	26063	5024	19	26620	788	3

*ANNEXE 16 (suite) : Résultats bruts (en aire de pic) de la mise en place de la purification automatisée sur cartouche SPE (2/2)*

<b>Purification par 3 cartouches SPE (méthode 2)</b>						
	<i>Essai 1</i>			Moyenne essai 1	ET essai 1	CV essai 1 (%)
	Injection 1	Injection 2	Injection 3			
BDE-77	449832	479429	478013	469091	16694	4
BDE-181	198828	227565	229098	218497	17051	8
BDE-209*	20196	26781	26821	24599	3813	16
<b>Purification par 1 cartouche SPE (méthode 2)</b>						
	<i>Essai 1</i>			Moyenne essai 1	ET essai 1	CV essai 1 (%)
	Injection 1	Injection 2	Injection 3			
BDE-77	456342,8	474191	470488	467007	9419	2
BDE-181	202488,8	221091	220134,6	214571	10475	5
BDE-209*	18044,11	22478,8	20117,26	20213	2219	11

**ANNEXE 17 : Résultats de la comparaison de la purification automatisée et manuelle pour l'étude des PBDEs (en aire de pic)**

<b>Purification sur colonne remplie selon le projet de norme</b>															
	Essai 1			Moyenne essai 1	ET essai 1	CV essai 1 (%)	Essai 2			Moyenne essai 2	ET essai 2	CV essai 2 (%)	Moy. totale	ET total	CV total (%)
	Injection 1	Injection 2	Injection 3				Injection 1	Injection 2	Injection 3						
BDE -47	173638	169618	164712	169323	4470	3	160513	160368	154748	158543	3288	2	163933	7623	5
BDE-100	39390	39955	39608	39651	285	1	37549	35407	35897	36284	1122	3	37968	2381	6
BDE-99	244447	237976	229391	237271	7552	3	223586	225090	221593	223423	1754	1	230347	9792	4
BDE-154	29648	30665	26237	28850	2319	8	25796	25998	26589	26128	412	2	27489	1925	7
BDE-153	35630	33705	32828	34054	1433	4	32511	32115	31723	32116	394	1	33085	1370	4
BDE-183	47836	48391	51941	49389	2227	5	46620	48709	48815	48048	1238	3	48719	949	2
BDE-209	475836	458168	416923	450309	30233	7	464726	467416	459729	463957	3901	1	457133	9651	2
BDE-77	579890	586011	564967	576956	10824	2	570569	560291	549180	560013	10697	2	568485	11980	2
BDE-181	309873	311435	301948	307752	5087	2	316025	307388	311395	311602	4322	1	309677	2723	1
BDE-209*	222389	213216	200505	212037	10990	5	234015	226532	228507	229685	3878	2	220861	12479	6

<b>Purification automatisée sur 1 cartouche SPE (méthode 1)</b>															
	Essai 1			Moyenne essai 1	ET essai 1	CV essai 1 (%)	Essai 2			Moyenne essai 2	ET essai 2	CV essai 2 (%)	Moy. totale	ET total	CV total (%)
	Injection 1	Injection 2	Injection 3				Injection 1	Injection 2	Injection 3						
BDE-47	31331	31265	29385	30661	1105	4	31343	31346	29147	30612	1269	4	30636	34	0
BDE-100	7737	7871	7487	7698	195	3	8310	7589	7349	7750	500	6	7724	36	0
BDE-99	46004	44156	42527	44229	1739	4	45357	44319	40706	43460	2442	6	43845	544	1
BDE-154	4620	4471	4325	4472	148	3	4612	4594	4147	4451	263	6	4461	15	0
BDE-153	6278	6009	5705	5997	287	5	6573	6644	6416	6544	117	2	6271	387	6
BDE-183	7793	7251	7587	7544	274	4	8404	7800	7877	8027	328	4	7785	342	4
BDE-209	118800	119005	115126	117644	2183	2	128133	99946	89219	105766	20099	19	111705	8399	8
BDE-77	533405,252	517576	490502,311	513828	21696	4	566677	554544	505205	542142	32559	6	527985	20021	4
BDE-181	284541,043	279826	264055,25	276141	10729	4	313998	304838	281321	300052	16856	6	288097	16908	6
BDE-209*	269495,662	273457,1	266182,022	269712	3642	1	303687	241991	211241	252306	47078	19	261009	12307	5

*ANNEXE 18 : Comparaison des rendements d'extraction des PBDEs par ASE et Soxhlet  
(étude sur sable dopé)*

	ASE			SOXHLET		
	Rendement moyen (%)	Ecart-type du rendement (%)	CV du rendement (%)	Rendement moyen (%)	Ecart-type du rendement (%)	CV du rendement (%)
BDE-47	87	3	3	67	9	13
BDE-99	87	3	3	73	7	9
BDE-100	81	5	6	70	8	11
BDE-153	78	5	6	74	4	5
BDE-154	78	4	5	71	5	8
BDE-183	90	8	8	75	3	4
BDE-205	90	4	5	80	4	5
BDE-209	85	10	12	79	5	6
<b>BDE totaux</b>	<b>85</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>74</b>	<b>4</b>	<b>6</b>

*ANNEXE 19 : Comparaison des concentrations de 8 PBDEs extrait soit en ASE soit en Soxhlet  
(étude sur boue réelle)*

	ASE			SOXHLET		
	Concentration moyenne (ng/g)	Ecart-type de concentration (ng/g)	CV de concentration (%)	Concentration moyenne (ng/g)	Ecart-type de concentration (ng/g)	CV de concentration (%)
BDE-47	21.4	0.6	3	13.7	0.2	2
BDE-99	30.7	0.6	2	20.6	0.4	2
BDE-100	9.3	0.2	2	4.8	0.0	0.2
BDE-153	3.4	0.2	5	2.2	0.1	6
BDE-154	1.1	0.1	6	1.1	0.1	8
BDE-183	4.4	0.0	1	2.6	0.1	3
BDE-205	Absence de BDE205					
BDE-209	2808	57	2	2990	39	1
<b>BDE totaux</b>	<b>2882</b>	<b>58</b>	<b>2</b>	<b>3037</b>	<b>40</b>	<b>1</b>