

LA MESURE DU BDE-209 À L'ÉTAT D'ULTRA-TRACE DANS LES MATRICES BIOLOGIQUES : CHALLENGE ANALYTIQUE ET NOUVELLES STRATÉGIES ENVISAGEABLES

Emmanuelle Bichon

Fabrice Monteau, Anaïs Vénisseau, Philippe Marchand,
Ronan Cariou, Jean-Philippe Antignac, Bruno Le Bizec



Laboratoire d'Étude des Résidus et Contaminants dans les Aliments (LABERCA)

USC INRA 1329, Oniris, LUNAM Université

BP 50707, 44307 Nantes Cedex 3, France - www.laberca.org

Substances chimiques **ignifuges** visant à inhiber ou retarder le processus de combustion.

Les retardateurs de flamme bromés (**RFB**) représentent **30%** des retardateurs de flammes utilisés en Europe

- Boîtiers électroniques et électriques (plastiques)
- Plaques de circuits imprimés, Fils et câbles
- Mobilier capitonné, matelas
- Tissus d'ameublement
- Transports (train, bateau, avion)
- Constructions
- Textiles
- Jouets



Contaminants de l'environnement , **bioaccumulables** dans la chaîne alimentaire

Au niveau alimentaire (données EFSA, 30 mai 2011)

- les poissons et autres fruits de mer ;
- les viandes et produits carnés ;
- les huiles végétales ;
- le lait et produits laitiers ;
- les oeufs et les ovoproduits.



Différents types d'expositions : **alimentaire** et **occupationnelle**

La réglementation européenne autorise son utilisation

Manque très net de données d'exposition et d'imprégnation pour procéder à une évaluation du risque

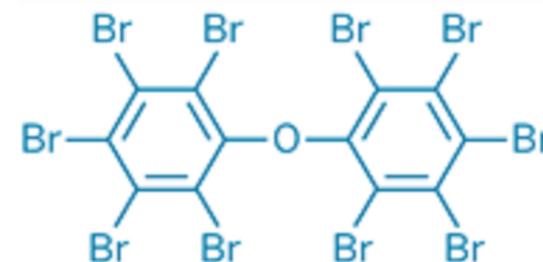


ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com



Journal of Chromatography A, 1100 (2005) 144–152



DecaBDE

JOURNAL OF
CHROMATOGRAPHY A

www.elsevier.com/locate/chroma

New multiresidue analytical method dedicated to trace level measurement of brominated flame retardants in human biological matrices

Ronan Cariou^a, Jean-Philippe Antignac^{a,*}, Philippe Marchand^a, Alain Berrebi^b,
Daniel Zalko^c, François Andre^a, Bruno Le Bizec^a

Utilisation de la GC-HRMS



Molécule à défaut de masse

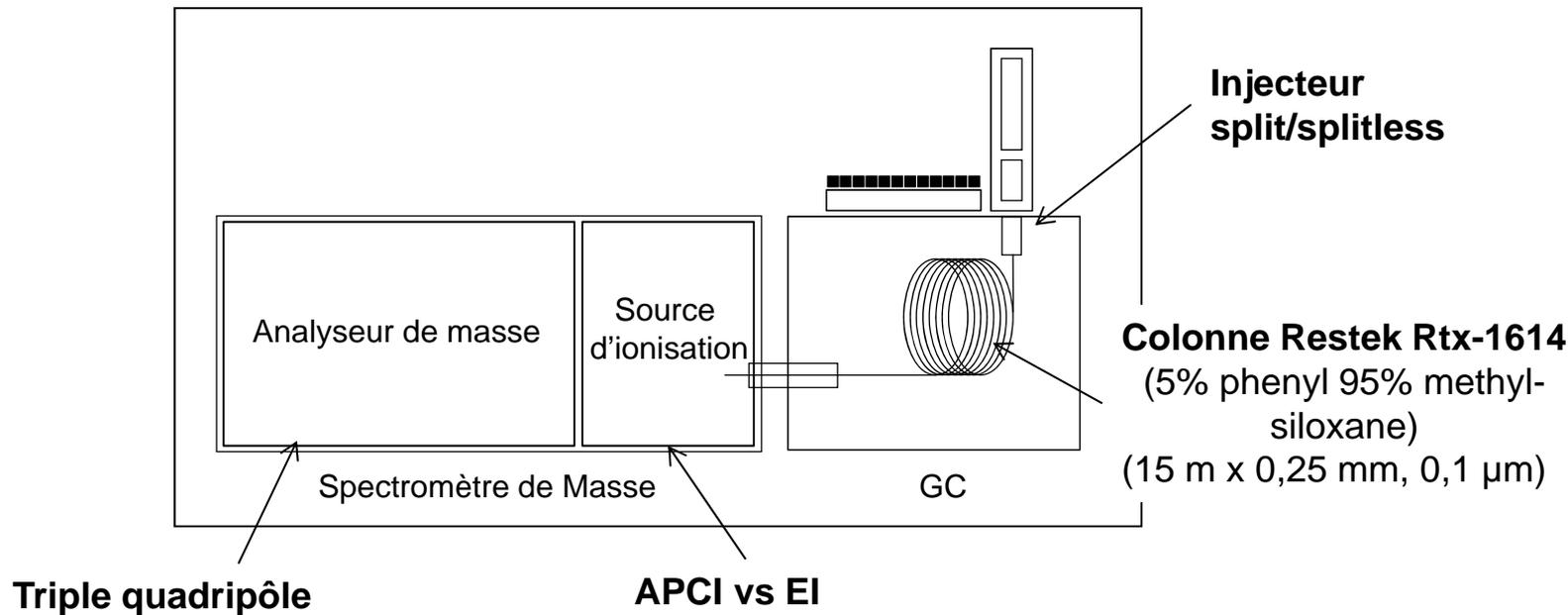
m/z Déca-BDE (959.17) hors gamme des tri -hepta-BDE

Objectif : proposer une méthode de mesure complémentaire du Déca-BDE dans les matrices complexes

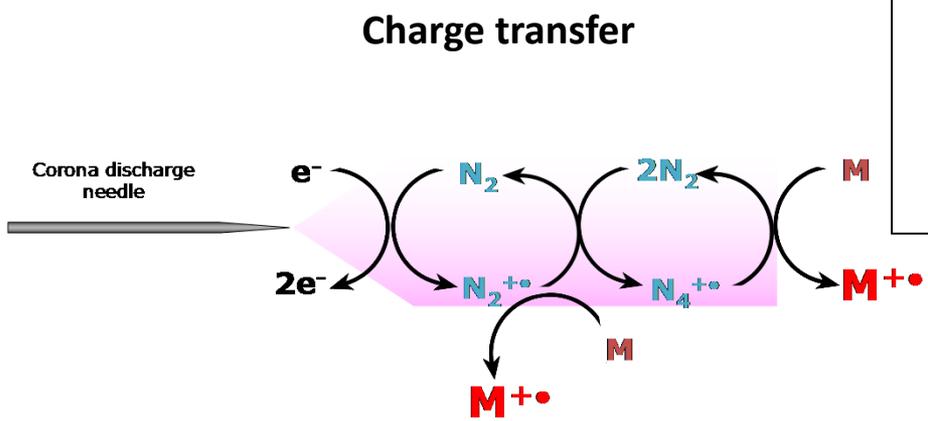
Challenges analytiques

- Maîtrise des **contaminations** tout au long du processus analytique
- Maîtrise de sa **dégradation thermique** en PBDEs plus faiblement bromés
- Traitement de la masse moléculaire élevée **959.17 g.mol⁻¹**
- Composé peu volatil

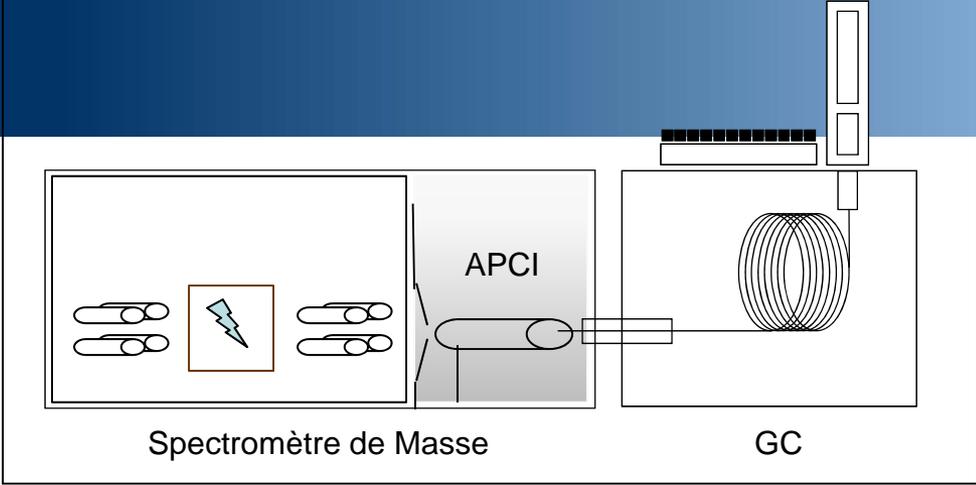
Objectif: atteindre une sensibilité **au pg injecté**
 (équivalente à celle obtenue sur les autres PBDEs)



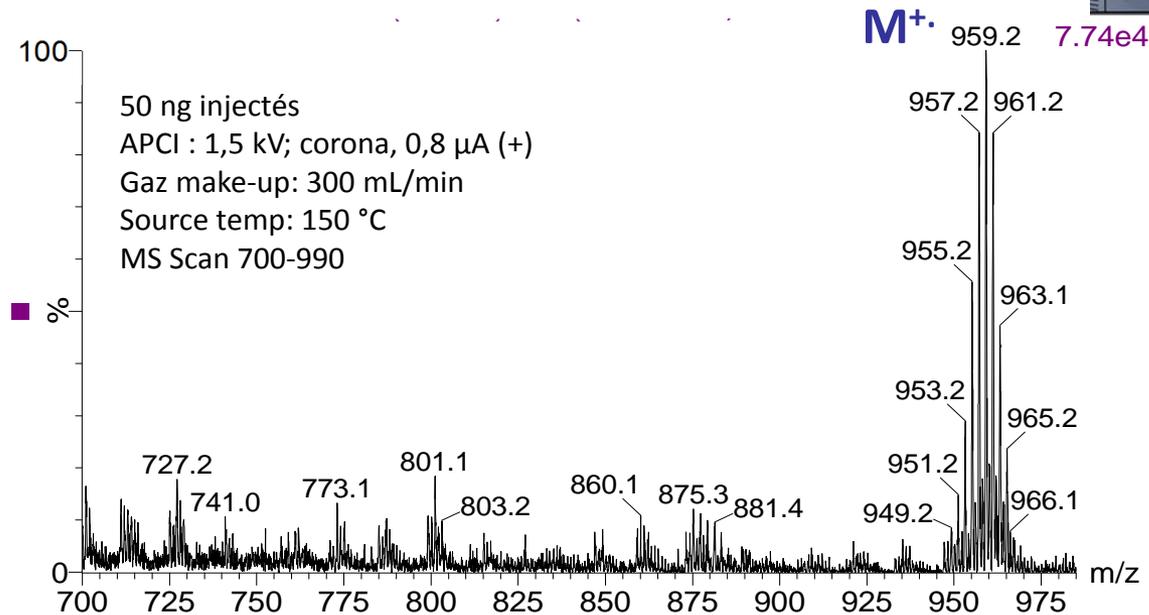
Première stratégie: ionisation douce APCI



- "Dry" source conditions
- Favoured by relatively non-polar compounds



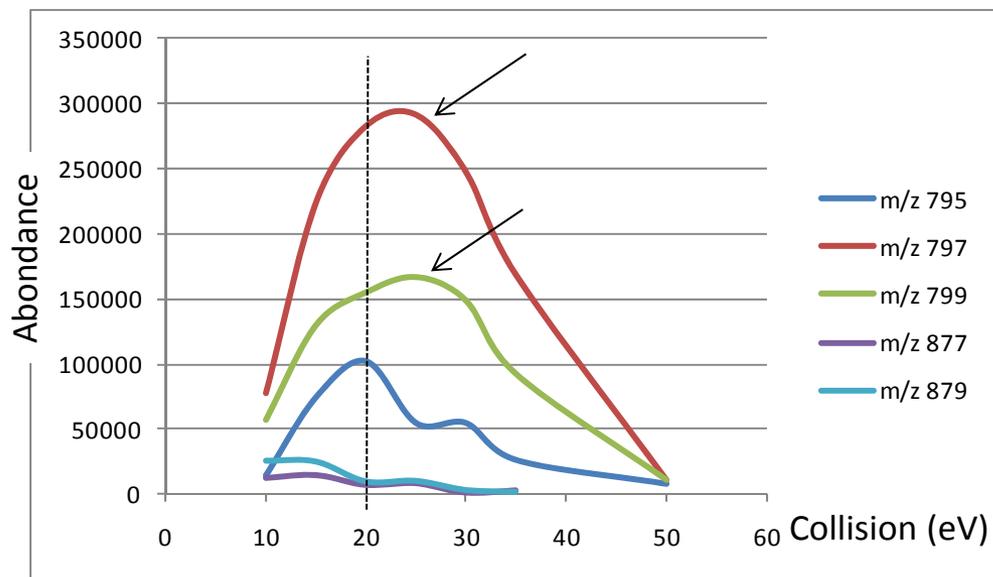
APGC-Xevo TQS (Waters)



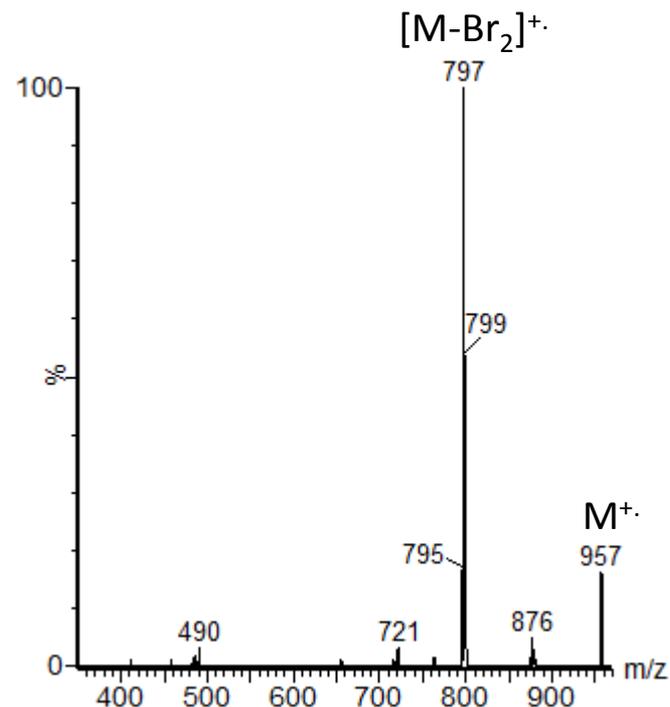
Scan d'ions produits du m/z 957 de 10 à 50 eV

50 ng injectés

APCI : 1,5 kV; corona, 0,8 μA (+)



Fragmentation 20 eV



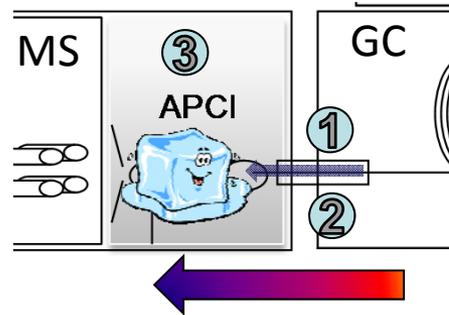
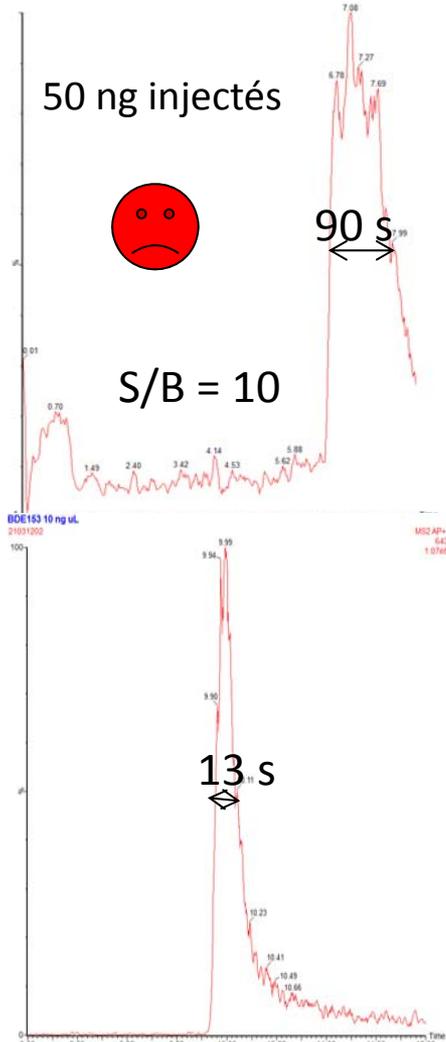
Méthode MRM

	Transition	Energie de collision
BDE-209	957.17 > 797.35	20.0 eV
	957.17 > 799.35	20.0 eV
	959.17 > 797.35	20.0 eV
	959.17 > 799.35	20.0 eV
	961.17 > 799.35	20.0 eV
	961.17 > 801.35	20.0 eV
¹³ C ₁₂ -BDE-209	969.17 > 807.35	20.0 eV
	969.17 > 809.35	20.0 eV



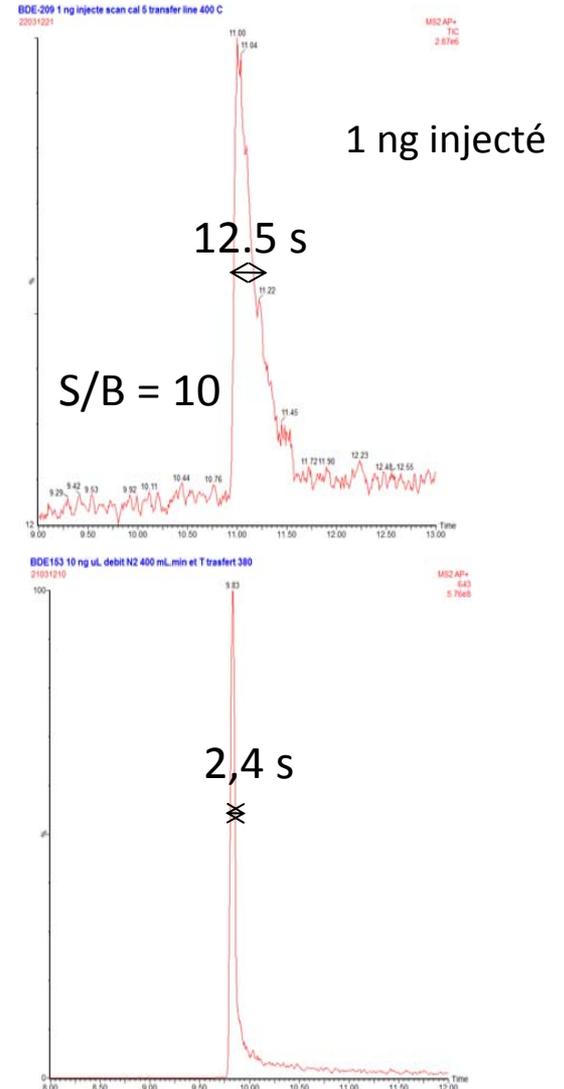
Restek (Rtx 1614, 15 m x 0,25 mm, 0,1 μm)

Déca BDE



- ① ligne de transfert à 380 °C
- ② make-up gaz 400 mL.min⁻¹
- ③ source : 150 °C

BDE 153 (hexa-BDE)
20 ng injectés

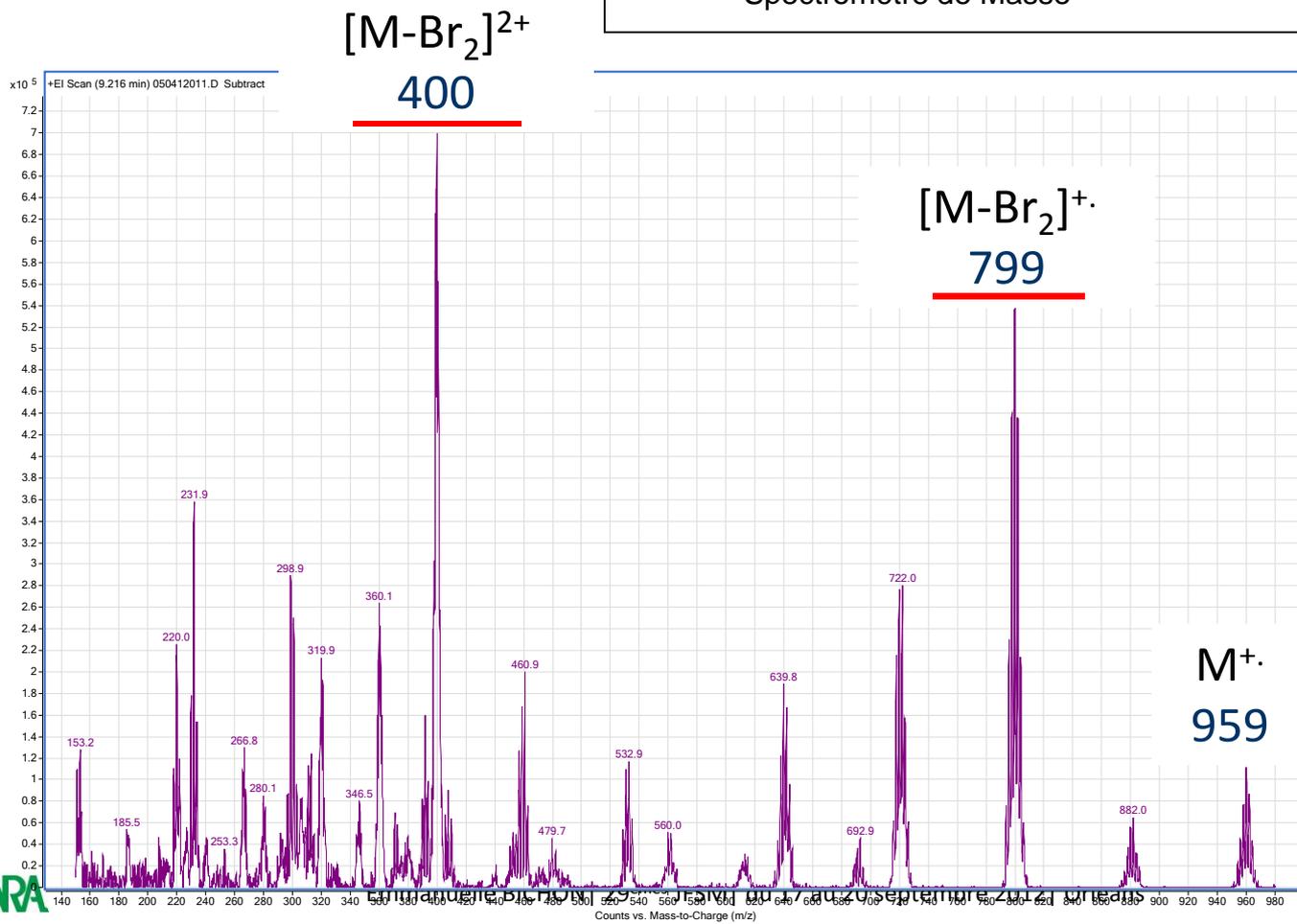
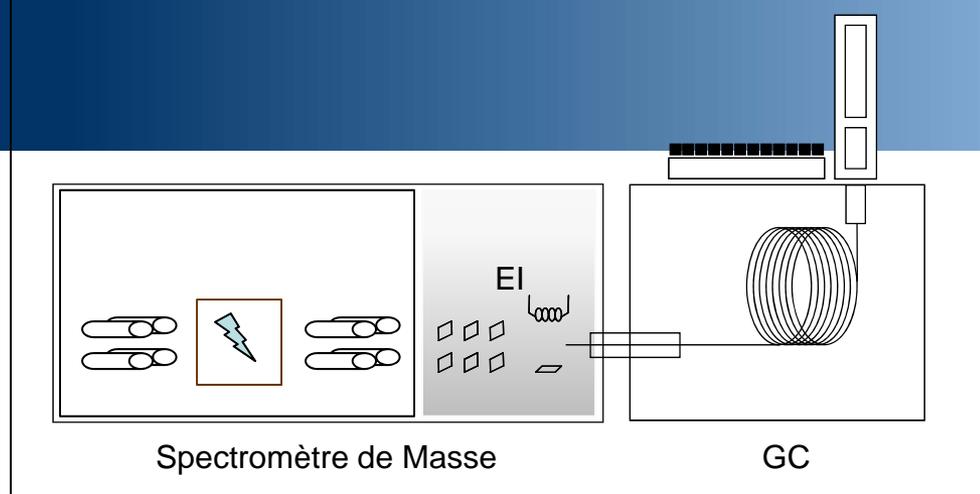


Seconde stratégie: étude du spectre EI

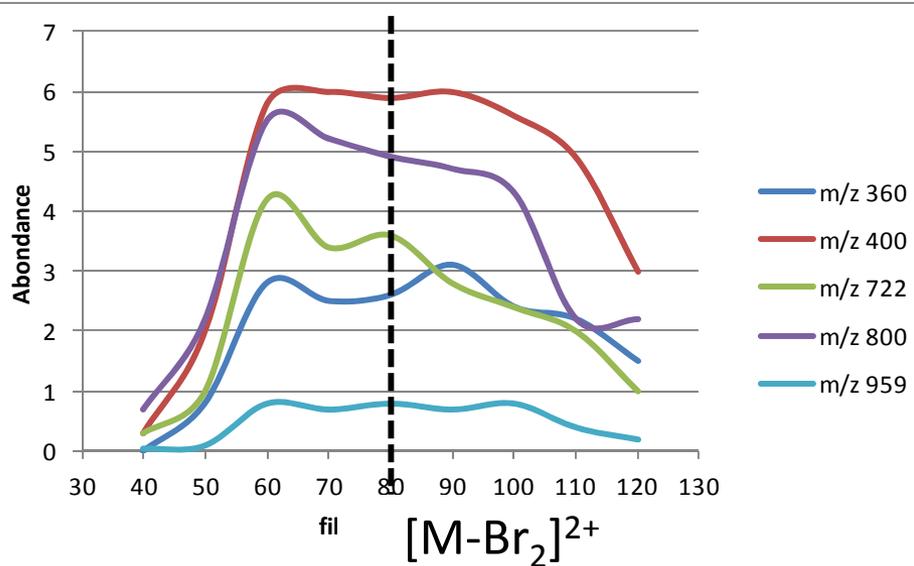
Filament : 70 eV

2 ng injectés

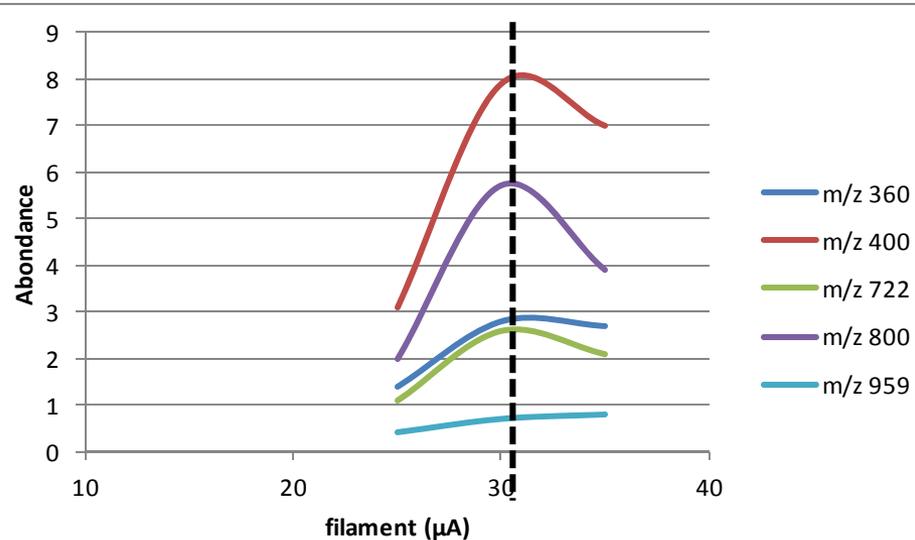
Full Scan LRMS m/z 150-980



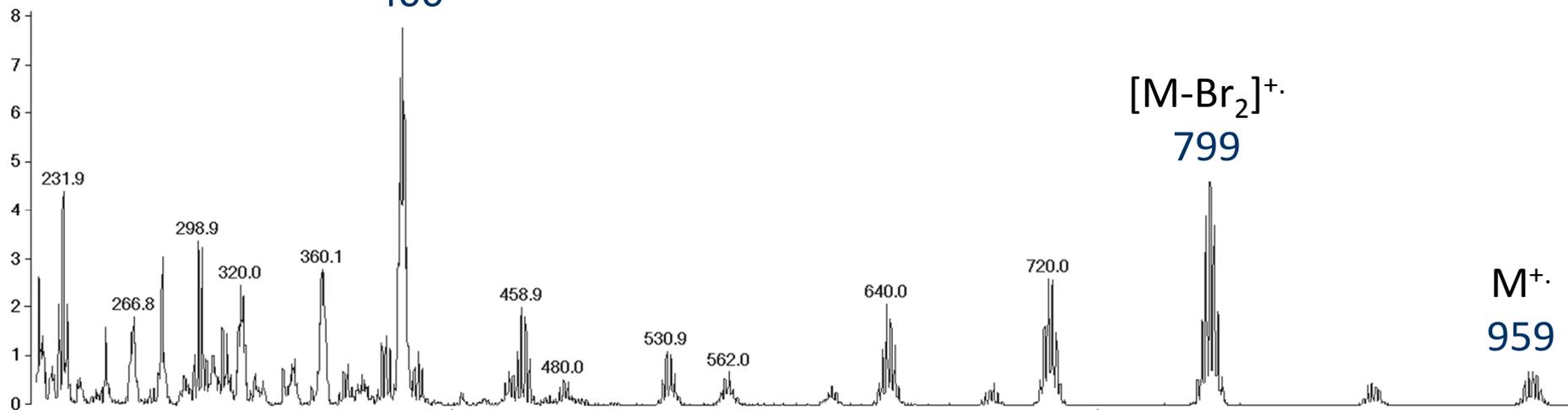
Optimisation de l'énergie d'ionisation (eV)



Optimisation de l'ampérage du filament (μA)

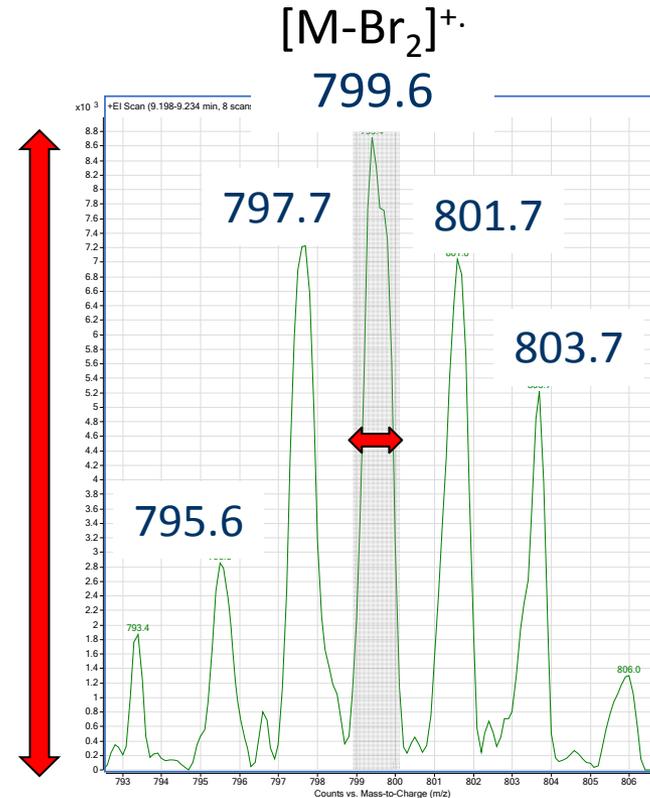
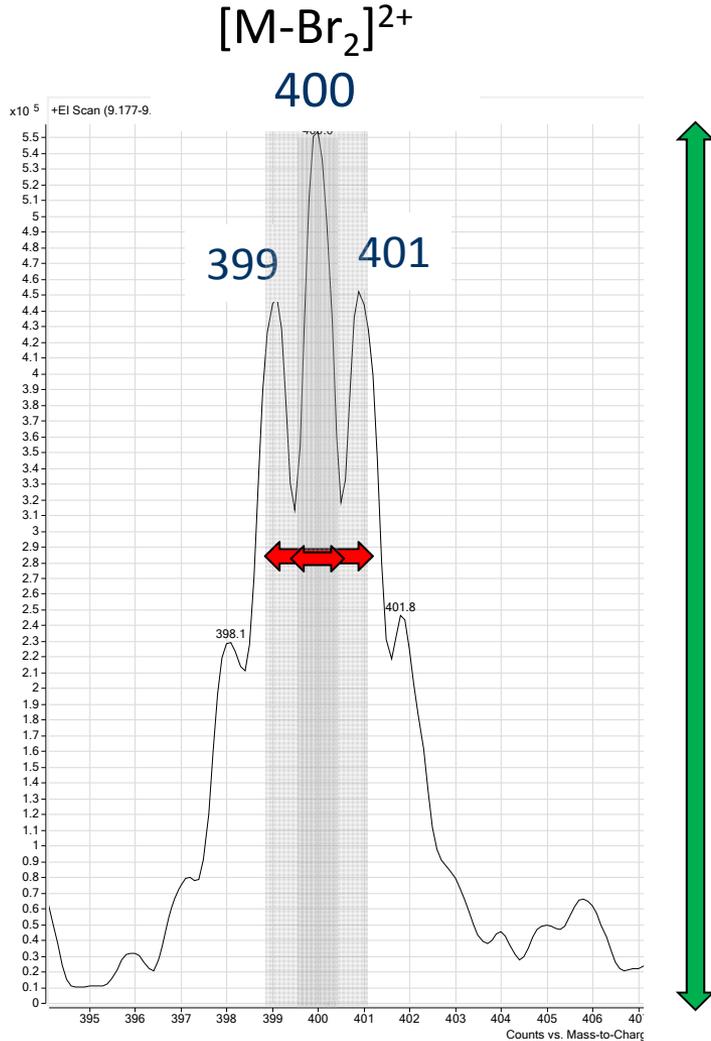


400

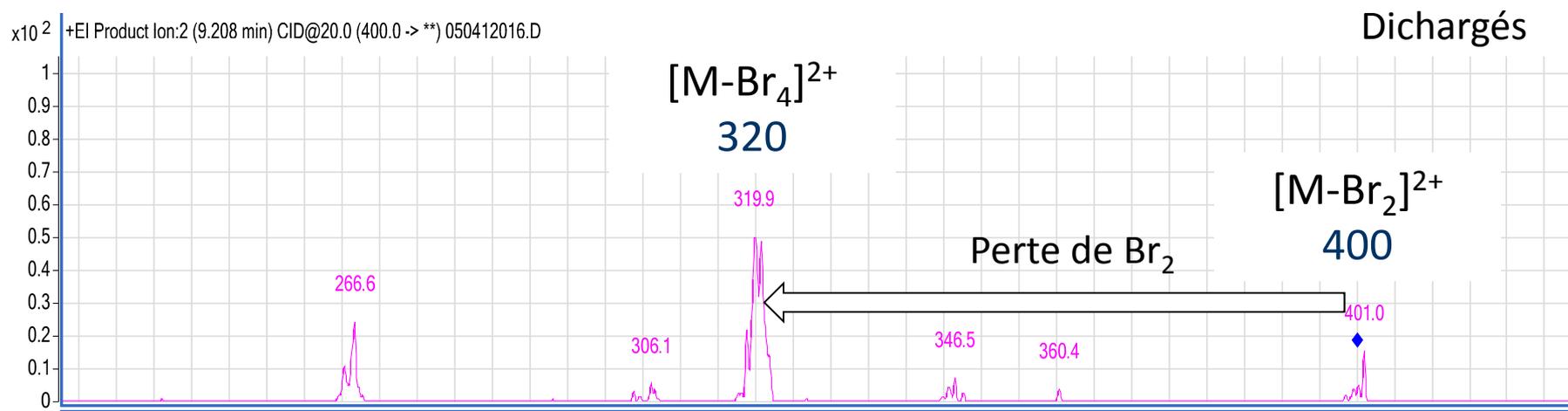


Sélection du précurseur en basse résolution
(2 uma): **50 %** d'information quantitative

Sélection du précurseur en résolution
unitaire : **25 %** d'information quantitative



Product ion scan m/z 400, CID 20 eV



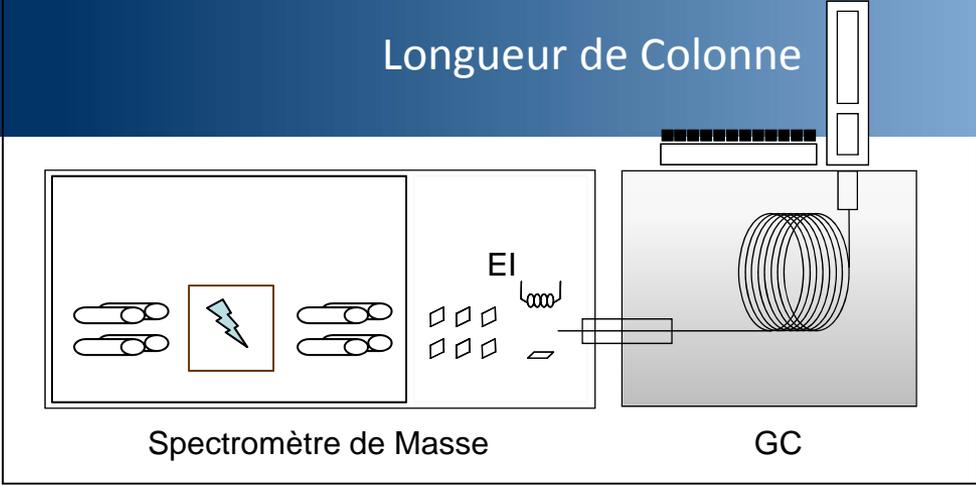
400>320, 20 eV très basse résolution (2uma) sur Q1 et Q3 avec perte de neutre spécifique

Product ion scan m/z 800, CID 40 eV

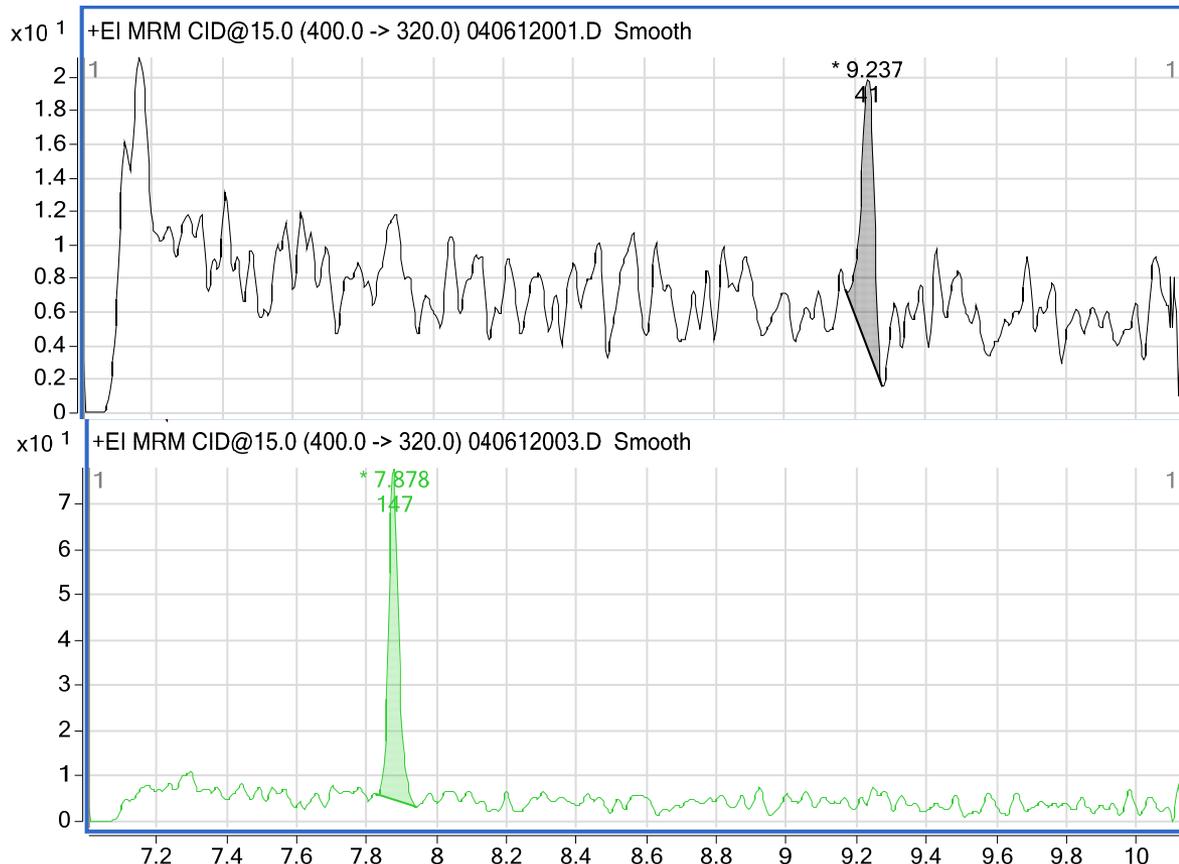
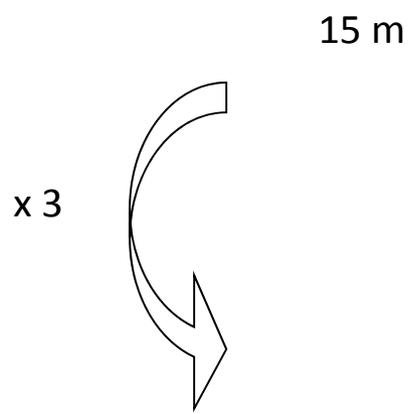


A. Binelli et al. / J. Chromatogr. A 1136 (2006) 243–247

Colonne Restek Rtx-1614
(5% phenyl 95% methyl-siloxane)
(15 m x 0,25 mm, 0,1 µm)



Déca-BDE, 5 pg injectés

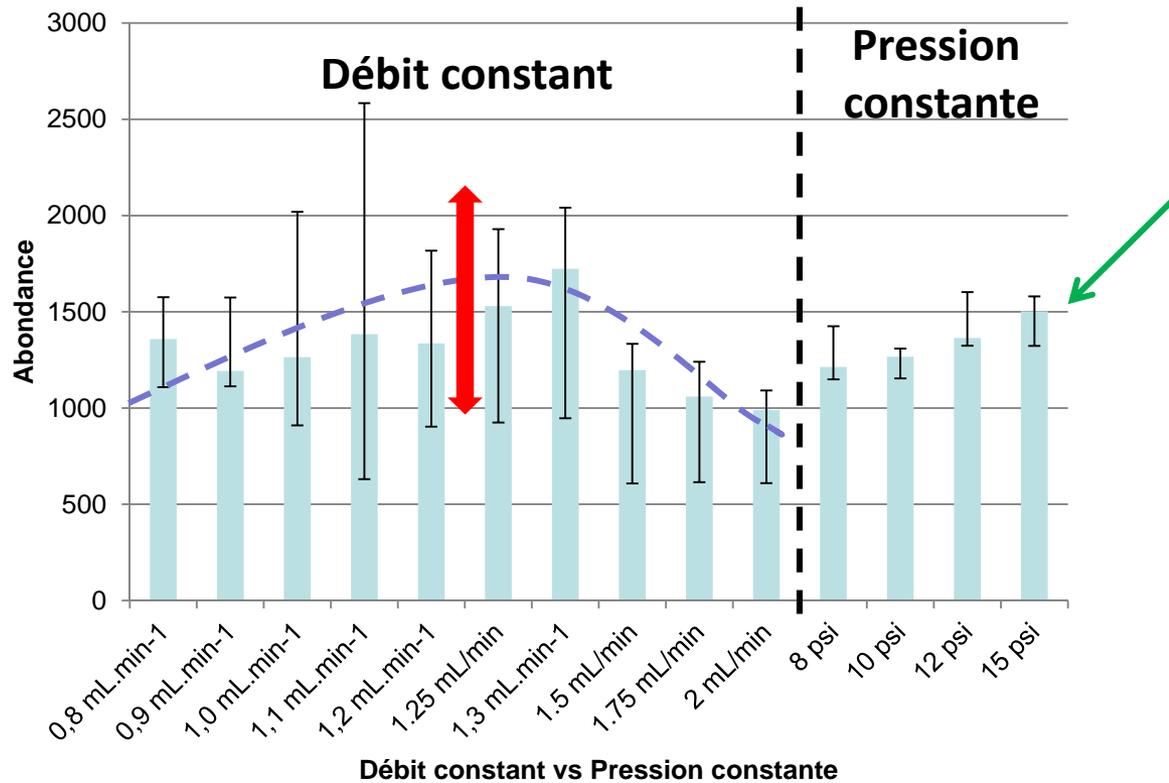
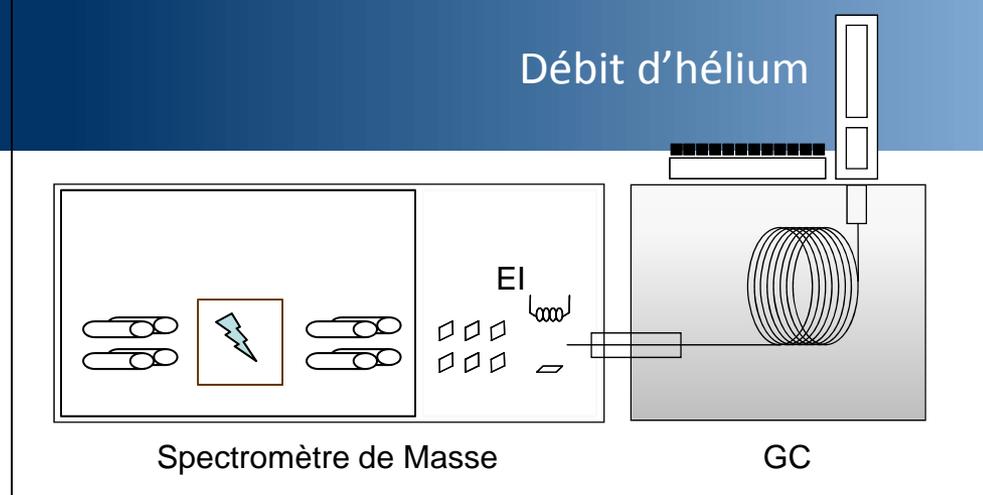


Débit constant vs pression constante

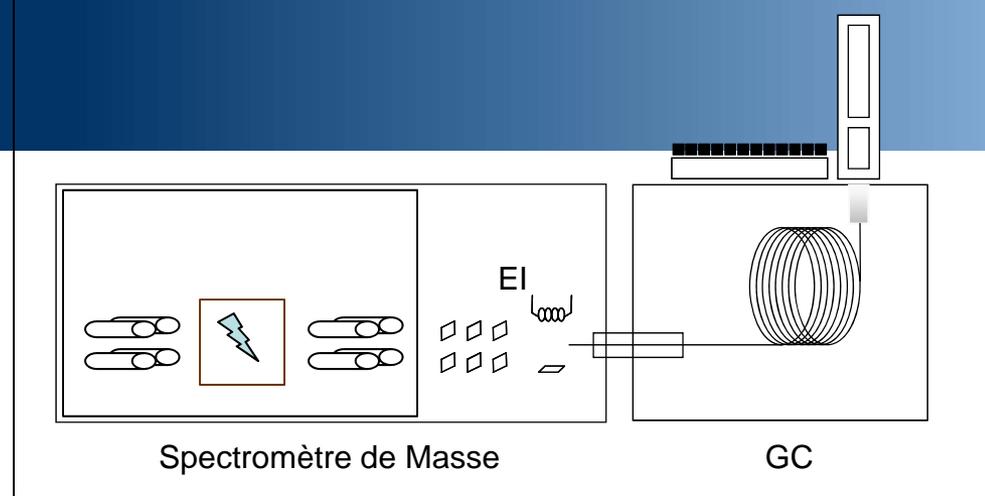
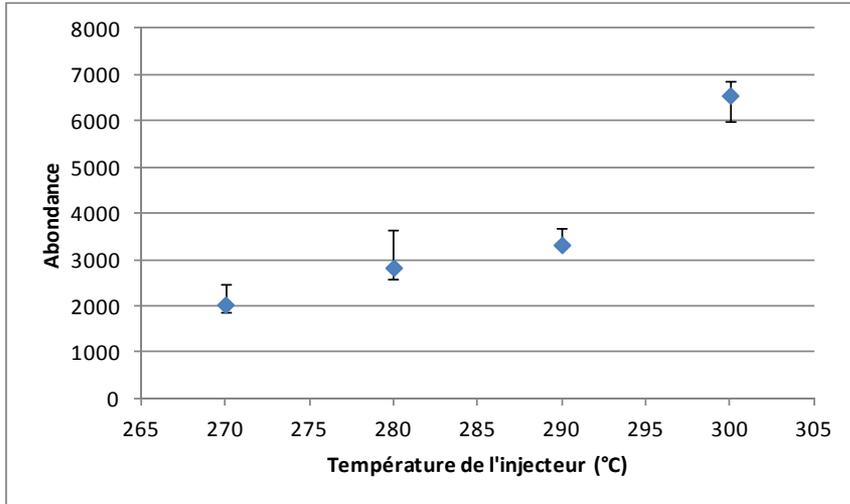
Gaz vecteur : He

Abondance du signal 400>320

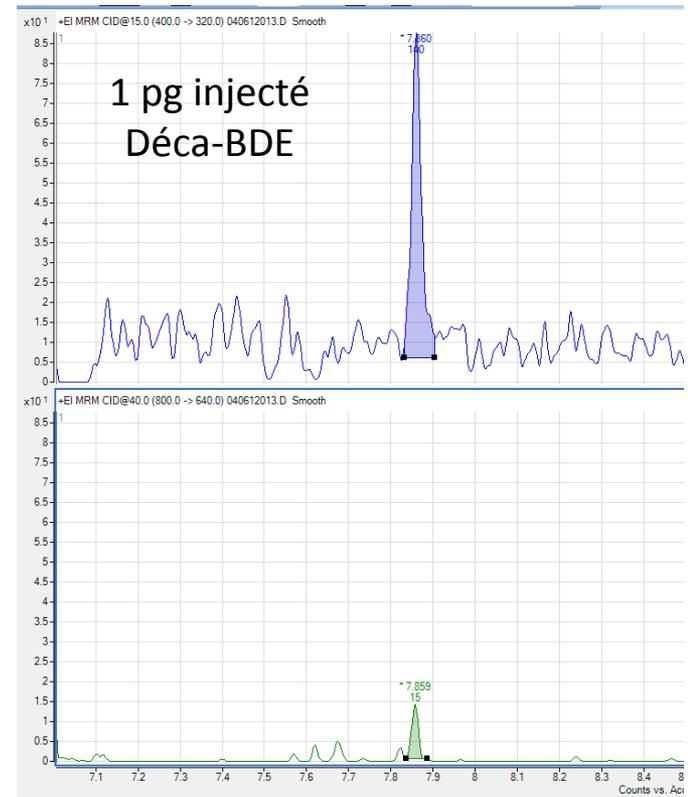
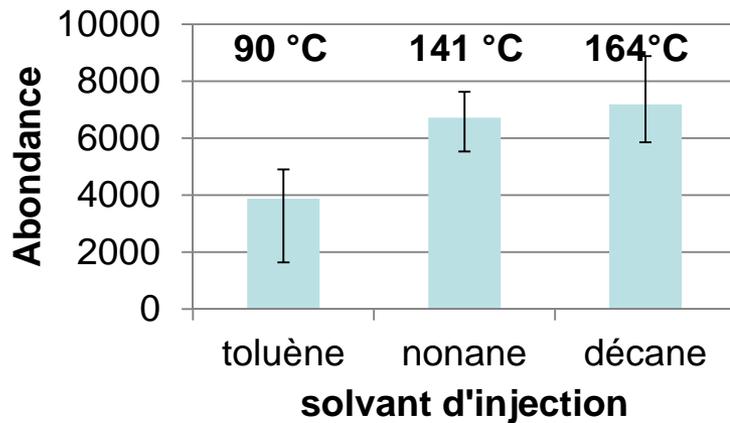
n=3



Température d'injecteur split/splitless



Solvant d'injection et T° de four associée



La **spectrométrie de masse en tandem** devient complémentaire de la haute résolution sur le déca-BDE

Limitation technologique à franchir : température de la source APCI

Quid de la **SFC-APCI-MS/MS** ?

Contamination analytique à maîtriser à ces niveaux de quantification (pg injecté)

La qualité et la sensibilité de l'analyse dépendent :

- Du spectromètre de masse utilisé

Mais aussi et ici surtout

- De **la qualité d'introduction de l'analyte** dans le spectromètre de masse



<http://www.laberca.org>
<http://www.saraf-educ.org>

Thank you for
your attention !