

ANALYSE DE SUBSTANCES PRIORITAIRES ET EMERGENTES DANS LES EAUX

**INFLUENCE DES MATIERES EN SUSPENSION SUR LE DOSAGE
DE POLLUANTS ORGANIQUES DANS LES EAUX DE REJET :
ETUDE DES ORGANOETAINS, COMPOSES PERFLUORES,
ET DES CHLOROALCANES A CHAINES COURTES**

Action I-A-02 : Amélioration des méthodes d'analyses

J. Beaumont, C Chatellier, F. Lestremau
Janvier 2012

Programme scientifique et technique
Année 2011

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2011 dans le cadre du partenariat ONEMA - Aquaref 2011, au titre de l'action I-A-02.

Auteur(s) :

Jérôme Beaumont
INERIS
jerome.beaumont@ineris.fr

Claudine Chatellier
INERIS
claudine.chatellier@ineris.fr

François Lestremau
INERIS
francois.lestremau@ineris.fr

Vérification du document :

Enrica Alasonati
LNE
Enrica.alasonati@lne.fr

Sébastien Bristeau
BRGM
Sebastien.bristeau@brgm.fr

Marina Coquery
Irstea
Marina.coquery@irstea.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

INERIS : François Lestremau

Référence du document : Jérôme Beaumont, Claudine Chatellier et François Lestremau - Analyse de substances prioritaires et émergentes dans les eaux - Influence des matières en suspension sur le dosage de polluants organiques dans les eaux de rejet : étude des organoétains, composés perfluorés, des chloroalcane à chaînes courtes - Rapport AQUAREF 2011 - 90 pages.

Droits d'usage :	Accès libre
Couverture géographique :	Nationale
Niveau géographique :	
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

1. GLOSSAIRE	45
2. CONTEXTE ET OBJECTIFS :	45
3. MATERIEL ET METHODES	46
3.1 Composés cibles	46
3.2 Préparation des échantillons	47
3.3 Protocole analytique	47
3.3.1 Analyse des étalons, points de contrôle qualité et échantillons bruts	48
3.3.2 Analyse de la fraction dissoute	48
3.3.3 Analyse de la fraction particulaire	48
3.4 Instrumentation et conditions analytiques	48
3.5 Rappel des précautions analytiques pour la mesure des composés perfluorés	49
3.5.1 Contamination lors de l'analyse instrumentale (HPLC-MS)	49
3.5.2 Contamination par les bouchons à septum des flacons de passeur	49
3.5.3 Adsorption des PFCs sur les parois	50
4. RESULTATS	50
4.1 Taux de récupération des étalons internes dans les eaux de rejet	50
4.1.1 Analyse des eaux brutes	50
4.1.2 Fractions dissoute et particulaire	51
4.1.2.1 Fractions dissoute	51
4.1.2.2 Fractions particulaire	52
4.2 Caractérisation des échantillons avant dopage	52
4.2.1 Analyses des eaux brutes	52
4.2.2 Analyses des fractions dissoutes et particulaires	53
4.2.2.1 Eau de sortie avec 34 mg/L de MES	53
4.2.2.2 Eau de sortie avec 298 mg/L de MES	53
4.3 Caractérisation des échantillons après dopage	53
4.3.1 Etude de l'influence des MES sur l'analyse des perfluorés dans l'eau brute	53
4.3.2 Analyses séparées des fractions particulaire et dissoute	54
4.3.2.1 Etude de l'influence des MES sur l'analyse des perfluorés dans la fraction dissoute	54
4.3.2.2 Etude de l'influence des MES sur l'analyse des perfluorés dans les fractions particulaires	54
4.4 Bilan eau brute, fraction particulaire et dissoute	55
4.4.1 Eau de sortie dopée en PFOA et PFOS avec 34 mg/L de MES	55
4.4.2 Eau de sortie dopée en PFOA et PFOS avec 298 mg/L de MES	56
5. CONCLUSION	56
6. REFERENCES	57

PARTIE 3. INFLUENCE DES MATIERES EN SUSPENSION SUR LE DOSAGE DES CHLOROALCANES A CHAINES COURTES (SCCP) DANS LES EAUX DE REJET	69
1. GLOSSAIRE	70
2. CONTEXTE ET OBJECTIF	70
3. MATERIELS ET METHODES	71
3.1 Composé ciblé	71
3.2 Préparation des échantillons et étalonnage	71
3.3 Protocole analytique.....	72
3.3.1 Analyse des eaux brutes	72
3.3.2 Analyse de la fraction dissoute	72
3.3.3 Analyse de la fraction particulaire	73
3.3.4 Instrumentation chromatographique	73
4. RESULTATS	73
4.1 Composé ciblé	73
4.1.1 Taux de récupération des étalons internes dans les eaux de rejet	73
4.1.2 Analyse des eaux brutes	73
4.1.3 Fractions dissoutes et particulières.....	74
4.1.3.1 Fraction dissoute	74
4.1.3.2 Fraction particulaire	75
4.2 Caractérisation des échantillons avant dopage	75
4.2.1 Analyse des eaux brutes	75
4.2.2 Analyses des fractions dissoutes et particulières	76
4.2.2.1 Eau de sortie avec 34 mg/L de MES.....	77
4.2.2.2 Eau de sortie avec 305 mg/L de MES	77
4.3 Caractérisation des échantillons après dopage.....	77
4.3.1 Etude de l'influence des MES sur la mesure des SCCP dans l'analyse de l'eau brute	77
4.3.2 Etude de la répartition des SCCP entre les fractions dissoutes et particulières	78
4.3.2.1 Etude de l'influence des MES sur l'analyse des SCCP dans la fraction dissoute	78
4.3.2.2 Etude de l'influence des MES sur l'analyse des SCCP dans la fraction particulaire	78
4.4 Bilan eau brute, fraction dissoute et particulaire	79
4.4.1 Eau de sortie dopée en SCCP avec 34 mg/L de MES.....	79
4.4.2 Eau de sortie dopée en SCCP avec 305 mg/L de MES.....	79
5. CONCLUSION.....	80
6. REFERENCES	81

Liste des annexes :

Partie 1

Annexe 1 : Préparation des solutions étalons et des échantillons	31
Annexe 2 : Conditions chromatographiques	34
Annexe 3 : Exemples de Chromatogrammes en CG/PFPD.....	36
Annexe 4 : Fonction d'étalonnage CG/ICPMS- étalonnage interne par rapport à l'étalon interne de même degré d'alkylation	39
Annexe 5 : Exemple de chromatogrammes obtenus pour des analyses par GC/ICPMS	41

Partie 2

Annexe 1 : Structure des composés étudiés	58
Annexe 2 : Préparation d'échantillon et gamme étalon	60
Annexe 3 : Conditions chromatographiques et spectrométriques	63
Annexe 4 : Exemples de courbes d'étalonnage	65
Annexe 5 : Exemples de chromatogramme	67

Partie 3

Annexe 1 : Préparation d'échantillon et gamme étalon	82
Annexe 2 : Conditions chromatographiques pour l'analyse des SCCP.....	84
Annexe 3 : Gamme d'étalonnage du Chlorowax® 500C pour les ions suivis	86
Annexe 4 : Exemple de chromatogrammes	88

RESUME

L'influence des matières en suspension (MES) sur le dosage d'une sélection d'organoétains (OTC), de composés perfluorés et de chloroalcanes à chaînes courtes (SCCP) dans les eaux de rejet a été évaluée. La répartition de ces substances entre les phases particulaire et dissoute a également été étudiée.

Cette problématique s'intègre dans le cadre de l'étude de la compatibilité des méthodes d'analyse des substances organiques en accord avec les exigences des programmes de surveillance de la DCE¹.

Les études ont été menées à une concentration unique et testées sur 3 différents types d'eaux de sortie de STEP : soit en l'état (3,7 mg/L de MES), soit reconstituées à 30 et 300 mg/L de MES avec des boues de STEP.

En termes de partition, les OTC sont très majoritairement adsorbés sur la fraction particulaire et pratiquement exclusivement concentrés dans celle-ci pour des taux de MES à environ 300 mg/L. L'étude de l'influence des matières en suspension sur l'analyse des OTC a montré que la méthode analytique employée, la fiche méthode Aquaref MA-33, devra cependant être adaptée pour permettre la mesure de ces composés dans des eaux résiduaires brutes. La formation d'émulsions, la présence de composés interférents qui peuvent perturber l'étape de dérivation, l'utilisation d'étalons internes non marqués, donc partiellement représentatifs des composés étudiés, contribuent à une sous estimation de la concentration mesurée.

La filtration des eaux avant extraction et l'analyse séparée de la fraction dissoute et particulaire permet d'obtenir de meilleur résultat notamment pour les composés di- ou tri-alkylés. Cependant pour les composés monosubstitués, un fort taux de MES empêche une dérivation correcte et donc une extraction quantitative de ces composés. La quantité de réactif de dérivation devrait être ainsi augmentée pour limiter l'influence des interférents et les compétitions lors de la dérivation. La prise d'essai pourrait être également réduite (à 100 mL au lieu d'1 L) mais cela augmenterait les limites de quantification accessibles.

Pour les composés perfluorés, la méthode utilisée pour cette étude, méthode Aquaref MA-09, apparaît adaptée dans des eaux résiduaires brutes. Des rendements d'extraction proches de 100 % ont ainsi été obtenus pour toutes les matrices analysées lorsque les quantifications sont effectuées par étalonnage interne avec des composés isotopiquement marqués. L'analyse des fractions séparées a démontré que le PFOA est principalement retrouvé dans la fraction dissoute (15-28 % sur la fraction particulaire).

Entre 32 et 65 % du PFOS est généralement fixé sur la fraction particulaire. La méthode employée pour la mesure sur la fraction particulaire ne permet pas d'éliminer efficacement les interférents extraits de la matrice car un bruit de fond important est observé lors de l'analyse chromatographique. De ce fait, une grande variabilité est observée entre les résultats. La méthode d'analyse des boues (MA-28) pourrait être modifiée afin d'ajouter une étape de purification supplémentaire et réduire ces problèmes de dispersion.

D'après les expériences effectuées, le taux de récupération des **chloroalcanes à chaîne courtes (SCCP)** est compris dans une gamme allant de 47 à 74 % pour les analyses d'eau brute (avec à peu près 30 et 300 mg/l en MES) et de 24 à 94 % pour l'analyse de la fraction particulaire. Pour la partition entre les différentes phases, les SCCP sont exclusivement retrouvés sur MES même à des teneurs de 30 mg/L. Dans cette étude, aucun SCCP n'a été retrouvé dans les fractions dissoutes. Les résultats indiquent ainsi que la méthode d'extraction devrait être optimisée afin d'améliorer les rendements pour une extraction de l'eau brute sans filtration.

De nombreuses difficultés liées à l'intégration de la trace chromatographique de ces composés, et la présence de composés interférents dans ces massifs rendent la mesure difficile. La purification pour cette analyse est donc une étape indispensable. Elle est cependant assez délicate à mettre en œuvre et nécessite une bonne maîtrise du procédé. Le choix de l'étalon interne devra faire l'objet d'une attention particulière car il peut également interférer avec l'intégration des composés cibles.

¹ Amalric L., Cabillic J., Lardy-Fontan S., Strub M.-P. (2011) - Compatibilité des méthodes d'analyse des substances organiques avec les exigences des programmes de surveillance de la DCE. Rapport final. BRGM/RP-59499-FR, 94 p., 18 ill., 4 ann.

Mots clés (thématique et géographique) :

Organoétains, perfluorés, chloroalcane à chaînes courtes, eau de rejet, matières en suspensions



ABSTRACT

The influence of suspended matter on the measurement of some organic pollutants : organotins, perfluorinated compounds and short chain paraffins in waste water has been evaluated. The partitioning of these components between particulate and dissolved fractions have also been studied.

This work was carried out in relation with the program related to the suitability of analytical methods for organic compounds within the requirement of the monitoring program of the European Water Framework Directive¹.

The study was performed using a unique concentration level and tested on 3 different matrices: the output of a wastewater plant as such (with suspended matter at 3.7 mg/L), and this sample with the addition of 30 and 300 mg/L of suspended matter with wastewater sludge.

Regarding the partitioning, the organotins are mostly adsorbed on particulate fraction, exclusively for suspended matter level of 300 mg/L. The test performed on the organotins demonstrated the analytical method used, the Aquaref method MA-33, should be modified to fit the measurement of these components in wastewater. Interferences which can disturb derivation step, internal standard which are not isotopically labelled and therefore potentially less representative of investigated compound, can contribute to underestimate the measured concentrations.

The filtration of water samples before extraction and the separate analysis of dissolved and particulate fraction lead to better results notably for di and tri substituted organotins. However, for mono substituted component, the increase of suspended matter level disrupts the derivation in order to achieve a quantitative extraction of these compounds. The amount of derivating agent should be increased to avoid competition with interfering component present in the matrix. The amount of sample analysed could also be reduced (100 mL instead of 1L) but this would also increase the limits of quantification.

For perfluorinated component, the method used in this study, the Aquaref method MA-09, appears suited in waste water. Extraction yield around 100 % were obtained for all analysed matrices when the quantification is performed using isotopically labelled internal standard. The analysis of the 2 fractions separately demonstrated PFOA was in majority contained in the dissolved fraction (15-28 % on particulate fraction). Between 32 and 65 % of PFOS is retained on particulate fraction.

The extraction method carried out for the measurement of the particulate fraction cannot avoid extracting interfering component from the matrix since a significant background noise is observed during the chromatographic analysis. Therefore, a larger variability is observed among the various results determined. The analytical method for sludge (MA-28) could be modified with an additional purification step to reduce this issue.

From the experiments carried out, the recovery of SCCP is within a range from 47 to 73 % for the analysis of raw water and 24 to 94 % for the analysis of the particulate fraction. The short chain paraffin (SCCP) have been exclusively determined on the suspended matter even at a 30 mg/L level. No SCCP were determined in the dissolved fractions of these samples. The results indicate the extraction method should be optimized in order to improve the recovery level.

For this type of analysis, one of the major issue is the integration of chromatographic peak of these components and the possibility to integrate also interfering component which could be hidden within the SCCP peak and can therefore introduce more uncertainty in the result produced. The purification step for this analysis is therefore crucial. It is however relatively difficult to carried out and requires a good expertise of the process. The choice of the internal standard is also important since it can interfere with the integration of target components.

¹ Amalric L., Cabillic J., Lardy-Fontan S., Strub M.-P. (2011) - Compatibilité des méthodes d'analyse des substances organiques avec les exigences des programmes de surveillance de la DCE. Rapport final. BRGM/RP-59499-FR, 94 p., 18 ill., 4 ann.

Key words (thematic and geographical area):

organotin, perfluorinated compound, short chain paraffin, waste water, suspended matter



PRÉAMBULE

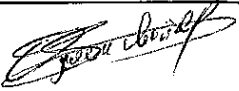
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	François LESTREMAU	Olivier AGUERRE-CHARIOL	Nicolas ALSAC
Qualité	Ingénieur au Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité « Innovation pour la Mesure » Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques Chroniques
Visa			

1. CONTEXTE GENERAL

La directive cadre sur l'eau 2000/60/CE du 23 octobre 2000 (DCE) établit un cadre pour une politique globale communautaire dans le domaine de l'eau. Elle prévoit l'adoption de mesures spécifiques au niveau communautaire contre la pollution des eaux par certains polluants présentant un risque significatif pour ou via l'environnement aquatique. Une liste de 33 substances ou groupes de substances prioritaires a été définie. Dans ce cadre, il est indispensable de disposer de méthodes analytiques permettant la mesure de ces substances pour répondre aux exigences de la DCE.

Cette action s'attache à l'évaluation de l'influence des matières en suspension (MES) sur les performances obtenues avec les méthodes d'analyses existantes, de façon à établir l'adéquation de ces méthodes pour les programmes de surveillance environnementale exigeant la prise en compte de la fraction « eau totale » notamment les programmes liés à la DCE ou les programmes de surveillance des eaux résiduaires en sortie de STEP.

Trois familles de molécules organiques ont été traitées au titre du programme 2011, les organoétains (OTC) (partie 1), les perfluorés (partie 2) et les chloroalcane à chaînes courtes (SCCP) (partie 3).

2. DEMARCHE ANALYTIQUE

Un plan expérimental unique a été utilisé dans les 3 études et est présentée ci-dessous : afin de pouvoir obtenir des mesures comparables, il est indispensable de disposer d'une matrice identique et contrôlée. Ainsi, tous les échantillons utilisés lors de cette étude proviennent de la même source (station d'épuration de Montataire, Oise). L'eau de sortie, présentant un taux de MES mesuré à 3,7 mg/L, a été employée comme matrice principale. De la boue provenant de la même station d'épuration est également prélevée. Les caractéristiques des matrices étudiées sont présentées ci-dessous.

	Unité	Ca	K	Mg	Na	MES	COT à 105°C
Eau de sortie	mg/L	9,99	26,9	12,0	96,5	3,7	
Boue	mg/g	23,9	6,67	4,17	2,11		
	g/kg						389,9

Tableau 1 : Caractérisation des matrices utilisées

Préparation des solutions dopées en MES :

La boue est mise en suspension (voir détails des préparations respectives dans les annexes des différentes parties) pour obtenir une concentration connue de MES. Des échantillons avec un taux contrôlé de MES sont préparés en mélangeant l'eau de sortie avec un volume connu de la suspension de boue.

Echantillons :

3 types d'échantillons sont considérés :

- l'eau de sortie de STEP en l'état (MES=3,7mg/L),
- l'eau de sortie dopée avec la suspension de boues pour constituer une eau à environ 30 mg/L de MES (dont 11,7 g/L de COT provenant des boues),
- l'eau de sortie dopée avec la suspension de boues pour constituer une eau à environ 300 mg/L de MES (dont 117,9 g/L de COT provenant des boues).

Chacun de ces 3 matériaux est ensuite divisé en 2 parties :

- une partie analysée telle quelle afin de déterminer les concentrations des polluants recherchés dans les matrices étudiées,
- une partie dopée avec une quantité connue de polluants étudiés.

Ces 6 échantillons (les 3 échantillons avec différents taux de MES, dopés et non dopés) sont enfin eux-mêmes divisés en 2 parties :

- une partie est analysée sans autre préparation, appelée analyse de l'eau brute. Cette mesure permettra de démontrer l'applicabilité ou pas de la méthode considérée aux eaux de rejet.
- l'autre partie est filtrée afin de séparer les fractions dissoute et particulaire. Ces 2 fractions sont alors analysées séparément. La répartition des composés étudiés entre les différentes fractions peut ainsi être déterminée. La somme des résultats obtenus pour l'analyse de chacune des fractions peut être comparée aux valeurs mesurées pour l'analyse de l'eau brute.

Un filtre GFF à 0,7 μm a été utilisé pour la filtration des échantillons. Il a été choisi pour être en accord avec les pratiques des laboratoires. Ce type de filtre peut laisser passer des structures de taille inférieure, appelé habituellement des colloïdes dont certaines comme les micelles peuvent être de taille et de composition variable en fonction des conditions d'ambiance et de composition de la matrice. Cependant, à l'heure actuelle, étant donné qu'il n'existe pas de méthode fiable consensuellement acceptée pour la caractérisation et la séparation reproductible des colloïdes, nous avons pris le parti de considérer qu'ils contribuent à la fraction dissoute.

Chaque échantillon est analysé en triplicat.

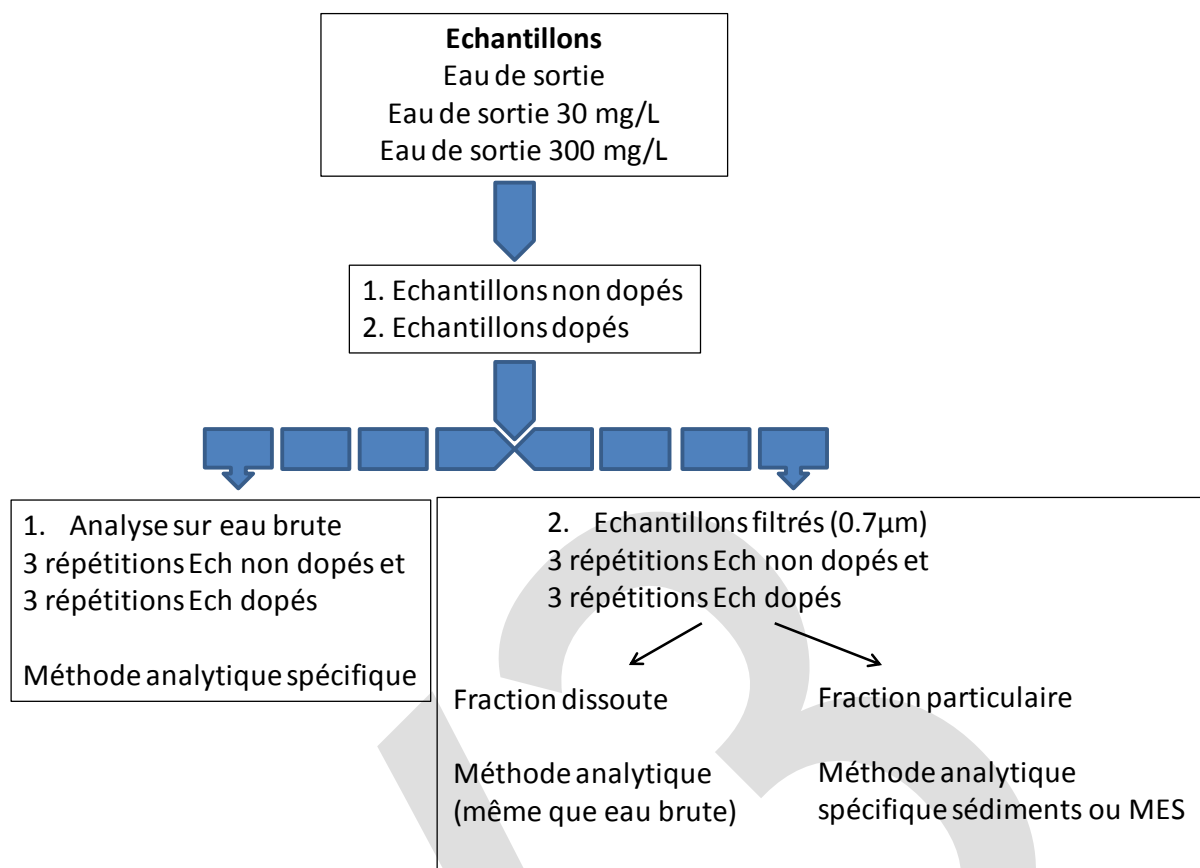


Figure 1 : protocole d'étude

PARTIE 1. INFLUENCE DES MATIÈRES EN SUSPENSION SUR LE DOSAGE DES ORGANOÉTAÏNS (OTC) DANS LES EAUX DE REJET

1. GLOSSAIRE

DBT	: cation dibutylétain
DHT	: cation diheptylétain
DOT	: cation dioctylétain
GC/MS	: chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse
LQ	: limite de quantification
MBT	: cation monobutylétain
MES	: matières en suspension
MHT	: cation monoheptylétain
MOT	: cation monooctylétain
nd	: non détecté
OTC	: organoétains
PTV	: injecteur à programmation de température (Programmed Temperature Volatilization)
TBT	: cation tributylétain
TCyT	: cation triclohexylétain
TPhT	: cation triphénylétain
TPT	: cation tripropylétain
TTBT	: tétrabutylétain
TTPT	: tétrapropylétain

2. CONTEXTE ET OBJECTIF

Les composés organostanniques ou organoétains (OTC) sont essentiellement d'origine anthropique. Ils ont été largement utilisés dans l'industrie dans la formulation de peintures anti encrassement biologique et pesticides mais ils sont également retrouvés dans des produits à usage domestiques tels que les éponges, les papiers d'essuyage, les films alimentaires ou les textiles. Leur présence dans les eaux usées a ainsi largement contribué à une dissémination dans les écosystèmes aquatiques continentaux. Ils sont classés parmi les substances les plus toxiques pour les organismes aquatiques et reconnus comme perturbateurs endocriniens responsables de phénomènes d'imposex. Un organoétain, le tributylétain (TBT), a été inclus dans la liste des substances prioritaires de la directive cadre eau [1]. Il est maintenant indispensable de disposer de méthodes de caractérisation qui permettent de répondre aux exigences de la DCE pour la surveillance des OTC dans différentes matrices aquatiques.

Les OTC sont des composés relativement hydrophobes présentant une gamme de polarité assez large en rapport avec le degré de substitution et les groupes alkyls présents (log Kow entre ~1 et 9 (voir tableau 1)). De ce fait, dans les eaux brutes, une partition de ces composés entre la fraction dissoute et la fraction particulaire, dépendante du taux de MES, intervient. Dans les sédiments, la sorption des OTC provient essentiellement des particules organiques alors que la sorption sur la fraction minérale est minime [2-3].

Dans les eaux de rejet, le taux de matière organique des MES est généralement supérieur ce qui favorise l'adsorption sur les fractions particulaires/solides [4]. Ainsi, pour le MBT (monobutylétain), DBT et TBT, de 81 à 92 % de ces substances sont associés à la fraction particulaire. Le taux d'organoétains dans la fraction particulaire se réduit quand la concentration de particules en suspensions diminue [5].

Cette étude fait suite à la fiche méthode MA-33 développée en 2008 pour l'analyse des organoétains (OTC) dans les eaux [6]. Cette méthode est applicable aux eaux douces de surface, eau potable et eaux souterraines. Le protocole mentionne que la méthode est applicable aux eaux brutes mais aucune limite en terme de concentration de matières en suspensions (MES) n'a jusqu'ici été fixée. De plus, l'adéquation de la méthode vis-à-vis des eaux usées n'a pas été testée.

Cette étude est consacrée à l'applicabilité aux eaux de rejet de la méthode analytique actuellement employée sur les eaux de surface. Elle vise à aborder et identifier les difficultés potentielles, en particulier si les concentrations d'OTC mesurées avec cette méthode sont influencées par différentes concentrations de MES (jusqu'à 300 mg/L) dans une eau de rejet. La répartition des composés cibles entre les fractions dissoutes et particulaires est également étudiée.

Le protocole expérimental appliqué est celui décrit au paragraphe « contexte général ». Toutes les concentrations d'organoétains sont indiquées en organocations.

3.1 COMPOSES ETUDIES ET SOLUTIONS ETALONS

Les organoétains considérés sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Composés	Abbréviation	Formule	N° CAS	Code Sandre	Log K_{ow} Exp.*	Log K_{ow} Calc.*
Cation Monobutylétain	MBT	$C_4H_9Sn^{3+}$	78763-54-9	2542	-	3.31
Cation Dibutylétain	DBT	$(C_4H_9)_2Sn^{2+}$	14488-53-0	7074	1.49	0.57
Cation Tributylétain	TBT	$(C_4H_9)_3Sn^{+}$	36643-28-4	2044	4.1	7.35
Tetrabutylétain	TTBT	$(C_4H_9)_4Sn$	1461-25-2	1936	-	9.37
Cation Mono-octylétain	MOT	$C_8H_{17}Sn^{3+}$	15231-57-9	2890	-	5.27
Cation Dioctylétain	DOT	$(C_8H_{17})_2Sn^{2+}$	15231-44-4	2888	-	4.50
Cation Triphénylétain	TPhT	$(C_6H_5)_3Sn^{+}$	668-34-8	1777	3.50	6.58
Cation Tricyclohexylétain	TCyT	$(C_6H_{11})_3Sn^{+}$	3091-32-5	2885	-	9.73

Tableau 1.1 : liste des OTC

* valeurs expérimentales provenant du logiciel EPIsuite®

+ valeurs calculées par Kowwin®

Une solution commerciale contenant les 8 OTC étudiés à une concentration de 1 mg/mL (LGC Standards) a été utilisée pour l'étalonnage et le dopage des échantillons.

4 étalons internes comportant différents degrés de substitution ont été utilisés (tableau 1.2).

Composés	Formule	N° CAS	Forme considéré	Abbréviation
Trichlorure de monoheptylétain	$C_7H_{15}SnCl_3$	59344-47-7	Cation monoheptylétain	MHT
Dichlorure de diheptylétain	$(C_7H_{15})_2SnCl_2$	74340-12-8	Cation diheptylétain	DHT
Chlorure de tripropylétain	$(C_3H_7)_3SnCl$	2279-76-7	Cation tripropylétain	TPT
Tetrapropylétain	$(C_3H_7)_4Sn$	2176-98-9	Tétrapropylétain	TTPT

Tableau 1.2 : étalons internes

La préparation des solutions étalons, des solutions d'étalons internes et des solutions ayant servi à l'étalonnage est détaillé en annexe 1.

3.2 PROTOCOLE ANALYTIQUE

3 séries d'extractions, une par matrice (eau brute (3,7 mg/L de MES), avec 34 et 311 mg/L de MES) ont été analysées.

Chaque série d'extractions est constituée de 7 étalons, d'1 point de contrôle et de 12 échantillons : 6 échantillons non dopés et 6 échantillons avec ajout de MES et dopés avec 20 ng de chaque OTC (voir figure 1. Démarche analytique).

L'étalonnage des OTC a été effectué avec une matrice d'eau minérale (Evian®) qui a subi le processus d'extraction selon la fiche méthode MA-33 [6].

Des exemples de droite d'étalonnage et de chromatogramme d'étalon sont exposés en annexe 3.

Les limites de quantification (LQ) s'établissent à 4 ng/L pour tous les composés. Un signal non détecté (nd) signifie que le signal est inférieur à la LQ/3.

3.2.1 ANALYSE DES ETALONS, POINTS DE CONTROLE QUALITE ET ECHANTILLONS BRUTS

Le protocole analytique de la fiche méthode MA-33 [3] a été suivi.

1 L d'échantillon est versé dans une ampoule à décanter.

Après ajout des étalons internes (5 µL de la solution « SFEI2 », annexe 1), le milieu est tamponné à un pH= 4,5 par 10 mL de tampon d'acétate. Le pH est vérifié et ajusté si nécessaire à 4,5 par ajout d'acide acétique ou d'hydroxyde de sodium.

La dérivation est effectuée *in situ* par ajout de 0,5 mL de tétraéthyle borate de sodium en solution à 20 % m/v dans du tétrahydrofurane. Elle est immédiatement suivie d'une extraction liquide/liquide par 30 mL d'hexane pendant 20 min sur un agitateur mécanique.

L'extrait dans l'hexane obtenu est récupéré et séché au moyen de sulfate de sodium et son volume réduit à 1 mL sous courant d'azote puis injecté dans les systèmes chromatographiques.

3.2.2 ANALYSE DE LA FRACTION DISSOUE

Les échantillons sont filtrés au moyen d'un dispositif de filtration sous pression. 5 µL de la solution d'étalon interne « SFEI2 » sont alors ajoutés à la micro seringue au filtrat.

Le filtre utilisé est en fibre de verre sans liant, de diamètre 142 mm et présente une porosité de 0,7 µm (PALL Life Sciences type A/E).

Le filtrat est ensuite extrait comme décrit en 3.2.1.

3.2.3 ANALYSE DE LA FRACTION PARTICULAIRE

Le processus analytique du traitement de la fraction particulaire est identique par rapport à l'analyse des eaux pour les parties dérivation, extraction des formes dérivées et analyse. Seule la partie extraction diffère car elle est accomplie dans un mélange eau/méthanol/acide acétique (1/1/1 v/v), comme préconisé par la norme NF ISO 23161:2009.

Le filtre contenant les MES est extrait selon la norme NF ISO 23161:2009 « Qualité du sol, Dosage d'une sélection de composés organostanniques » [7]. Après filtration, le filtre est introduit dans un flacon en verre de 250 mL. 5 µL de la solution d'étalon interne « SFEI2 » sont ajoutés à la micro seringue directement sur le filtre. 80 mL d'un mélange Acide Acétique/Eau/Méthanol (1 :1 :1) sont utilisés comme solvant d'extraction. Après ajout du mélange au filtre, le flacon est placé au bain ultrason pendant 30 min. Après centrifugation et filtration sur coton de verre, le liquide surnageant est récupéré dans une ampoule à décanter de 500 mL. L'étape d'extraction par sonication est répétée une seconde fois et les extraits sont réunis dans l'ampoule. Le pH de l'extrait est ajusté à 4,5 par ajout d'environ 10 mL de soude 10 N. La dérivation in situ est effectuée par ajout de 0,5 mL de tétraéthyle borate de sodium en solution à 20 % m/v dans du tétrahydrofurane, et immédiatement suivie d'une extraction liquide/liquide par 15 mL d'hexane pendant 10 min avec agitation mécanique. L'étape d'éthylation est répétée une seconde fois et les extraits sont réunis avant d'être séchés au sulfate de sodium. L'extrait est alors concentré sous jet d'azote à un volume final d'1 mL avant injection.

3.3 INSTRUMENTATION ET CONDITIONS ANALYTIQUES

Selon la norme NF EN ISO 17353 (Qualité du sol, Dosage d'une sélection de composés organostanniques) [8], l'analyse des OTC peut être effectuée en utilisant différents modes de détection. Parmi ceux-ci, le photomètre à flamme pulsée (PFPD) représente l'un des détecteurs les plus utilisés.

Des tests initiaux ont ainsi été effectués par CG/PFPD. Il a été constaté que la nature de la matrice ne permettait pas de doser correctement tous les OTC. En effet la présence de composés soufrés dans la matrice perturbe considérablement le signal du détecteur PFPD. Le chromatogramme 2 en Annexe 3 illustre la difficulté engendrée par la présence de ces composés.

Un moyen pour éliminer ces composés est la purification au cuivre « pyrogène » comme indiqué dans l'annexe B3 de la norme NF ISO 23161 :2009. Le chromatogramme 3 de l'annexe 3 montre l'efficacité du traitement et la possibilité d'effectuer ce type d'analyse avec un couplage GC/PFPD.

L'émergence et la popularisation d'autres formes de détecteurs (notamment MS, MS/MS ou ICP-MS) ont permis d'augmenter la sélectivité analytique par rapport à certains interférents, notamment le soufre, et ainsi de pouvoir simplifier les protocoles analytiques.

Pour cette étude, un couplage CG/ICPMS a été également mis en œuvre car il présente l'avantage d'être spécifique de l'élément étain (Sn), ce qui évite l'utilisation de cuivre pyrogène. L'ICPMS est en outre plus sensible que le PFPD.

Les extraits des étalons, des points de contrôle et des différents échantillons sont analysés à l'aide d'un couplage CG/ICPMS comprenant :

- Chromatographe en phase gazeuse AGILENT® CG7890A équipé d'un injecteur type « PTV »,
- Passeur d'échantillon automatique AGILENT® 7683B,
- Couplage Torche à Plasma Induit et spectromètre de masse (ICP-MS) AGILENT® 7500.

1 µL d'extrait est injecté dans l'injecteur PTV en mode « Splitless » pendant 0,75 min. La colonne utilisée est une DB5-MS® (longueur : 30 m, diamètre interne : 0,25 mm, épaisseur phase stationnaire : 0,25 µm ; AGILENT).

Les conditions analytiques sont détaillées en annexe 2.

3.4 TRAITEMENT DES RESULTATS

Toutes les analyses comprenant l'ensemble du protocole ont été effectuées en triplicat. Les résultats présentés sont les moyennes des 3 résultats obtenus. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type obtenus sur ces résultats.

Les résultats ont été calculés, comme préconisé par la fiche méthode MA-33 [6], en considérant une correction avec des étalons internes de degré de substitution identique. Les étalons internes utilisés par rapport aux composés cibles sont exposés dans le tableau 1.3.

OTC considérés	Etalon interne associé
MBT	MHT
DBT	DHT
TBT	TPT
TTBT	TTPT
MOT	MHT
DOT	DHT
TPhT	TPT
TCyT	TPT

Tableau 1.3 Etalons internes utilisés pour les OTC considérés dans cette étude

4. RESULTATS

4.1 RECUPERATION DES ETALONS INTERNES DANS LES EAUX DE REJET

Les étalons internes sont constitués par des composés non présents naturellement dans les matrices étudiées. Ainsi, l'étude des taux de récupération des étalons internes (EI) permet de qualifier l'efficacité d'un processus analytique notamment des étapes d'extraction.

Pour les différentes expériences effectuées, les réponses des étalons internes utilisés dans cette étude (TPT, TTPT, MHT, DHT) ont été étudiées. Les taux de récupération ont été calculés en normalisant par rapport aux expériences effectuées avec de l'eau d'Evian® considérées comme référence. Ainsi, les réponses obtenues pour les étalons internes ont été divisés par celles obtenues dans de l'eau d'Evian.

4.1.1 ANALYSE SUR EAUX BRUTES

Pour les eaux de sorties analysées sur « brutes », peu d'effets de matrice sont constatées pour tous les étalons considérés avec des taux de récupération compris entre 76% et 95%. Cependant, l'augmentation du taux de MES provoque une baisse de la récupération des étalons internes (figure 1.1).

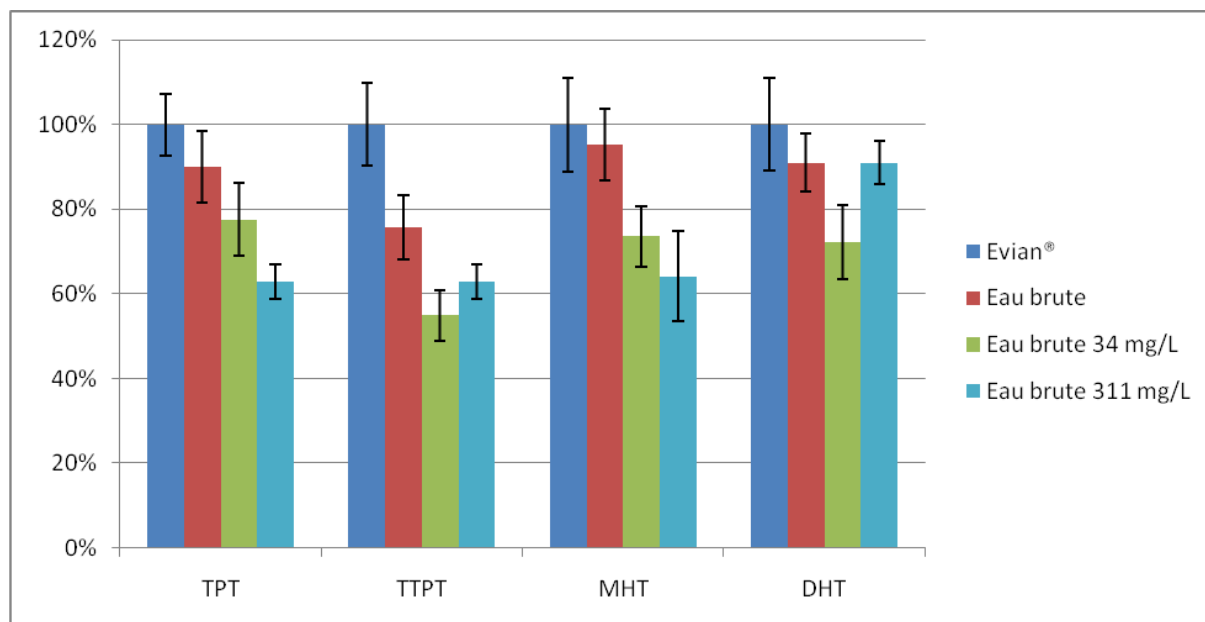


Figure 1.1. Taux de récupération obtenus pour les étalons internes dans les analyses d'eaux brutes

4.1.2 FRACTION DISSOUTE ET PARTICULAIRE

4.1.2.1 FRACTION DISSOUTE

La figure 1.2 expose la comparaison des taux de récupération obtenus pour les étalons internes pour les eaux filtrées.

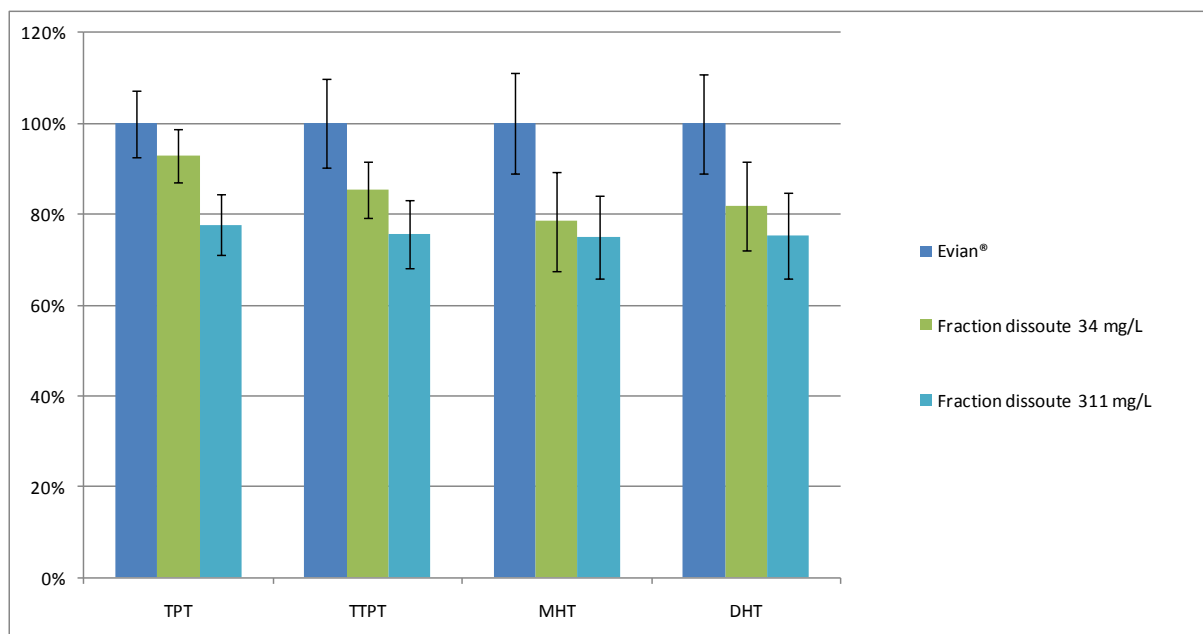


Figure 1.2. Taux de récupération obtenus pour les étalons internes dans les analyses de la fraction dissoute

Des taux de récupération supérieurs sont obtenus pour la fraction dissoute à 34 et 311 mg/L par rapport aux résultats obtenus pour les eaux analysées sur « brute ». Ainsi, des valeurs proches de celles observées pour l'eau de sortie analysée sur « brute » sont obtenues (aux alentours de 80 %).

4.1.2.2 FRACTION PARTICULAIRE

La figure 1.3 présente la comparaison des taux de récupération obtenus pour les étalons internes dans la fraction particulaire.

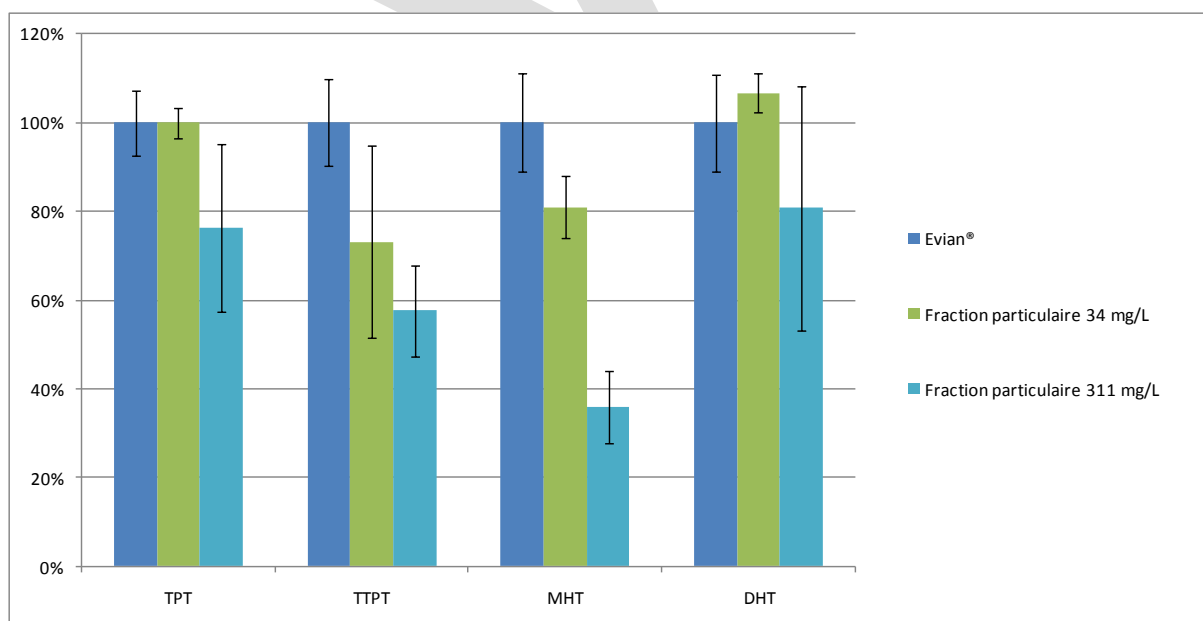


Figure 1.3. Taux de récupération obtenus pour les étalons internes de la fraction particulaire

Pour le TPT, des résultats proches de ceux retrouvés dans l'Evian® sont obtenus à l'exception des eaux à 311 mg/L où une baisse à 80 % est constatée.

Pour le MHT, les taux de récupération sont inférieurs à 40% avec 34 mg/L de MES.

Lorsque le niveau de MES augmente, la quantité d'agent dérivant peut être insuffisante, comme constaté sur les résultats obtenus pour le MHT lors de l'analyse de la fraction particulaire reconstituée à 311 mg/L. Ainsi la quantité d'agent devra être augmentée (dans des proportions à déterminer) pour l'analyse de matrices particulièrement chargées en MES.

4.2 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS AVANT DOPAGE

4.2.1 ANALYSES DES EAUX BRUTES

L'analyse des eaux brutes a été effectuée suivant la méthode décrite au paragraphe 3.2.1. La présence d'OTC dans les matrices utilisées a été constatée notamment pour le MOT, MBT, DBT et DOT (Tableau 1.4).

Teneur en MES	3.7 mg/l	34 mg/L	311 mg/l
MBT	<LQ	11 ± 0,9 ng/L	38 ± 2,5 ng/L
DBT	nd	<LQ	14 ± 0,8 ng/L
TBT	nd	nd	<LQ
MOT	nd	<LQ	61 ± 2,9 ng/L
TTBT	nd	nd	nd
DOT	nd	nd	26 ± 1,7 ng/L
TPhT	nd	<LQ	nd
TCyT	nd	nd	<LQ

Tableau 1.4 Caractérisation des différents échantillons avant dopage dans l'analyse de l'eau brute

Des concentrations importantes sont constatées pour des composés di et mono substitués avec les échantillons à 311 mg/L. La concentration des OTC augmente en fonction du taux de MES ce qui semble indiquer leur présence sur les matières en suspension.

4.2.2 ANALYSES DES FRACTIONS DISSOUTES ET PARTICULAIRES

Les fractions dissoutes et particulaires ont été analysées pour les échantillons avec 34 et 311 mg/L de MES. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux obtenus pour l'analyse de l'eau brute.

4.2.2.1 EAU DE SORTIE AVEC 34 MG/L DE MES

	Eau brute	Fraction dissoute	Fraction particulaire
MBT	11 ± 0,9 ng/L	8 ± 0.8 ng/L	47 ± 2 ng/L
DBT	<LQ	<LQ	20 ± 3 ng/L
TBT	nd	nd	7 ± 1 ng/L
MOT	<LQ	nd	9 ± 1 ng/L
TTBT	nd	nd	nd
DOT	nd	nd	<LQ
TPhT	<LQ	<LQ	<LQ
TCyT	nd	nd	nd

Tableau 1.5 Concentration d'OTC dans l'analyse des eaux brutes, de la fraction dissoute et particulaire des matrices avant dopage avec 34 mg/L de MES

A l'exception du MBT, les OTC ne sont pas détectés dans la fraction dissoute et sont majoritairement présent dans la fraction particulaire. Quelques OTC sont mesurés dans l'analyse de la fraction particulaire mais le bilan de masse ne correspond pas par rapport à l'analyse de l'eau brute ce qui pourrait être indicatif de problème avec la méthode employée pour l'analyse de l'eau brute.

4.2.2.2 EAU DE SORTIE AVEC 311 MG/L DE MES

	Eau brute	Fraction dissoute	Fraction particulaire
MBT	38 ± 2,5 ng/L	7 ± 0,9 ng/L	122 ± 16 ng/L
DBT	14 ± 0,8 ng/L	<LQ	52 ± 4 ng/L
TBT	<LQ	nd	8 ± 3 ng/L
MOT	61 ± 2,9 ng/L	nd	48 ± 9 ng/L
TTBT	nd	nd	nd
DOT	26 ± 1,7 ng/L	nd	43 ± 1 ng/L
TPhT	nd	nd	nd
TCyT	<LQ	<LQ	<LQ

Tableau 1.6 Concentration d'OTC dans l'analyse des eaux brutes, de la fraction dissoute et particulaire des matrices avant dopage avec 311 mg/L de MES

Les mêmes remarques que pour les échantillons avec 311 mg/L s'appliquent. Le bilan de masse montre que pour la plupart des composés mesurés, la concentration mesurée dans l'analyse de l'eau brute est inférieure à celle de la fraction particulaire ce qui semble indiquer que la méthode d'analyse des eaux brutes n'est peut être pas adaptée aux eaux de rejet.

4.3 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS DOPES

4.3.1 ÉTUDE DE L'INFLUENCE DES MES SUR L'ANALYSE DES OTC DANS L'EAU BRUTE

Les résultats obtenus en faisant varier le taux de MES sont exposés dans le tableau 1.5. Ces données sont calculées en comparant la valeur obtenue après dopage par rapport à la matrice non dopée agrémentée de la valeur de dopage théorique.

Teneur en MES	3.7 mg/l	34 mg/L	311 mg/l
MBT	106 ± 6 %	78 ± 9 %	103 ± 9 %
DBT	55 ± 9 %	76 ± 5 %	80 ± 9 %
TBT	72 ± 2 %	50 ± 4 %	73 ± 3 %
MOT	38 ± 8 %	49 ± 7 %	117 ± 9 %
TTBT	57 ± 1 %	49 ± 10 %	103 ± 8 %
DOT	27 ± 4 %	68 ± 25 %	98 ± 3 %
TPhT	112 ± 8 %	59 ± 10 %	70 ± 11 %
TCyT	33 ± 3 %	47 ± 9 %	54 ± 12 %

Tableau 1.7 Rendement d'extraction des OTC en fonction du taux de MES dans l'eau brute (valeur de dopage : 20 ng/L)

Dans tous les cas, la nature des échantillons influe sur la méthode puisque la récupération des composés n'est pas totale pour la plupart des composés.

La performance est limitée par la formation d'émulsions rendant difficile la séparation de la phase organique pendant l'extraction et par la présence de composés réagissant avec l'agent de dérivation, le rendant moins efficace.

La méthode d'extraction et de dérivation de la norme EN ISO 17353 (Dec 2005) : « Qualité des eaux - dosage de composés organostanniques » est identique à celle utilisée dans cette étude. La norme est applicable jusqu'à 2 g/L en MES notamment pour les eaux usées.

Dans cette étude, les problèmes rencontrés pourrait être liés à la nature de l'eau et des MES utilisés (extraits de boues) qui présente un taux de COT relativement élevés.

Les étalons internes utilisés n'étant pas des composés marqués des substances étudiées, une différence de réactivité pourrait intervenir lors de l'étape de dérivation notamment influencé par la charge organique, l'étalon interne ayant un meilleur rendement de dérivation que les composés cibles. Ceci peut provoquer une sous estimation de la concentration des OTC.

4.3.2 ETUDE DE LA REPARTITION DES OTC DANS LA FRACTION DISSOUTE ET PARTICULAIRE

Cette partie présente les résultats obtenues pour l'analyse de la fraction dissoute et particulaire obtenue pour les différentes matrices testées.

Pour rappel, les matrices d'eaux brutes à 34 mg/L et 311 mg/L, avant dopage et dopées à 20 ng/L, ont été filtrées. Les fractions dissoute et particulaire ont ensuite été analysées séparément.

4.3.2.1 ETUDE DE L'INFLUENCE DES MES SUR L'ANALYSE DES OTC DANS LA FRACTION DISSOUTE

Les résultats obtenus pour la fraction dissoute avec différents taux de MES sont exposés dans le tableau ci-dessous. Ces données sont calculées en comparant la valeur obtenue après dopage par rapport à la teneur de la matrice non dopée augmentée de la valeur de dopage théorique.

Teneur en MES	34 mg/L	311 mg/l
MBT	50 ± 1.5 %	33 ± 0.8 %
DBT	28 ± 0.6 %	16 ± 1.1 %
TBT	0 %	0 %
MOT	0 %	0 %
TTBT	0 %	0 %
DOT	0 %	0 %
TPhT	30 ± 2.2 %	13 ± 1.6 %
TCyT	0 %	0 %

Tableau 1.8 Rendement de récupération des OTC dans les fractions dissoutes

Certains OTC (le MBT, DBT et TPhT) sont retrouvés dans la fraction dissoute. Ces OTC se fixent majoritairement sur les MES (voir section suivante 4.5.2), cependant, plus le taux de MES est faible (34 mg/L), plus on retrouve d'OTC dans la fraction dissoute.

4.3.2.2 ETUDE DE L'INFLUENCE DES MES SUR L'ANALYSE DES OTC DANS LA FRACTION PARTICULAIRE

Les résultats obtenus pour la fraction particulaire sont exposés dans le tableau ci-dessous. Ces données sont calculées en comparant la valeur obtenue après dopage par rapport à la valeur dans matrice non dopée augmentée de la valeur de théorique dopage.

	34 mg/L	311 mg/l
MBT	85 ± 9 %	86 ± 37 %
DBT	80 ± 8 %	85 ± 23 %
TBT	57 ± 2 %	95 ± 11 %
MOT	73 ± 6 %	68 ± 34 %
TTBT	74 ± 16 %	56 ± 11 %
DOT	89 ± 10 %	99 ± 9 %
TPhT	68 ± 10 %	102 ± 6 %
TCyT	112 ± 11 %	105 ± 17 %

Tableau 1.9 Rendement de récupération des OTC dans la fraction particulaire après dopage à 20 ng/L

Des rendements compris entre 57 et 112 % sont retrouvés sur la fraction particulaire pour les concentrations de 34 mg/L de MES et de 56 à 105 % pour 311 mg/L.

Ces résultats indiquent que les OTC sont majoritairement retrouvés dans la fraction particulaire pour ces échantillons dopés.

4.4 BILAN EAU BRUTE, FRACTION PARTICULAIRE ET AQUEUSE

Le bilan des différents rendements obtenus pour les eaux brutes, fractions particulaires et dissoutes est présenté ci-dessous.

4.4.1 EAU DE SORTIE DOPEE AVEC 34 MG/L DE MES

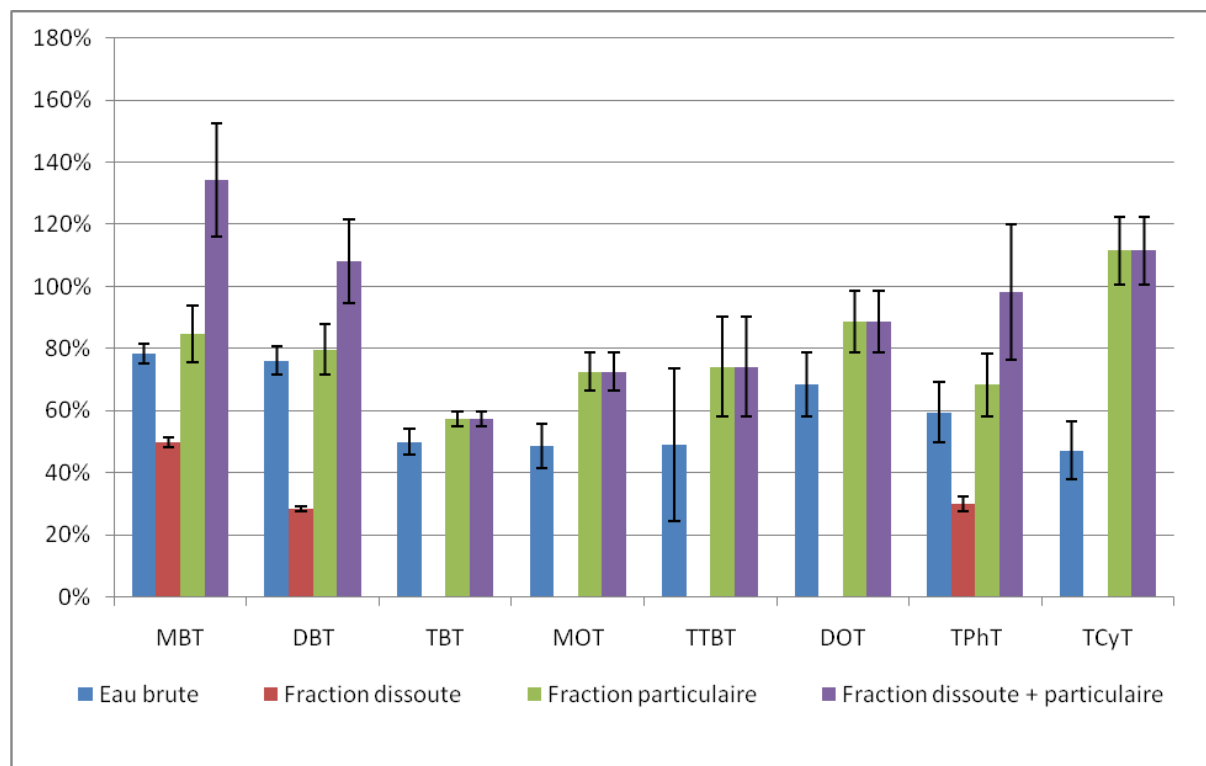


Figure 1.4. Comparaison des résultats obtenus pour les OTC pour l'analyse de l'eau brute, la fraction dissoute, particulaire et dissoute+particulaire pour des eaux à 34 mg/L

Pour tous les composés, des rendements supérieurs sont obtenus quand les 2 fractions sont analysées séparément.

A l'exception du MBT, DBT et TphT qui sont présents dans la fraction dissoute, les OTC sont exclusivement retrouvés dans la fraction particulaire. Ces analyses, effectuées avec des dopages de matrices, se recoupent avec les données recensées dans la littérature sur échantillons réels [8].

4.4.2 EAU DE SORTIE DOPEE AVEC 311 MG/L DE MES

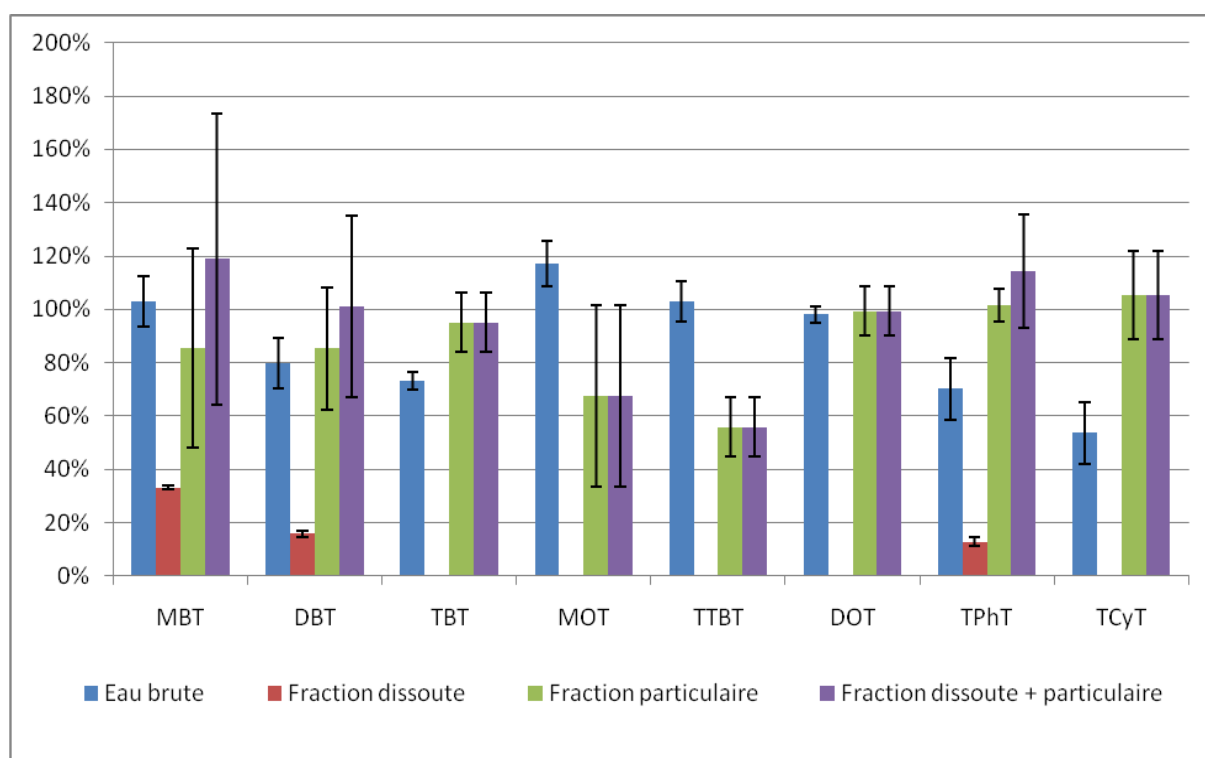


Figure 1.5. Comparaison des résultats obtenus pour les OTC pour l'analyse de l'eau brute, la fraction dissoute, particulaire et dissoute+particulaire pour des eaux à 311 mg/L

Pour certains composés notamment les monosubstitués ou le TTBT, des résultats aberrants ont été obtenus. Comme évoqué précédemment, cela peut être expliqué par leur présence dans les matrices étudiées et surtout par des interférences lors de l'étape de dérivation.

Comme pour 34 mg/L, pour ces expériences, la majorité des OTC se retrouve dans la fraction particulaire.

Le taux d'adsorption des OTC augmente avec la concentration en MES. En effet, le MBT, le DBT et le TPhT encore présent dans la fraction dissoute à 30 mg/L de MES migrent quasi totalement vers la fraction particulaire à 311 mg/L de MES.

5. CONCLUSION

La méthode d'analyse sur eaux « brutes » décrite dans la fiche méthode Aquaref MA-33 [2], devra être adaptée pour permettre la mesure des OTC dans des eaux résiduelles chargées en MES. La formation d'émulsions, la présence de composés interférents avec le réactif de dérivation et des étalons internes non marqués, donc seulement partiellement représentatifs des composés étudiés peut contribuer à une sous estimation de la concentration mesurée notamment pour les formes monosubstitués.

Ainsi, l'influence négative de la variation du taux de MES est difficilement perceptible et il ne se dégage pas de tendance globale sur les taux de récupération des OTC.

La méthode d'extraction et de dérivation de la norme EN ISO 17353 (Dec 2005) : « Qualité des eaux - dosage de composés organostanniques » est identique à celle utilisée dans cette étude. La norme est applicable jusqu'à 2 g/L en MES notamment pour les eaux usées.

Dans cette étude, les problèmes rencontrés pourraient être liés à la nature de l'eau et des MES utilisés (extraits de boues) qui présente un taux de COT relativement élevés.

Selon les résultats de cette étude, la filtration des eaux avant extraction et le dosage séparé des fractions dissoute et particulaire permet d'obtenir un meilleur résultat notamment pour les composés di- ou tri-alkylés. Cependant pour les composés monosubstitués, l'augmentation du taux de MES empêche une dérivation correcte et donc une extraction quantitative de ces composés. La quantité de réactif de dérivation devra vraisemblablement être augmentée afin de maîtriser les interférences pouvant être induites par la matrice. La prise d'essai pourrait être également réduite (à 100 mL au lieu d'1 L) mais cela augmenterait les limites de quantification accessibles.

En termes de partition, pour cette étude, les OTC sont très majoritairement adsorbés sur la fraction particulaire et pratiquement exclusivement pour des taux de MES égaux à 311 mg/L.

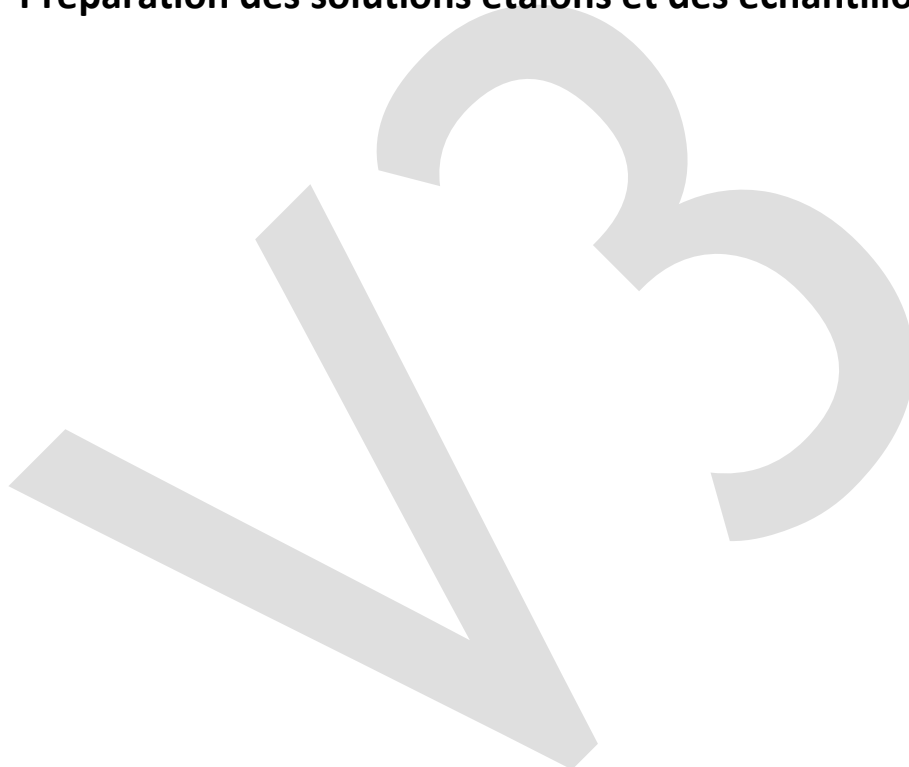
Pour le dosage de la fraction particulaire et donc des filtres, une amélioration de la technique utilisée devrait être envisagée notamment pour la mesure des composés mono ou dialkylés. Dans ce cas également, il semble nécessaire d'augmenter la quantité d'agent dérivant.

6. REFERENCES

- [1] Directive-cadre sur l'eau (2000/60/CE) du 23 octobre 2000
- [2] M. Berg, C.G. Arnold, S.R. Muller, J. Muhlemann, R.P. Schwarzenbach, Environ. Sci. Technol., 2001, 35, 3151-3157
- [3] G. Lespes, C. Bancon-Montigny, S. Aguerre, M. Potin-Gautier, Revue des sciences de l'eau, 2005, 18/1, 47-63
- [4] J. Poerschmann, F-D. Kopinke, J. Pawliszyn, Environ. Sci. Technol., 1997, 31, 3629-3636
- [5] K. Fent, M.D. Muller, Environ. Sci. Technol., 1991, 25, 489-493
- [6] Fiche méthode Aquaref MA-33 « OTC dans les eaux »
http://www.aquaref.fr/system/files/MA33_130810.pdf
- [7] Norme NF EN ISO 17353, Qualité de l'eau, Dosage de composés organostanniques sélectionnés, 2005
- [8] Norme NF ISO 23161, Qualité du sol, Dosage d'une sélection de composés organostanniques, 2009

Annexe 1

Préparation des solutions étalons et des échantillons



Préparation des solutions de dopage :

La solution servant au dopage des essais (Solution Fille Etalon 1 « SFE1 ») est obtenue par une première dilution au 100^{ème} de la solution commerciale dans du méthanol pour une concentration finale de 10 µg/mL de chaque OTC.

La préparation des étalons est effectuée par une seconde dilution au 100^{ème} dans de l'eau ultrapure type « milliQ » pour une concentration finale de 100 ng/mL de chaque OTC (Solution Fille Etalon 2 « SFE2 »).

La solution utilisée pour le point de contrôle qualité est préparée comme précédemment à partir d'une solution commerciale d'un lot différent des étalons de façon à obtenir une solution aqueuse à 100 ng/mL de chaque OTC.

Préparation des étalons internes :

Ils sont préparés individuellement par dissolution des produits purs dans du méthanol ($C \approx 1$ mg/mL). Ensuite, par dilution, un mélange des 4 étalons internes est réalisé à 10 µg/mL dans du méthanol (Solution Fille Etalon Interne 1 « SFEI1 »). Par dilution dans de l'eau ultrapure, une solution aqueuse à 100 ng/mL de chaque EI est préparée à chaque série et utilisée pour le traitement des étalons et des essais (Solution Fille Etalon Interne 2 « SFEI2 »).

Préparation des étalons :

Les étalons et le point de contrôle sont préparés dans 1L d'eau d'Evian directement en ampoule à décanter.

Des volumes de 60, 100, 150, 200, 250, 300 et 350 µL de la solution « SFE2 » sont ajoutés à la micro seringue pour obtenir des quantités de 6, 10, 15, 20, 25, 30 et 35 ng de chaque OTC dans 1 L d'eau d'Evian.

De même 200 µL de la solution de contrôle qualité sont ajoutés à 1L d'eau d'Evian pour obtenir un échantillon avec 20 ng d'OTC.

500 µL de la solution d'étalon interne SFEI2 sont également ajoutés à chaque étalon et au point de contrôle.

Préparation des échantillons :

Une eau de sortie de station de la STEP de Montataire a servi à reconstituer des eaux plus ou moins chargées en MES par ajout des boues de STEP (boues prélevés dans la station de STEP de Montataire).

Ainsi, 3 échantillons présentant des taux de MES de 3,7, 34 et 311 mg/L ont été préparés avec de l'eau de sortie de STEP.

Préparation des MES :

Lors d'essais précédents, les MES avaient été filtrées puis séchées, une masse précise étant ensuite ajoutée à un litre d'eau filtrée.

Cependant, un tel protocole de reconstitution ne permettait pas de refléter un état naturel d'eaux chargées en MES. En effet, l'ajout de MES séchées induisait un changement notable de la mise en suspension des matières solides avec notamment la formation d'agrégats difficilement redispersables.

Le protocole de reconstitution d'eau chargée a ainsi été modifié. Afin de permettre une mise en suspension plus représentative de la nature des MES, une suspension de boue de STEP activée est préparée dans de l'eau de sortie de STEP. La boue activée brute a une teneur en matière sèche de 3 à 4 %. 320 g de cette boue ont été dispersés dans 1 L d'eau de sortie et mis sous agitation magnétique pour homogénéisation pendant 24H. Afin de contrôler le taux de MES de la suspension préparée, un volume connu (5 mL) est prélevé en triplicat puis les prélèvements sont séchés et pesés. Le taux de MES de la suspension ainsi obtenu a été mesurée à 9,6 g/L.

Le prélèvement d'un volume connu de cette suspension sert à doper en MES l'eau de sortie de STEP (des tests préalables de ce processus de reconstitution en MES ont prouvé la répétabilité de ce processus (RSD<5 %)).

Dans le cas des essais à 3,7 mg/L de MES, l'eau de sortie de STEP est utilisée dans l'état sans aucun ajout.

Pour les essais à 34 et 311 mg/L de MES, respectivement 3,2 mL et 32 mL de solution suspension de boues à 9,6 g/L sont prélevés et ajoutés dans chaque flacon. Puis chaque flacon est ajusté à 1L à l'aide de l'eau de sortie de STEP.

Préparation des solutions échantillons :

Pour chacun des taux de MES étudiés, 6 échantillons avant dopage (sans ajout d'OTC) et 6 échantillons dit « dopés » (avec ajout de 20 ng de chaque OTC considéré) sont préparés pour obtenir 1 L de prise d'essai.

Une fois les matrices préparées, 20 ng de chaque OTC sont ajoutés aux 6 échantillons « dopés » par addition de 2 µL de la solution « SFE1 ».

Chaque série de 12 échantillons est mise en maturation pendant 48h, sous agitation magnétique pour favoriser l'équilibre des échanges entre fraction dissoute et fraction particulaire.

Annexe 2

Conditions chromatographiques



Colonne chromatographique : DB5-MS (longueur : 30 m, diamètre interne : 0,25 mm, épaisseur phase stationnaire : 0,25 µm ; AGILENT®).

Paramètres PTV : mode « Splitless » sur un insert en verre vigreux

<i>Température</i>	300°C
<i>Split Ratio</i>	20
<i>Temps de Splitless</i>	0,75 min
<i>Type de gaz vecteur</i>	Helium
<i>Débit</i>	2,0 mL/min

Paramètres CG :

<i>Température (°C)</i>	<i>Rampe (°C/min)</i>	<i>Palier (min)</i>
100	10	0
180	70	0
270		5,7

Paramètres Préchauffage Argon : Temp = 290°C

Paramètres ligne de transfert : Temp = 290°C

Paramètres Injecteur Torche : Temp = 290°C

Paramètres ICPMS :

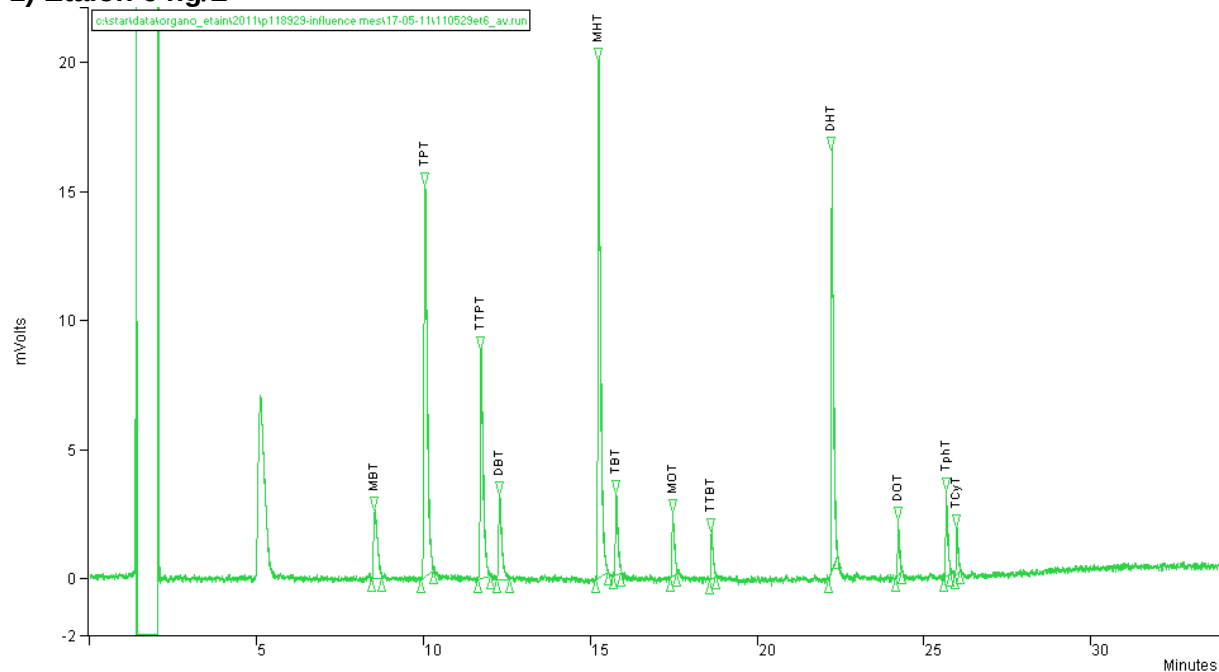
<i>ICP RF Power</i>	750 W
<i>Plasma débit</i>	15 L/min
<i>Carrier débit</i>	Non
<i>Make-up débit</i>	0,96 L/min
<i>Oxygene</i>	Non
<i>Reaction mode</i>	Off
<i>Acquisition mode</i>	1 point par pic
<i>Integration mode</i>	0,2 s per mass
<i>Isotopes Sn</i>	118 &120

Annexe 3

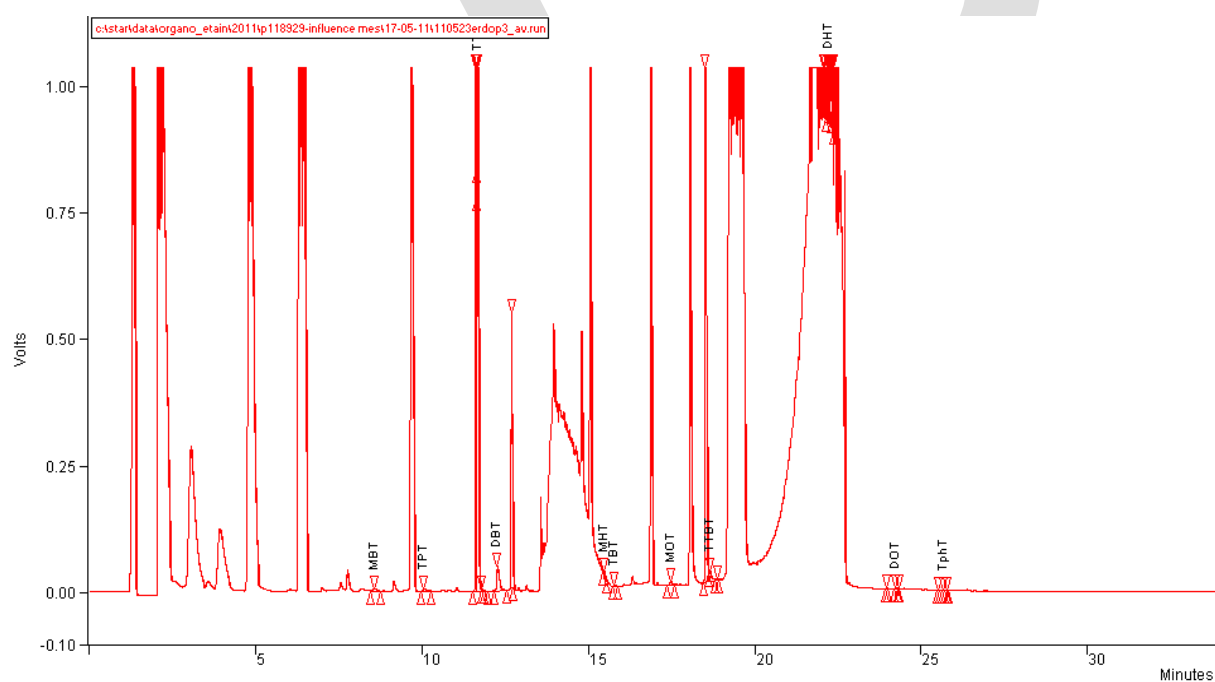
Exemples de Chromatogrammes en CG/PFPD



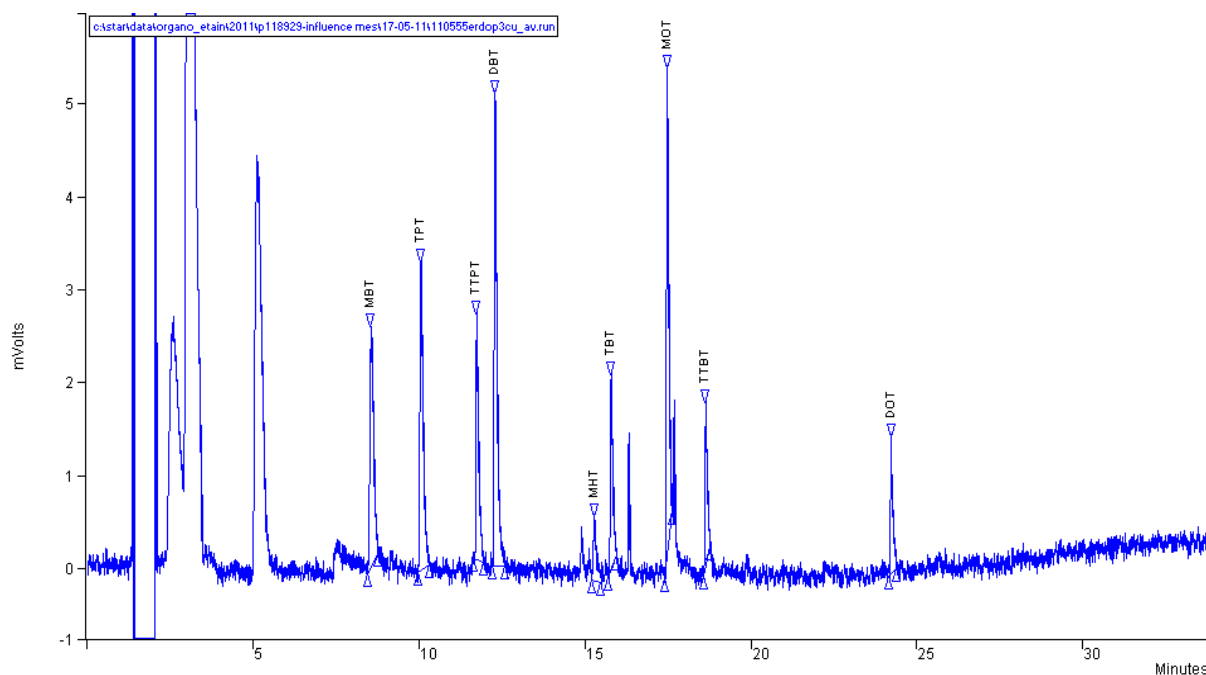
1) Etalon 6 ng/L



2) Dopage eau de sortie MES=34 mg/L à 20 ng/L d'OTC

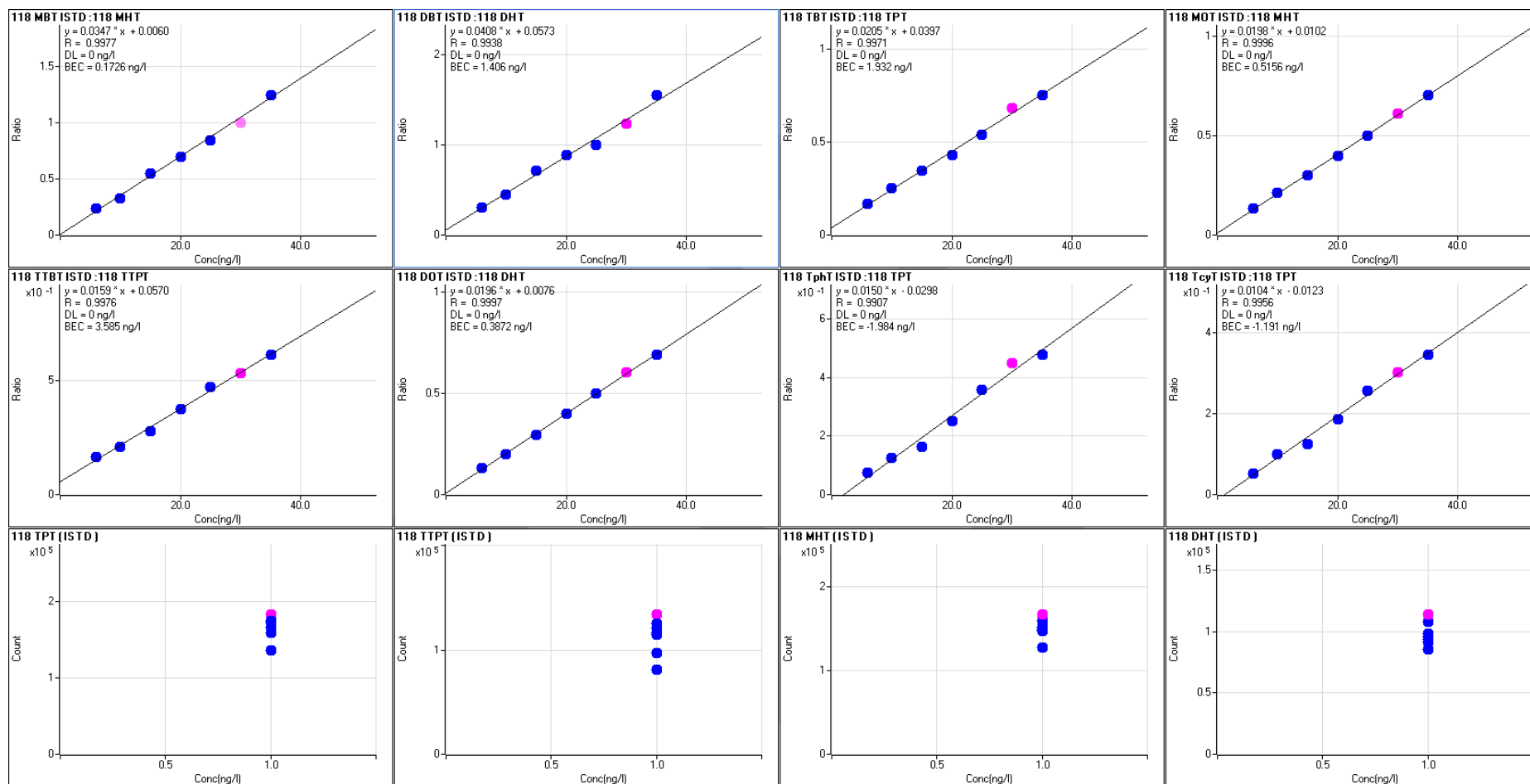


3) Dopage eau de sortie brute MES=311 mg/L à 20 ng/ d'OTC – extrait purifié sur cuivre pyrogène



Annexe 4

**Fonction d'étalonnage CG/ICPMS- étalonnage interne par rapport à
l'étalon interne de même degré d'alkylation**

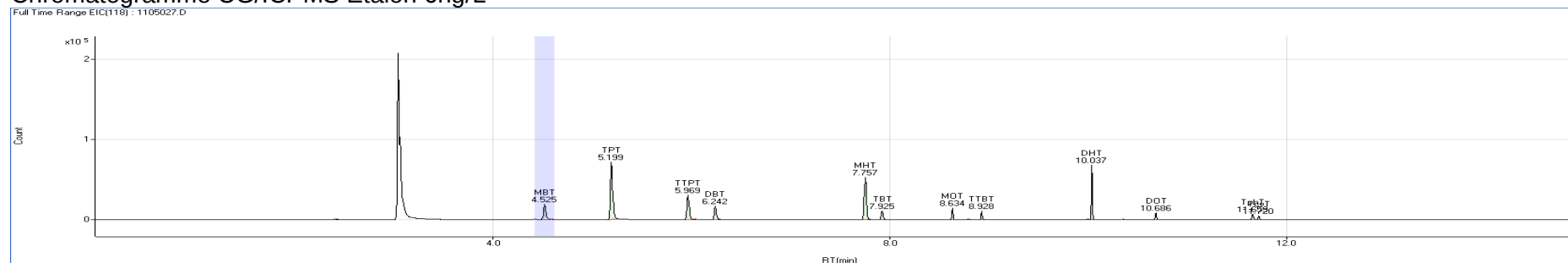


Annexe 5

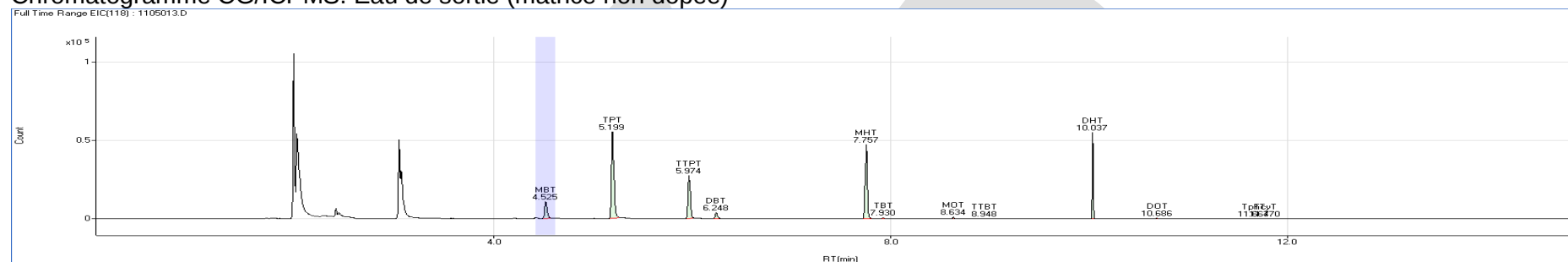
Exemple de chromatogrammes obtenus pour des analyses par GC/ICPMS



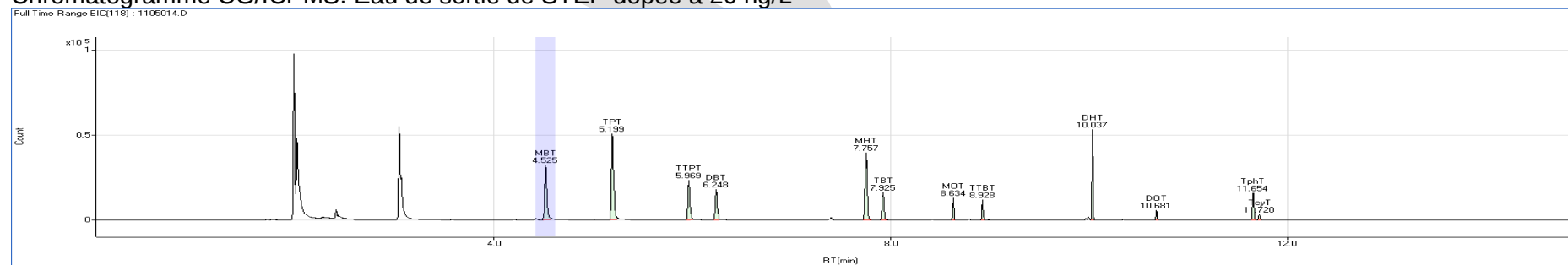
Chromatogramme CG/ICPMS Etalon 6ng/L



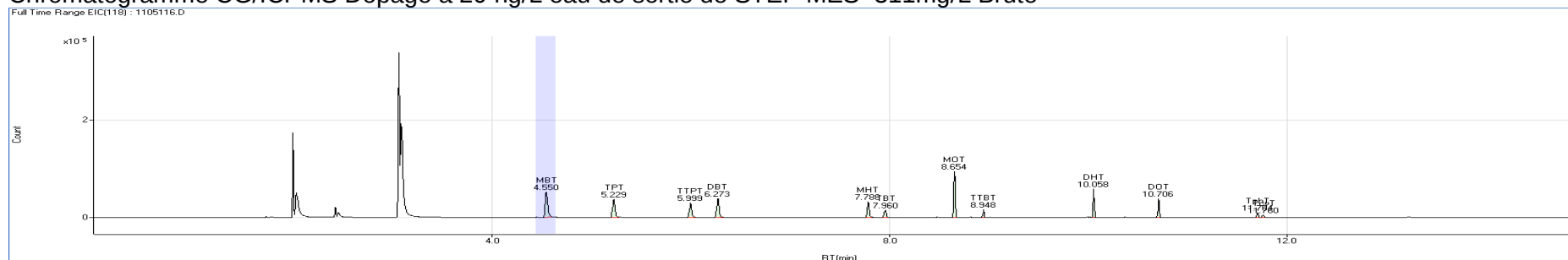
Chromatogramme CG/ICPMS. Eau de sortie (matrice non dopée)



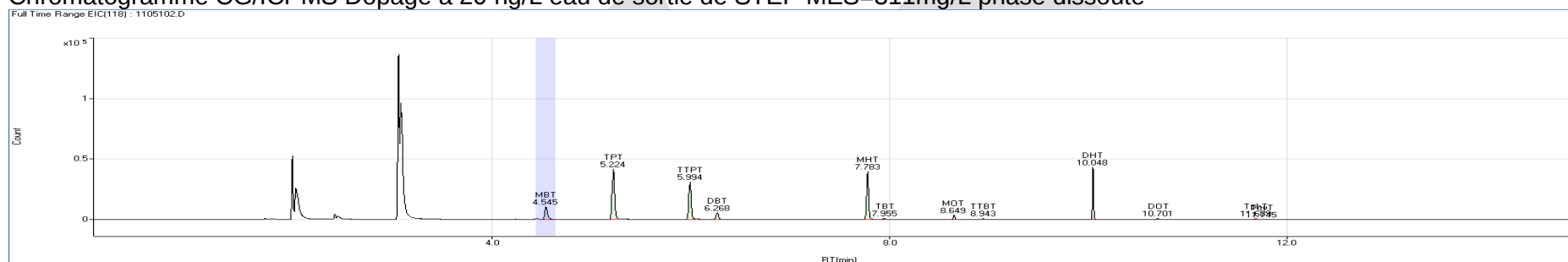
Chromatogramme CG/ICPMS. Eau de sortie de STEP dopée à 20 ng/L



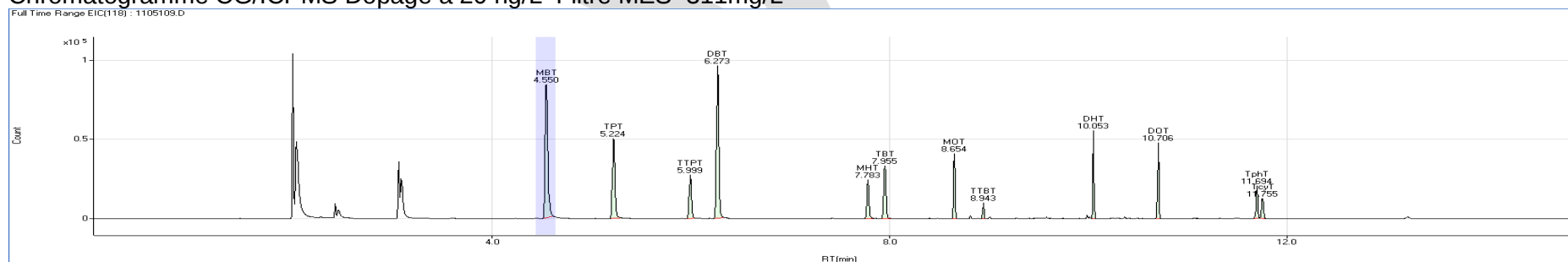
Chromatogramme CG/ICPMS Dopage à 20 ng/L eau de sortie de STEP MES=311mg/L Brute



Chromatogramme CG/ICPMS Dopage à 20 ng/L eau de sortie de STEP MES=311mg/L phase dissoute



Chromatogramme CG/ICPMS Dopage à 20 ng/L Filtre MES=311mg/L



PARTIE 2. INFLUENCE DES MATIERES EN SUSPENSION SUR LE DOSAGE DES COMPOSES PERFLUORES DANS LES EAUX DE REJET

1. GLOSSAIRE

LQ : Limite de quantification,
LC-MS-MS : Chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem,
MES : Matières en suspension,
MTBE : Méthyl Tertio Butyl Ether,
PEEK : Polyétheréthercétone,
PTFE : Polytétrafluoroéthylène,
PFC : Composés organiques Perfluorés,
PFOA : Acide perfluoro octanesulfonique,
PFOS : Acide perfluoro octanoïque.

2. CONTEXTE ET OBJECTIFS :

Les composés alkyles perfluorés (PFCs : PerFluorinated organic Compounds) sont des substances chimiques d'origine exclusivement anthropique. Chimiquement, les PFCs sont constitués d'une chaîne carbonée (en C4 à C10) perfluorée hydrophobe, et d'un groupement fonctionnel hydrophile.

Les PFCs ont des propriétés tension-actives et trouvent ainsi des applications très diverses. Ils sont largement répandus dans la fabrication de substances hydrofuges, oléofuges, anti-salissantes et imperméables aux graisses qui sont appliquées sur les tissus, les emballages, les tapis et les moquettes. Ils participent également à la formulation d'agents tensio-actifs, de détergents, d'émulsifiants, démouillants, de dispersants et de mousses extinctrices.

Ils sont principalement émis dans les eaux de surface via les effluents des stations d'épuration des eaux industrielles au cours de la fabrication ou de l'utilisation industrielle des produits (85 % des émissions), mais aussi urbaines en raison de la dégradation des biens de consommation qui en renferment.

Les propriétés physicochimiques particulières des composés perfluorés tiennent à la solidité des liaisons fluor-carbone (F-C) composant ces molécules qui les rend résistants à l'hydrolyse acido-basique, à la photolyse, à la dégradation microbienne et à la métabolisation par les vertébrés. Ils sont ainsi particulièrement persistants et bioaccumulés par les organismes aquatiques.

Les PFCs sont à la fois hydrophiles et lipophiles ce qui leur permet de se lier à de nombreuses protéines. Cette affinité PFCs-protéines est à la base d'effets toxicologiques : tumeur de la thyroïde et du foie, effets reprotoxiques, réduction du taux de cholestérol, modifications de la perméabilité des membranes cellulaires [1].

Bien que la production des PFCs ait commencé dès l'année 1945, ce n'est qu'au cours des années 1990 que la communauté scientifique s'est rendu compte de leur persistance, de leur accumulation dans les organismes aquatiques et de leur toxicité potentielle. Parmi les PFCs, le PFOA et le PFOS sont les plus couramment retrouvés dans les milieux environnementaux et seront ainsi considérés lors de cette étude.

Des méthodes de caractérisation fiables doivent être mises en oeuvre afin de permettre la mesure des perfluorés dans les milieux environnementaux. Cependant, ce type d'analyse peut être délicat car des contaminations peuvent intervenir de part leur omniprésence dans le matériel analytique généralement employé.

Ils peuvent ainsi être présents dans les appareils chromatographiques (vannes, tuyaux et joints), ou dans les flacons d'échantillonnage dont les septa sont généralement constitués de matériaux perfluorés.

La norme ISO 25101 :2009 est relative à la mesure du PFOA et du PFOS dans l'eau potable, l'eau souterraine et les eaux de surface dans des échantillons non filtrés [2]. Cette méthode a été considérée comme ne présentant pas suffisamment de garantie en termes de robustesse, un avis négatif a été émis pour sa reprise en collection française [1].

Dans le cadre d'Aquaref, une méthode a été développée en 2008 pour l'analyse des perfluorés PFOA et PFOS dans les eaux [3]. Elle est applicable aux eaux douces de surface, aux eaux souterraines ainsi qu'aux eaux brutes. Aucun domaine d'application n'a cependant été fixé concernant le taux de matières en suspensions (MES). De plus, aucune étude de robustesse n'a été effectuée pour les eaux résiduaires.

Les composés perfluorés ont un caractère amphiphile qui pourrait entraîner un partage entre la fraction particulaire et dissoute. Quelques études (voir tableau ci-dessous) ont notamment reporté des partitions pour le PFOA et le PFOS. Globalement, ces 2 composés sont majoritairement retrouvés dans la fraction dissoute.

Le tableau ci-dessous compare les données obtenues pour différentes études de partition entre la fraction dissoute et particulaire.

	Ahrens <i>et al.</i> [4]	Ahrens <i>et al.</i> [5]	Projet Perforce [6]
PFOA	0-5 %	2.4 %	58 %
PFOS	8-29 %	32 %	16 %

Tableau 2.1 Pourcentages de perfluorés dans la fraction particulaire

Les 2 premières publications sont consacrées à l'analyse d'eau de rivière [4-5]. Le PFOA est pratiquement exclusivement retrouvé dans la fraction dissoute alors qu'à peu près 30 % de PFOS est fixé sur la fraction particulaire. Les données provenant du projet Perforce [6] ont été mesurées sur des effluents de STEP. Cette matrice contient généralement beaucoup plus de matières organiques susceptibles de favoriser l'adsorption de certains polluants, généralement hydrophobes. Le pourcentage de PFOA associé à la fraction particulaire est beaucoup plus important que dans les eaux de rivière, à 58 %. Par contre, le pourcentage de PFOS fixé sur la fraction particulaire est de 16 % dans ce genre de matrice.

Dans cette même étude, des concentrations de l'ordre de 15 à 200 ng/L pour le PFOS et de 20 à 110 ng/L pour le PFOA sont retrouvées dans les effluents de STEP [6].

Ces travaux sont consacrés à déterminer l'applicabilité sur les eaux de rejet de la méthode analytique MA-09 développée pour les eaux de surface [3] et en particulier à étudier l'influence de différentes concentrations de MES (jusqu'à 300 mg/L). La répartition des composés cibles dans les différentes fractions dissoutes et particulaires a également été suivie.

3. MATERIEL ET METHODES

3.1 COMPOSES CIBLES

Le PFOA et le PFOS ont été étudiés. Leurs caractéristiques sont détaillées dans le tableau ci-dessous.

	Formule	Acronyme	Cas N°	Code Sandre
Acide perfluoro octanesulfonique	$C_8HF_{17}O_3S$	PFOS	1763-23-1	6561
Acide perfluoro octanoïque	$C_8HF_{15}O_2$	PFOA	335-67-1	5347

Tableau 2.2 Liste des composés cibles

La structure moléculaire des composés cibles est représentée en annexe 1.
Des étalons internes marqués au ^{13}C ont été utilisés lors de cette étude (tableau 2.3).

Composés	Abbréviation
Perfluoro-n-[1,2,3,4- $^{13}C_4$]octane sulfonate	$^{13}C_4$ -PFOS
Acide perfluoro-n-[1,2,3,4- $^{13}C_4$]octanoïque	$^{13}C_4$ -PFOA

Tableau 2.3 liste des étalons internes

3.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons considérés sont ceux décrits dans la démarche générale en introduction de ce document.

La préparation des échantillons est décrite en annexe 2.

Pour rappel, pour chacune des 3 matrices étudiées, 6 échantillons non dopés » (sans ajout de perfluorés) et 6 échantillons dopés » (avec ajout de 46 ng de PFOA et 59 ng de PFOS) sont préparés pour 1 L de prise d'essai.

L'étalonnage des perfluorés a été réalisé avec une matrice d'eau minérale (Evian®) qui a subi le processus d'extraction selon la fiche méthode MA-09.

Le domaine d'application est identique à celui obtenu pour la MA-09 et s'établit de 2 (LQ) à 100 ng/L. Un signal non détecté (nd) signifie que le signal est inférieur à la LQ/3.

Des exemples de droite d'étalonnage et de chromatogramme d'étalon sont exposés en annexe

3.3 PROTOCOLE ANALYTIQUE

3 séries d'extractions, une pour l'eau brute, une pour les fractions dissoutes et une pour les fractions particulaires ont été effectuées avec les 3 matrices testées (eau de sortie, avec 34 et 298 mg/L de MES).

Chaque série d'extraction est constituée de 7 étalons, d'1 point de contrôle et de 24 échantillons.

Les 18 échantillons sont constitués de 3 échantillons non dopés et 3 échantillons dopés pour chacune des 3 matrices testées (voir figure 1. Démarche analytique).

L'analyse des échantillons dans les différentes fractions est décrite ci-dessous. **ANALYSE DES ETALONS, POINTS DE CONTROLE QUALITE ET ECHANTILLONS BRUTS**

Le protocole analytique a suivi les recommandations de la fiche méthode MA-09 [3].

Les échantillons (1L) sont versés dans des béciers de 1,5 L. Après ajout des étalons internes et de 40 g de chlorure de sodium, le pH de l'échantillon est ajusté à pH=4,0 à l'aide d'acide sulfurique pur. L'échantillon est transféré dans une ampoule à décanter d'1L.

Les analytes sont ensuite extraits par l'ajout de 50 mL de Méthyl-TertioButyl Ether (MTBE). Le mélange est agité mécaniquement pendant 10 min et le MTBE récupéré. Ce cycle est répété 2 fois avec 25 mL de MTBE. Les fractions de MTBE collectées sont regroupées et stockées une nuit au congélateur à -19°C afin de sécher les résidus d'eau par congélation. L'extrait MTBE est ensuite récupéré puis concentré par évaporation sous jet d'azote jusqu'à 0,2 mL. L'extrait est reconstitué jusqu'à 1 mL avec du méthanol pour injection.

3.3.2 ANALYSE DE LA FRACTION DISSOUTE

Les échantillons sont filtrés au moyen d'un dispositif de filtration sous pression. 15 µL de la solution d'étalon interne sont alors ajoutés au filtrat à la micro seringue. Le filtrat est ensuite extrait comme décrit dans le paragraphe précédent.

Le filtre utilisé est en fibre de verre sans liant, de diamètre 142 mm et présente une porosité de 0,7 µm (PALL Life Sciences® type A/E).

3.3.3 ANALYSE DE LA FRACTION PARTICULAIRE

Le filtre contenant les matières en suspension est extrait selon la fiche méthode MA-28[7] avec les modifications suivantes : après filtration, le filtre est séché à l'étuve à 35°C pendant 1 heure. Il est ensuite introduit délicatement dans un récipient adapté (un tube à essai de 10 mL). 15 µL de la solution d'étalon interne sont ajoutés à la micro seringue directement sur le filtre et laissés à maturation une nuit. 10 mL d'un mélange eau /méthanol (1 : 2 v /v) sont ajoutés dans le tube à essai et utilisés comme solvant d'extraction et le tube est fermé avec un bouchon recouvert par de l'aluminium. Après ajout du mélange au filtre, le flacon est placé au bain ultrason pendant 60 min.

5 mL d'extrait sont alors récupérés et centrifugés 10 min à 4500 tr/min à 20 °C. 3 mL de surnageant sont extraits et concentrés jusqu'à quasi siccité (~50 µl) sous jet d'azote puis repris jusqu'à 300 µL de méthanol pour injection.

3.4 INSTRUMENTATION ET CONDITIONS ANALYTIQUES

Les extraits d'étalon, de point de contrôle et des différents échantillons sont ensuite analysés sur un couplage LC/MS/MS comprenant :

- un chromatographe en phase liquide Alliance (Waters®),
- un spectromètre de masse triple quadrupole Acquity (Waters®).

20µL d'extrait est injecté. La colonne utilisée est une X-Bridge C18 (longueur : 50 mm, diamètre interne : 2,1 mm, taille de particules : 2,5 µm ; Waters®).

Les conditions analytiques sont détaillées en annexe 3.

3.5 RAPPEL DES PRECAUTIONS ANALYTIQUES POUR LA MESURE DES COMPOSES PERFLUORES

Les traitements de surface impliquant des composés perfluorés sont retrouvés dans de très nombreux équipements de laboratoire. Si leur présence permet généralement d'obtenir de meilleurs résultats analytiques car elle limite les phénomènes d'adsorption et les pertes des composés cibles, cela constitue une difficulté quand il s'agit de les doser.

Ainsi, dans la mesure du possible, l'utilisation des matériaux contenant des polymères fluorés est fortement déconseillée. Les équipements à base de polymères fluorés (ex. PTFE : polytétrafluoréthylène) peuvent ainsi conduire à une surestimation de la quantité réelle de PFOA et de PFOS présente dans l'échantillon.

3.5.1 CONTAMINATION LORS DE L'ANALYSE INSTRUMENTALE (HPLC-MS)

L'appareil HPLC représente la principale source de contamination par les composés perfluorés lors de l'analyse des échantillons environnementaux. En effet, des vannes, des tuyaux et des joints en PTFE sont couramment utilisés dans ces appareils analytiques et présentent une source de contamination potentielle par les PFCs. Afin de remédier à ce problème, les tuyaux en PTFE peuvent être remplacés par des tuyaux en acier inoxydable ou en PEEK (polyétheréthercétone). Les vannes de dégazage et la vanne permettant le lavage de la tête de piston, habituellement fabriquées en PTFE, peuvent également être évitées en optant pour un dégazage des phases mobiles au préalable par ultrasons. D'autres alternatives techniques s'offrent à l'analyse des PFCs dans les échantillons environnementaux : par exemple l'utilisation de vannes en titane exempt de toutes traces de PFCs.

Un effet mémoire peut également être constaté pour le PFOA et PFOS, surtout dans les blancs d'appareillage consécutifs à l'analyse d'échantillons très concentrés en PFCs. Dans de tels cas, un rinçage de l'ensemble des composants de la chaîne HPLC susceptibles d'accumuler des PFCs (boucle d'injection, vanne d'injection,...), ainsi que de la colonne chromatographique, par une phase mobile composée d'un mélange binaire isopropanol : acide formique (90 : 10, v/v) peut être appliqué [1].

Afin de limiter ce problème de contamination chromatographique, une méthode en mode isocratique peut également être employée ce qui permet de moyenniser dans le bruit de fond la contamination et le signal généré par le système chromatographique. C'est cette option qui a été choisie pour cette étude.

Pour les analyses en gradient, une petite colonne chromatographique (ou de garde) peut être placée entre la pompe et l'injecteur. Les composés venant du système chromatographique vont être retenus sur la tête de cette colonne en début de gradient. Ainsi, l'élution des perfluorés piégés sur cette colonne sera décalée par rapport à celle des composés provenant de l'injection des échantillons. Pour le PFOA, par exemple, 2 pics chromatographiques seront observés, le premier correspondant au PFOA contenus dans les échantillons et un second, décalé, correspondant au PFOA provenant du système chromatographique.

3.5.2 CONTAMINATION PAR LES BOUCHONS A SEPTUM DES FLACONS DE PASSEUR

Les flacons utilisés lors de l'analyse par HPLC-MS peuvent représenter une source non négligeable de contamination par les PFCs. En effet, les valves "septum" utilisées pour assurer l'étanchéité des flacons contenant les échantillons à analyser sont souvent constituées de PTFE ou de Viton® (fluoropolymères). L'utilisation de septa en polyéthylène peut permettre de remédier à un éventuel problème de contamination [1].

Dans notre étude, pour les flacons d'échantillonnage, une seule injection par flacon était effectuée afin de limiter le risque d'introduction de teflon® dans l'échantillon, et ainsi ne pas augmenter le risque de contamination. Aucune contamination provenant des flacons n'a été observée dans ce cadre.

3.5.3 ADSORPTION DES PFCs SUR LES PAROIS

Beaucoup d'études préconisent la conservation et le traitement des échantillons dans du polypropylène au détriment du verre jugé responsable d'adsorption [4,5]. Pourtant, d'après les conclusions d'un workshop organisé à Stockholm en 2009 sur les perfluorés [8], le polypropylène ne serait pas adapté à l'analyse des perfluorés et participerait à l'adsorption de ces composés même pour des périodes de stockage courtes. L'utilisation de polyéthylène haute densité ou de verre serait préférable. De plus, afin d'éviter un phénomène d'adsorption sur les parois, il est par ailleurs recommandé de passer les échantillons aux ultrasons avant extraction, ou d'ajouter un peu de méthanol, de rincer le récipient avec du méthanol après extraction ou une combinaison de ces 3 procédures.

Dans tous les cas, il est conseillé de réaliser des blancs de laboratoire afin de surveiller la contamination par les perfluorés provenant des équipements analytiques et d'identifier les sources de pollution. Il est également conseillé, dans la mesure du possible, d'utiliser un matériel qui ne relargue pas de perfluorés.

4. RESULTATS

4.1 TAUX DE RECUPERATION DES ETALONS INTERNES DANS LES EAUX DE REJET

Les étalons internes sont constitués de composés non présents naturellement dans les matrices étudiées. Ainsi, l'étude des recouvrements des étalons internes (EI) permet d'indiquer l'efficacité d'un processus analytique, notamment des rendements d'extraction.

Pour les différentes expériences effectuées, les réponses des étalons internes utilisés dans cette étude ($^{13}\text{C}_4\text{-PFOS}$, $^{13}\text{C}_4\text{-PFOA}$) ont été étudiées (concentration : 75 ng/L).

Les résultats obtenus pour les échantillons ont été normalisés par rapport à ceux obtenus dans l'eau d'Evian®. Les barres d'erreurs correspondent aux écarts type obtenus pour chaque triplicat.

4.1.1 ANALYSE DES EAUX BRUTES

Les réponses obtenues pour les étalons internes ont été normalisées par rapport à celles obtenues dans des échantillons d'eau d'Evian® considérés comme référence. Pour l'analyse de l'eau de sortie brute, des recouvrements de 50 % pour le PFOA et de 60 % pour le PFOS sont obtenus. Pour 34 mg/L, des valeurs proches ou mêmes supérieures à celles observées pour la solution sans MES sont mesurées. Les rendements d'extraction diminuent lorsque le taux de MES augmente et des rendements de 30 % pour le PFOA et de 18 % pour le PFOS sont constatés avec 298 mg/L. Ce résultat indique qu'un effet de matrice intervient dans les eaux de rejet et est accentué par l'augmentation du taux de MES. Il n'a cependant pas été testé si cette décroissance du rendement est provoquée par une mauvaise extraction ou par un effet de réduction de l'ionisation par la matrice lors de la détection.

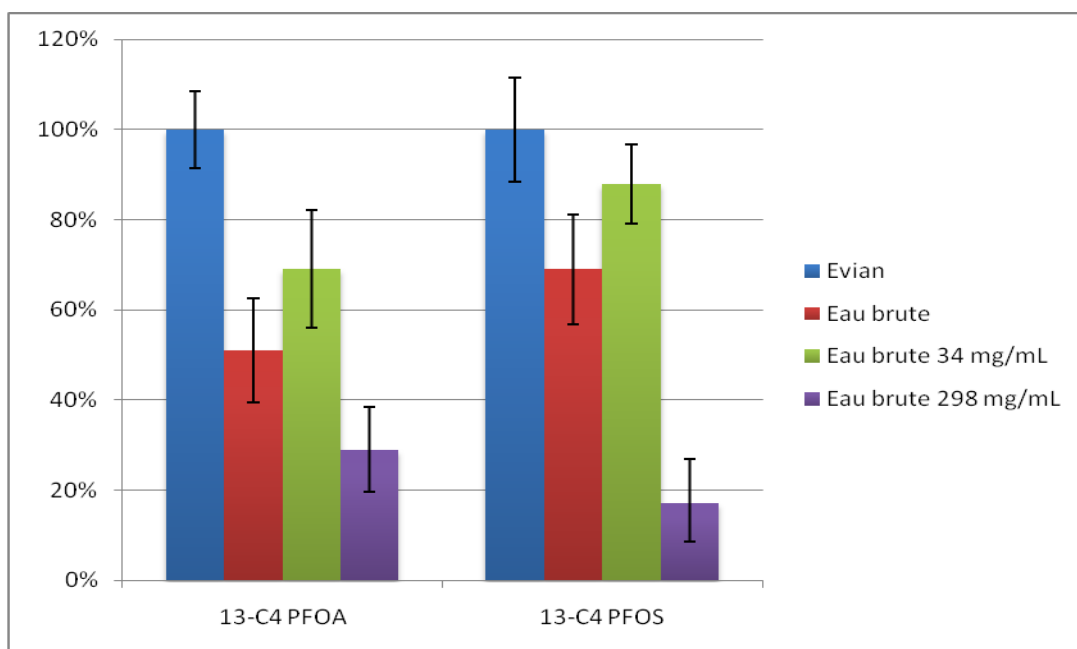


Figure 2.1 Taux de récupération des étalons internes dans les analyses d'eaux brutes

4.1.2 FRACTIONS DISSOUTE ET PARTICULAIRE

4.1.2.1 FRACTIONS DISSOUTE

La figure 2.2 expose la comparaison des réponses normalisées obtenues pour les étalons internes pour la fraction dissoute.

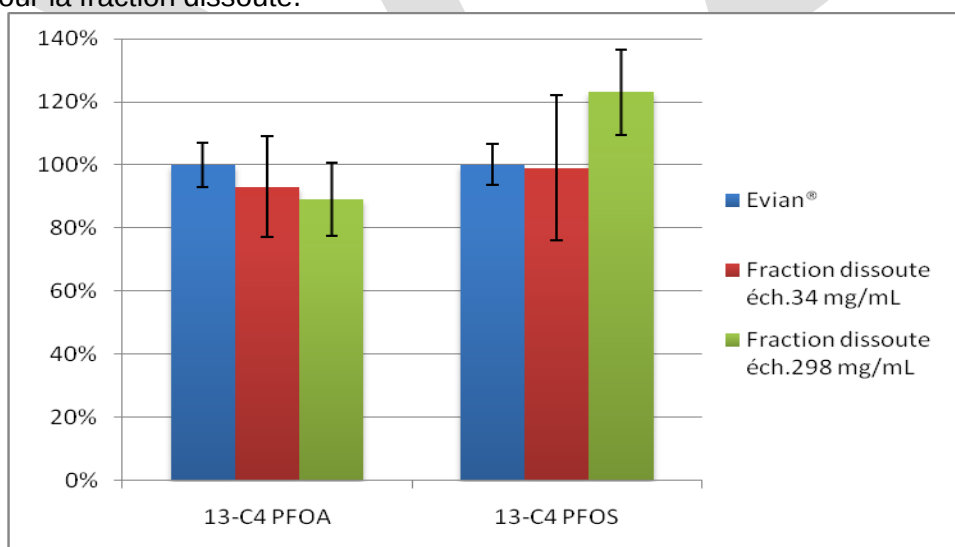


Figure 2.2 Taux de récupération des étalons internes lors de l'analyse de la fraction dissoute

Des taux de récupération proches de 100 % sont obtenus pour la fraction dissoute à 34 et 298 mg/L. Globalement, on constate peu d'effet de matrice sur la fraction dissoute.

4.1.2.2 FRACTIONS PARTICULAIRE

La figure 2.3 expose la comparaison des réponses normalisées obtenues pour les étalons internes dans la fraction particulaire.

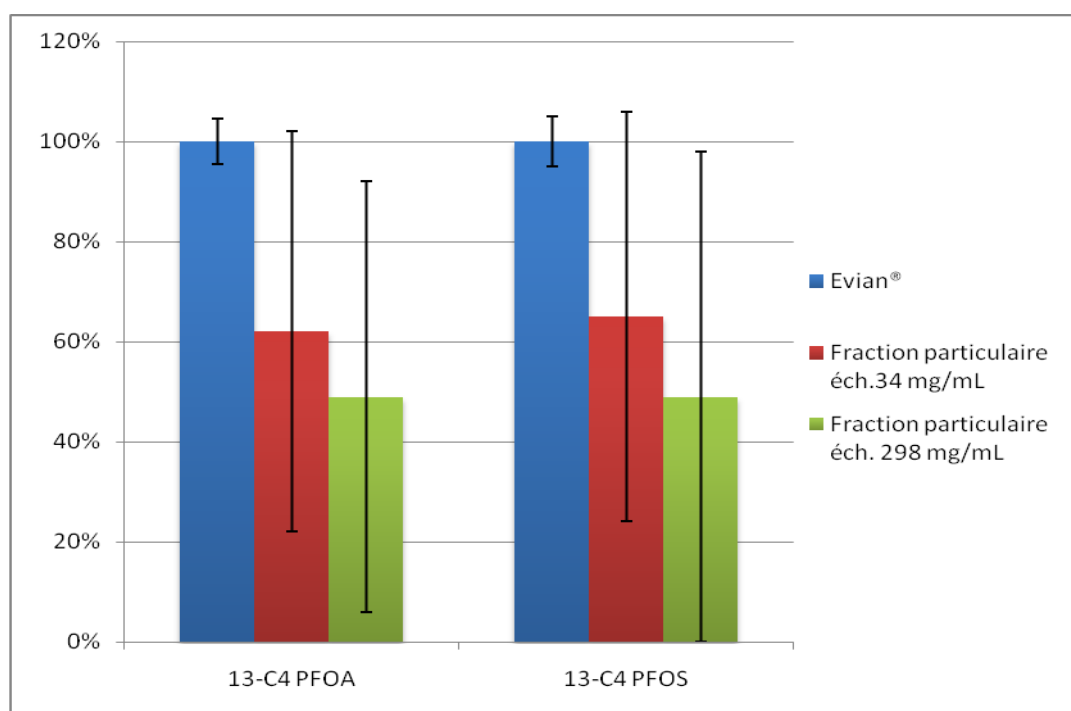


Figure 2.3. Taux de récupération des étalons internes lors de l'analyse de la fraction particulaire

Des taux de récupération des étalons internes de l'ordre de 50 % sont observés pour toutes les matrices testées. Cependant, l'écart type des mesures est très important (~50 %). Cette variation souligne le manque de robustesse de la méthode employée pour l'analyse de matrices chargées.

4.2 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS AVANT DOPAGE

4.2.1 ANALYSES DES EAUX BRUTES

La présence de composés perfluorés dans les matrices utilisées a été constatée (tableau 2.4).

MES	3,7 mg/L	34 mg/L	298 mg/l
PFOA	35,2 ± 0,5 ng/L	32,4 ± 4,5 ng/L	30,1 ± 3,1 ng/L
PFOS	19,5 ± 3,5 ng/L	14,6 ± 0,7 ng/L	33,7 ± 4,3 ng/L

Tableau 2.4 Étude des matrices avant dopage sur les différents échantillons d'eaux brutes

Des concentrations de l'ordre de 34 ng/L pour le PFOA et de 20 ng/L pour le PFOS ont été obtenues. Pour le PFOA, les concentrations n'augmentent pas avec l'accroissement du taux de MES. Pour le PFOS, les concentrations semblent augmenter avec l'accroissement du taux de MES.

4.2.2 ANALYSES DES FRACTIONS DISSOUTES ET PARTICULAIRES

Les fractions dissoutes et particulaires ont été analysées pour les échantillons avec 34 et 298 mg de MES. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux obtenus pour l'analyse de l'eau brute.

4.2.2.1 EAU DE SORTIE AVEC 34 MG/L DE MES

	eau brute	Fraction dissoute	Fraction particulaire
PFOA	32,4 ± 4,5 ng/L	23,0 ± 1,6 ng/L	<LQ
PFOS	14,6 ± 0,7 ng/L	9,0 ± 1,1 ng/L	<LQ

Tableau 2.5 Concentration de perfluorés dans l'analyse des eaux brutes, de la fraction dissoute et particulaire des matrices avant dopage avec 34 mg/L de MES

Les composés semblent être exclusivement présents dans la fraction dissoute. Les résultats obtenus pour la fraction dissoute pour le PFOA et le PFOS sont inférieurs de l'ordre de 30% à ceux mesurés dans l'analyse de l'eau brute.

4.2.2.2 EAU DE SORTIE AVEC 298 MG/L DE MES

	eau brute	Fraction dissoute	Fraction particulaire
PFOA	30,1 ± 3,1 ng/L	28,3 ± 0,7 ng/L	15,0 ± 10,6 ng/L
PFOS	33,7 ± 4,3 ng/L	13,3 ± 1,0 ng/L	63,1 ± 43,0 ng/L

Tableau 2.6 Concentration de perfluorés dans l'analyse des eaux brutes, de la fraction dissoute et particulaire des matrices avant dopage avec 298 mg/L de MES

Les composés perfluorés sont retrouvés dans les 2 phases avec des échantillons contenant 298 mg/L de MES. Les écarts type obtenus pour la mesure de la fraction particulaire sont importants. En tenant compte de ceux-ci, la différence entre les résultats de l'analyse de l'eau brute et les 2 fractions séparément ne sont pas significatifs.

4.3 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS APRES DOPAGE

Les données sont calculées en comparant la valeur obtenue après dopage par rapport à la matrice non dopée agrémentée de la valeur de dopage théorique

4.3.1 ETUDE DE L'INFLUENCE DES MES SUR L'ANALYSE DES PERFLUORES DANS L'EAU BRUTE

Les résultats obtenus en variant le taux de MES sont exposés dans le tableau ci-dessous

MES	/	34 mg/L	298 mg/l
PFOA	98 ± 3 %	96 ± 21 %	93 ± 12 %

PFOS	101 ± 20 %	106 ± 12 %	105 ± 13 %
------	------------	------------	------------

Tableau 2.7 Rendement d'extraction des perfluorés en fonction du taux de MES

Malgré les forts effets de matrice observés sur les EI, les rendements d'extraction de l'ordre de 100 % sont déterminés pour le PFOA et le PFOS dans toutes les matrices.

4.3.2 ANALYSES SEPARÉES DES FRACTIONS PARTICULAIRE ET DISSOUE

4.3.2.1 ETUDE DE L'INFLUENCE DES MES SUR L'ANALYSE DES PERFLUORES DANS LA FRACTION DISSOUE

Les résultats obtenus pour les fractions dissoutes avec différents taux de MES sont exposés dans le tableau ci-dessous.

MES	34 mg/L	298 mg/l
PFOA	94 ± 8 %	83 ± 5 %
PFOS	76 ± 15 %	52 ± 8 %

Tableau 2.8 Taux de récupération des perfluorés dans les fractions dissoutes

Les taux de récupération dans la fraction dissoute diminuent quand le taux de MES augmente.

4.3.2.2 ETUDE DE L'INFLUENCE DES MES SUR L'ANALYSE DES PERFLUORES DANS LES FRACTIONS PARTICULAIRES

Les résultats obtenus pour les fractions particulières sont exposés dans le tableau ci-dessous.

MES	34 mg/L	298 mg/l
PFOA	15 ± 8 %	28 ± 20 %
PFOS	32 ± 14 %	65 ± 44 %

Tableau 2.9 Taux de récupération des perfluorés dans les fractions particulières

Les écarts-types obtenus sur l'analyse de la fraction particulaire sont plus élevés que ceux obtenus sur la fraction dissoute. Un important bruit de fond a été constaté pour les échantillons de la fraction particulaire.

L'augmentation du taux de MES favorise une présence sur la fraction particulaire. Des taux compris entre 15 et 28 % sont retrouvés sur les fractions particulières pour le PFOA ce qui indique que ce composé est majoritairement présent dans la fraction dissoute. Pour le PFOS, des taux de récupération entre 32 et 65 % sont obtenus pour les matrices testés. Ces résultats sont en corrélation avec les observations des publications [4] et [5].

4.4 BILAN EAU BRUTE, FRACTION PARTICULAIRE ET DISSOUE

Le bilan des différents rendements obtenus pour les eaux brutes, fractions particulaires et dissoutes est présenté ci-dessous.

4.4.1 EAU DE SORTIE DOPEE EN PFOA ET PFOS AVEC 34 MG/L DE MES

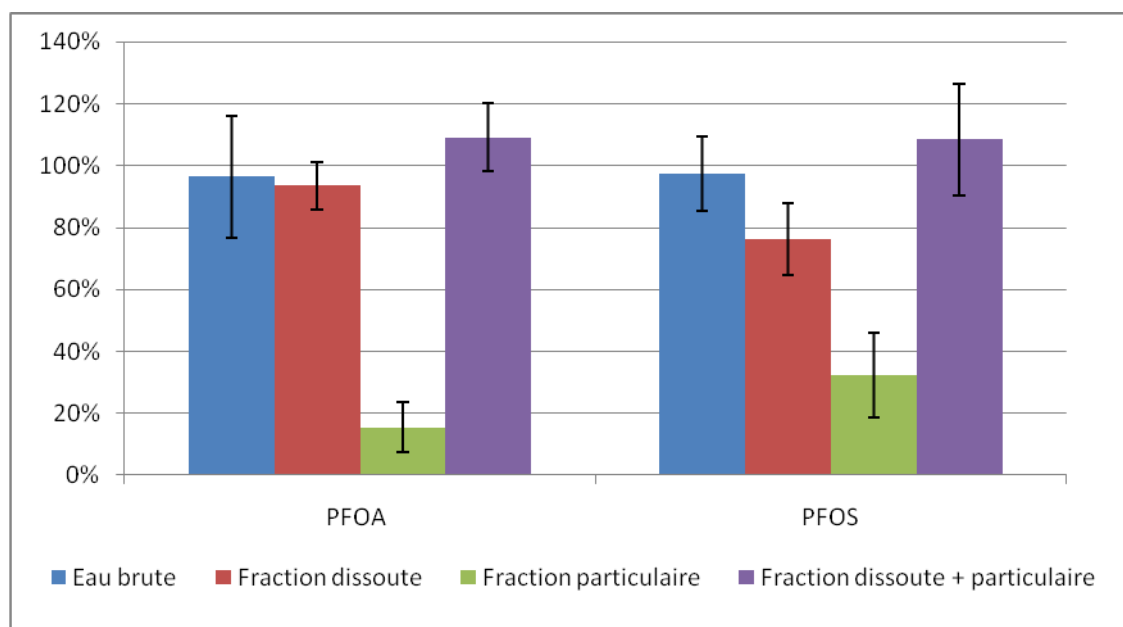


Figure 2.4. Comparaison des résultats obtenus pour l'eau brute, les fractions dissoute, particulaire et dissoute+particulaire pour des eaux à 34 mg/L de MES

Pour tous les composés, des rendements identiques, de l'ordre de 100 %, sont obtenus quand les perfluorés sont analysés en eau brute ou séparément.

4.4.2 EAU DE SORTIE DOPEE EN PFOA ET PFOS AVEC 298 MG/L DE MES

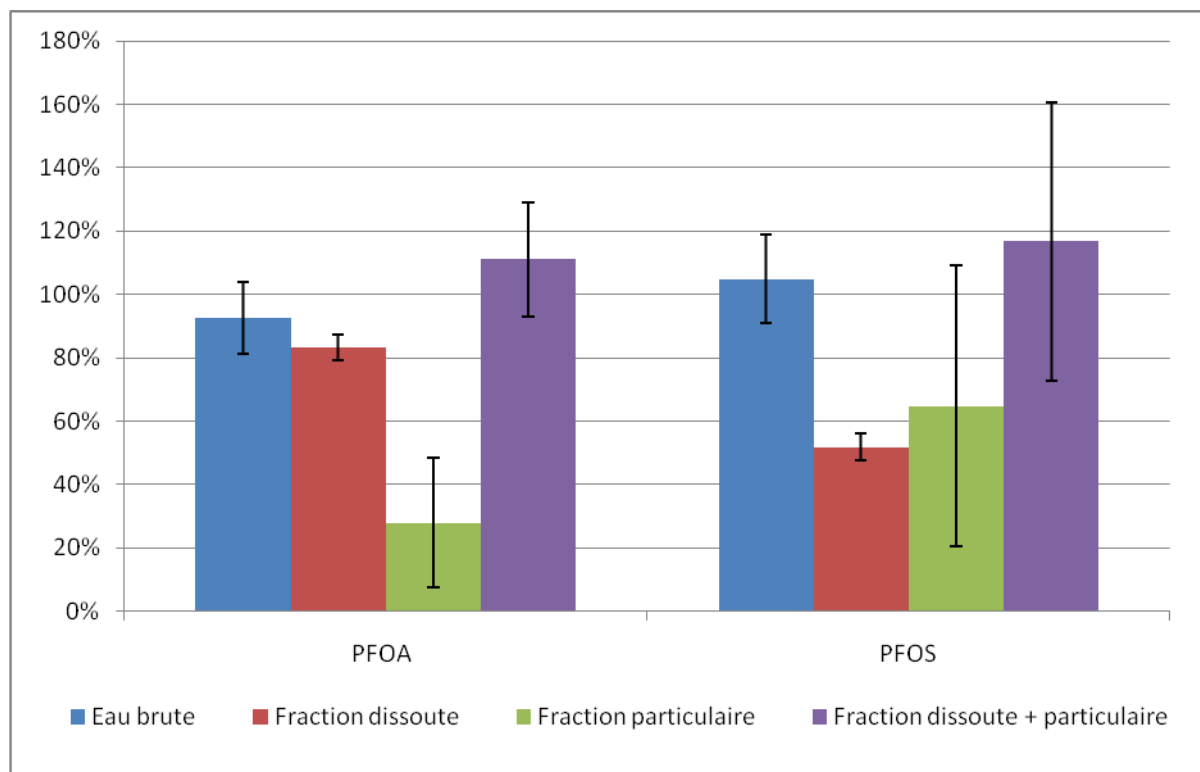


Figure 2.5. Comparaison des résultats obtenus pour l'eau brute, les fractions dissoute, particulaire et dissoute+particulaire pour des eaux à 298 mg/L de MES

Les rendements obtenus pour l'analyse dans l'eau brute sont supérieurs à 90 % pour le PFOA et PFOS. Lorsque les résultats déterminés pour les fractions dissoutes et particulaires sont combinés, les rendements s'établissent autour de 110 % et sont du même ordre que ceux déterminés dans l'eau brute.

5. CONCLUSION

La méthode MA-09 semble adaptée à l'analyse des perfluorés dans des eaux résiduaires brutes pour des échantillons avec un taux de MES de 298 mg/l. Des rendements proches de 100 % ont ainsi été obtenus pour toutes les matrices analysées lorsque les quantifications sont effectuées par étalonnage interne avec des composés marqués. Le recouvrement des étalons marqués est cependant dépendant du taux de MES des échantillons et des valeurs de 25 % ont été constatées à 298 mg/L.

Pour cette étude, et pour les taux de MES testés (34 et 298 mg/L de MES), le dosage séparé des fractions a démontré que le PFOA est principalement retrouvé dans la fraction dissoute (15-28 % sur la fraction particulaire). Le PFOS est plus présent que le PFOA (32-65 %) sur la fraction particulaire. L'augmentation du taux de MES accroît la présence du PFOA et du PFOS sur la fraction particulaire.

La méthode employée pour la mesure sur la fraction particulaire ne permet pas d'éliminer efficacement la matrice car un bruit de fond important est observé lors de l'analyse chromatographique. De ce fait, cela entraîne une hausse des incertitudes et une limite de quantification plus élevée. Nous proposons d'étudier l'apport d'une étape de purification dans la méthode d'analyse des boues (MA-28), afin de déterminer si elle permet de réduire les incertitudes sur les analyses des fractions particulaires.

6. REFERENCES

[1] Rapport d'étude INERIS – Strub M.P., Kinani S., Proposition de position française concernant un protocole analytique pour les composés perfluorés – 2008 . Référence DRC-09-95687-05202B

http://www.onema.fr/IMG/pdf/2009_017.pdf

[2] Norme ISO 25101: 2009 ; Qualité de l'eau - Détermination du sulfonate de perfluorooctane (PFOS) et de l'octanoate perfluoré (PFOA) - Méthode par extraction en phase solide et chromatographie liquide/spectrométrie de masse pour des échantillons non filtrés ; 2009.

[3] Fiche méthode Aquaref MA-09, perfluorés dans les eaux – INERIS

http://www.aquaref.fr/system/files/MA09_PFOA_eau_VF040510.pdf

[4] Ahrens-L., Plassmann M., Xie Z., Ebinghaus R., Front. Environ. Sci. Engin. China, 2009, 3, 152-170

[5] Ahrens L., Taniyasu S., Yeung L.W.Y, Yamashita N., Lam P.K.S., Ebinghaus R., Chemosphere, 2010, 266-272

[6] Project Perforce - De Voogt P. – Perfluorinated compound in the european environnement -FP6-NEST-508967- 2006

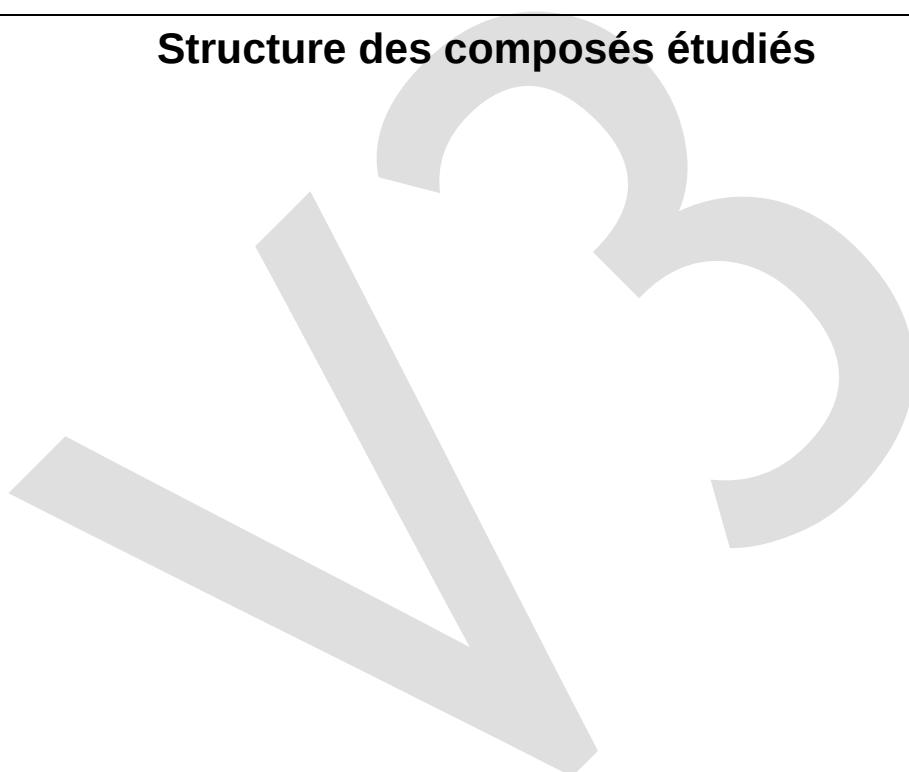
[7] Fiche méthode Aquaref MA-28, famille des PFCs – méthode d'analyse dans les boues – INERIS

http://www.aquaref.fr/system/files/MA28_PFOA_boues_VF040510.pdf

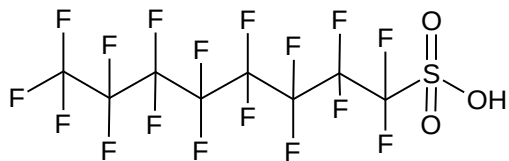
[8] Berger U., Kaiser M.A., Karrman A., Barber J.L., van Leeuwen S.P.J., Anal. Bioanal. Chem (2011), 400, 1625-1635

Annexe 1

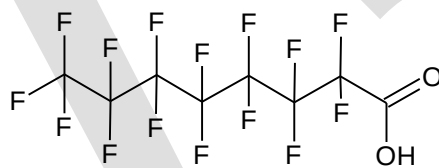
Structure des composés étudiés



Acide perfluoro octanesulfonique (PFOS)



Acide perfluoro octanoïque (PFOA)



Annexe 2

Préparation d'échantillon et gamme étalon



Des solutions mères individuelles de chaque composé cible ont été préparées par dilution de 20 mg de composé (solution de PFOS à 40 % dans l'eau provenant de Flucka®, Acide perfluorooctanoïque provenant d'Acros®), dans 20 mL de méthanol pour obtenir une concentration de 1 mg/mL de PFOA et de PFOS.

Une solution fille contenant les 2 composés cibles est obtenue par ajout de 1 mL de solution mère dans 9 mL de méthanol pour aboutir à une solution avec une concentration de 100 µg/mL dans le méthanol pour le PFOA et le PFOS.

Une deuxième solution fille à 10 µg/mL est préparée par dilution dans du méthanol au 10ème de la première solution fille. Une troisième solution fille à 1 µg/mL est préparée dans du méthanol par dilution au 10ème de la deuxième solution fille.

Des étalons internes, marqués au C¹³, ont été utilisés (voir tableau 2) (solution mère à 50 µg/mL de méthanol provenant de Wellington®). Ils sont préparés en mélange par ajout de 0,5 mL de chaque solution dans 5 mL de méthanol pour obtenir une concentration de 5 µg/mL.

Composés	Abbréviation
Perfluoro-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄]octane sulfonate	¹³ C ₄ -PFOS
Acide perfluoro-n-[1,2,3,4- ¹³ C ₄] octanoïque	¹³ C ₄ -PFOA

Tableau 2 : liste des étalons internes

Une gamme étalon est préparée par ajout de volume adéquat des solutions à 1 µg/mL et 10 µg/mL pour obtenir des concentrations allant de 2 à 200 µg/L. 15 µL de la solution d'étalon interne sont également ajoutés à 1 mL de chaque étalon pour obtenir une concentration d'étalon interne à 75 µg/L.

Préparation des MES

Le protocole de préparation est identique à celui mis en œuvre pour l'étude des OTC.

Une suspension de boue de STEP activée est préparée dans de l'eau de sortie de STEP. La boue activée brute a une teneur en matière sèche de 6,65 %. 150 g de cette boue sont incorporés dans 960 mL d'eau de sortie et mises sous agitation magnétique pour homogénéisation. Afin de contrôler le taux de MES de la solution préparée, un volume connu (5 mL) est prélevé en triplicat puis les prélèvements sont séchés et pesés. Le taux de MES de la solution ainsi obtenue est de 7,36 g/L.

Le prélèvement d'un volume connu de cette solution sert à doper en MES l'eau de sortie de STEP (des tests préalables de ce processus de reconstitution en MES ont prouvé la répétabilité de ce processus).

Pour une partie des essais, l'eau de sortie de STEP est utilisée dans l'état sans aucun ajout.

Pour les essais à 34 et 298 mg/L de MES, respectivement 4 mL et 40 mL de solution de boues à 7,36 g/L sont prélevés et ajoutés dans chaque flacon. Puis chaque flacon est rempli jusqu'à 1 L par de l'eau de sortie de STEP.

Préparation des solutions échantillons

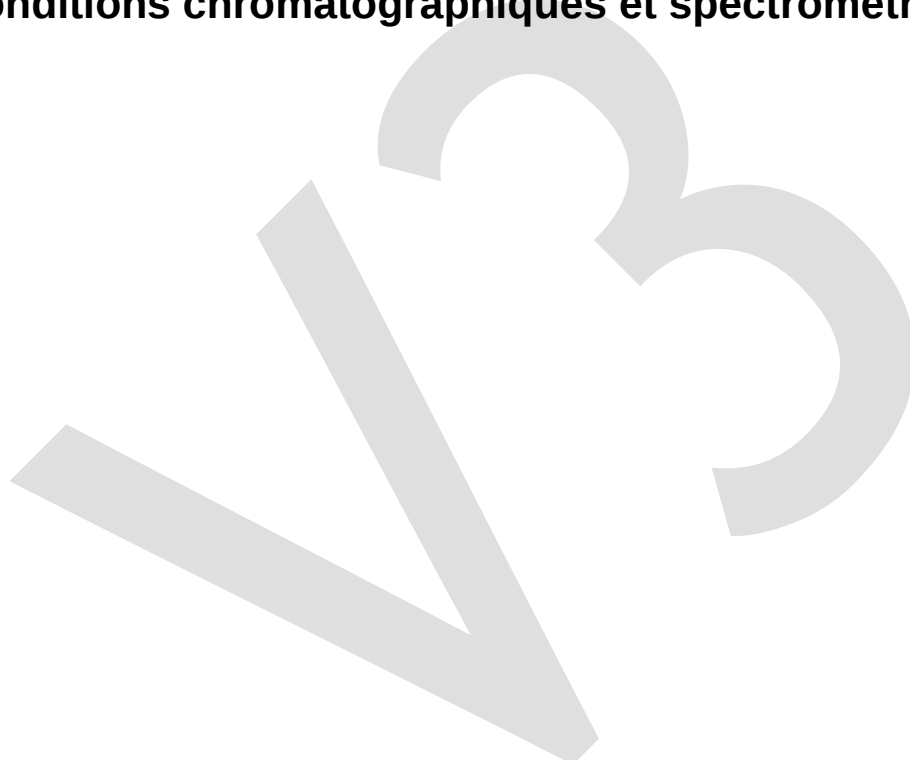
Pour chacune des 3 matrices étudiées, 6 échantillons non dopés » (sans ajout de perfluorés) et 6 échantillons dopés » (avec ajout de 46 ng de PFOA et 59 ng de PFOS) sont préparés pour 1 L de prise d'essai.

Tous les échantillons sont mis en maturation pendant 48h, sous agitation magnétique pour favoriser l'équilibre entre fraction dissoute et fraction particulaire.

La gamme extraite est préparée par dopage de l'eau d'Evian® avec 100 µL des diverses solutions de gamme étalons pour obtenir une gamme finale de 2 à 200 µg/L. Ces préparations sont traitées et extraites comme des échantillons.

Annexe 3

Conditions chromatographiques et spectrométriques



● **Conditions chromatographiques :**

La colonne utilisée est une X-Bridge C18 (Waters®, longueur : 50 mm, de diamètre interne : 2,1 mm et d'épaisseur de phase stationnaire : 2,5 µm).

Température du four : 50°C

Débit de phase mobile : 0,3 mL/min

Phase mobile : mélange binaire, H₂O (solvant A) et MeOH (solvant B) contenant chacun 20 mM d'acétate d'ammonium.

Méthode isocratique : 40/60 (A/B)

Temps d'analyse (minutes) : 3 min

Volume d'injection : 5 µL.

● **Conditions spectrométriques :**

1. Mode d'ionisation : ESI(-),
2. Tension du capillaire : 3 kV,
3. Température de la source : 150° C,
4. Température du gaz de désolvatation (N₂) : 400° C,
5. Débit en gaz de désolvatation (N₂) : 800 L/h,
6. Débit en gaz rideau (N₂) : 50 L/h,
7. Mode d'acquisition : MRM (Multiple Reaction Monitoring),
8. Débit en gaz de collision (Argon) : 0,17 mL/min.

Composés	Ions précurseurs (m/z)	Transitions	D.t. ^c (s)	T.C. ^d (V)	E.C. ^e (eV)
PFOA	412,9	412,9 – 368,9 ^a	0,10	20	11
		368,9 – 169,0 ^b	0,10	35	16
¹³ C ₄ -PFOA	416,9	416,9 – 371,9 ^a	0,10	10	10
		371,9 – 172,0 ^b	0,10	36	15
PFOS	498,9	498,9 – 98,9 ^a	0,10	60	45
		498,9 – 79,9 ^b	0,10	60	47
¹³ C ₄ -PFOS	502,9	502,9 – 98,9 ^a	0,10	60	37
		502,9 – 79,9 ^b	0,10	60	36

^a Transition de quantification,

^b Transition de confirmation,

^c Dwell time,

^d Tension de cône,

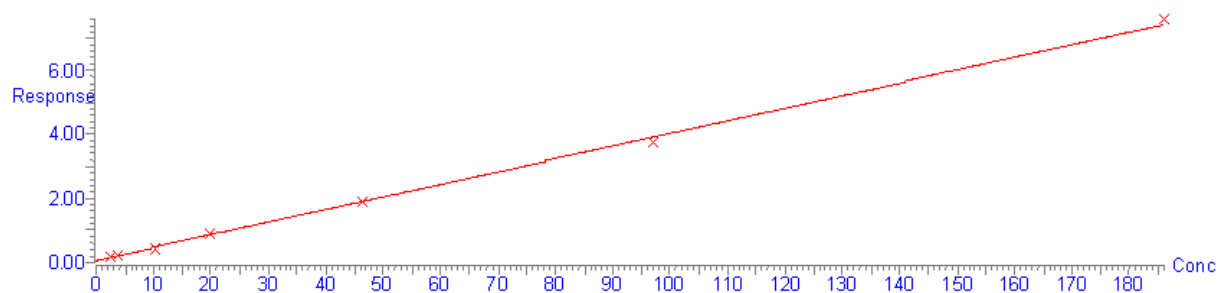
^e Energie de collision.

Annexe 4

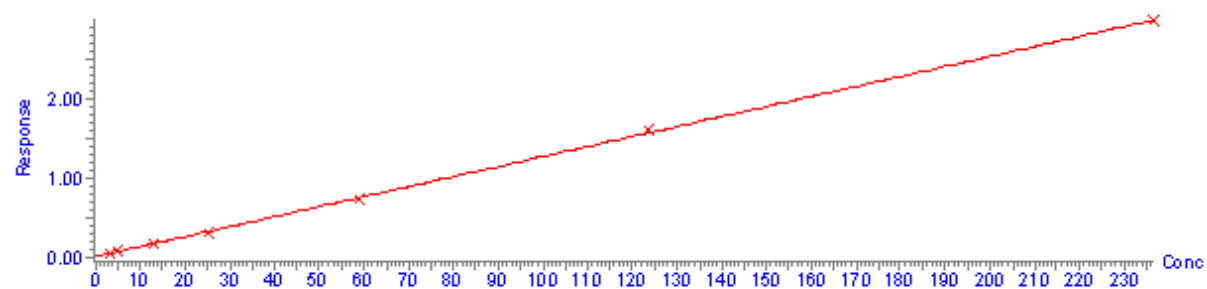
Exemples de courbes d'étalonnage



PFOA

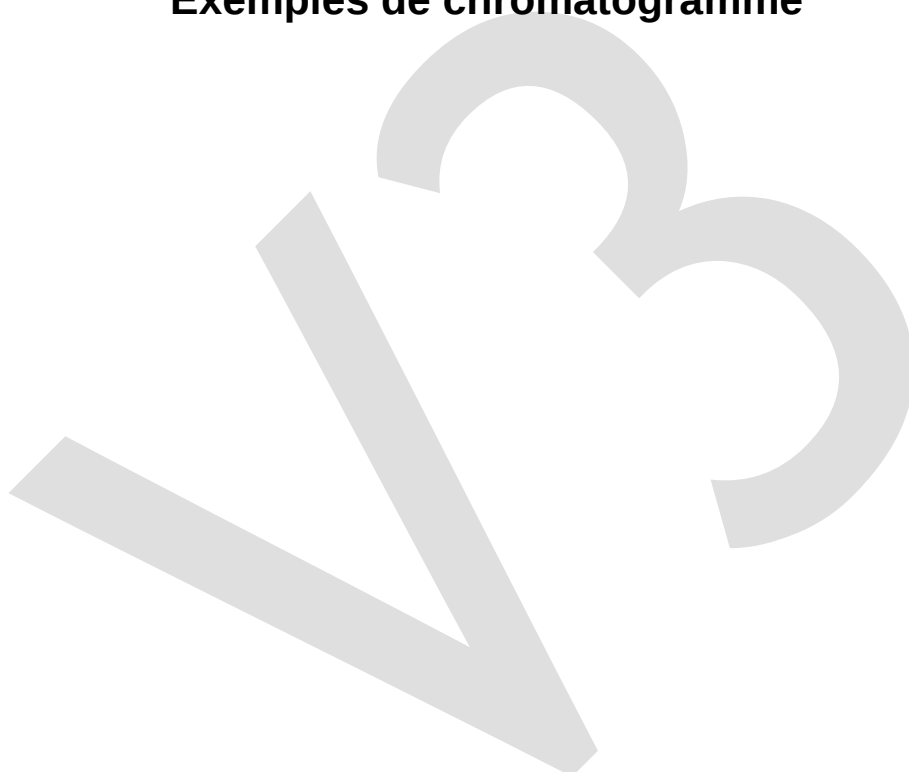


PFOS

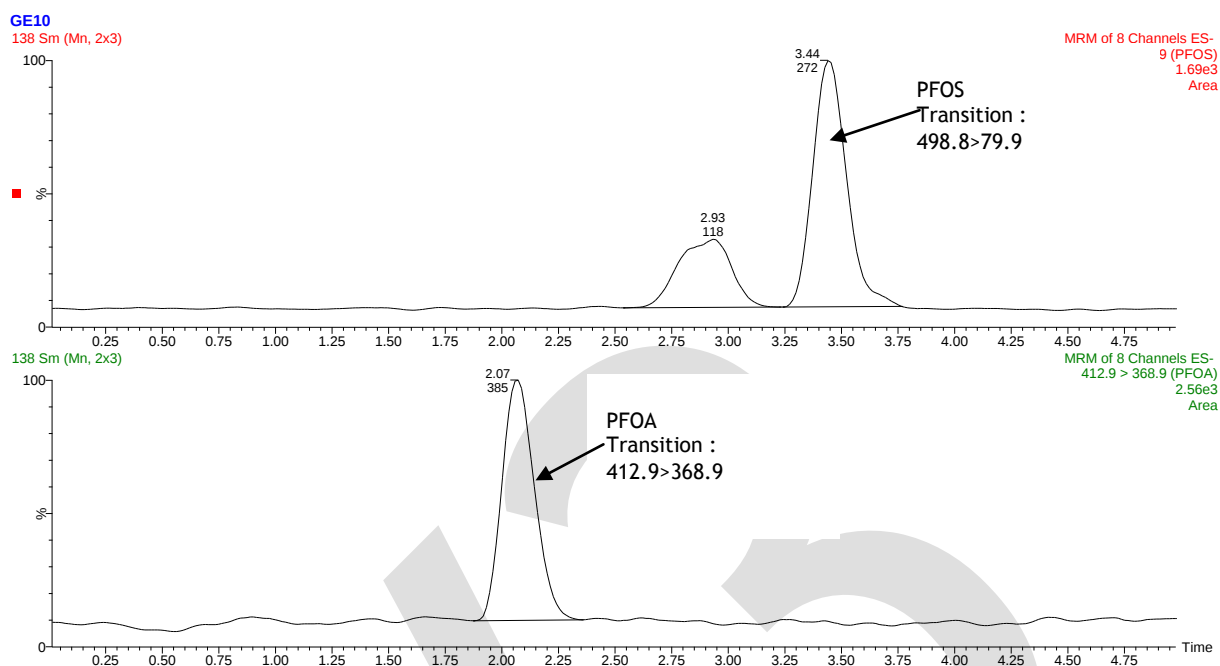


Annexe 5

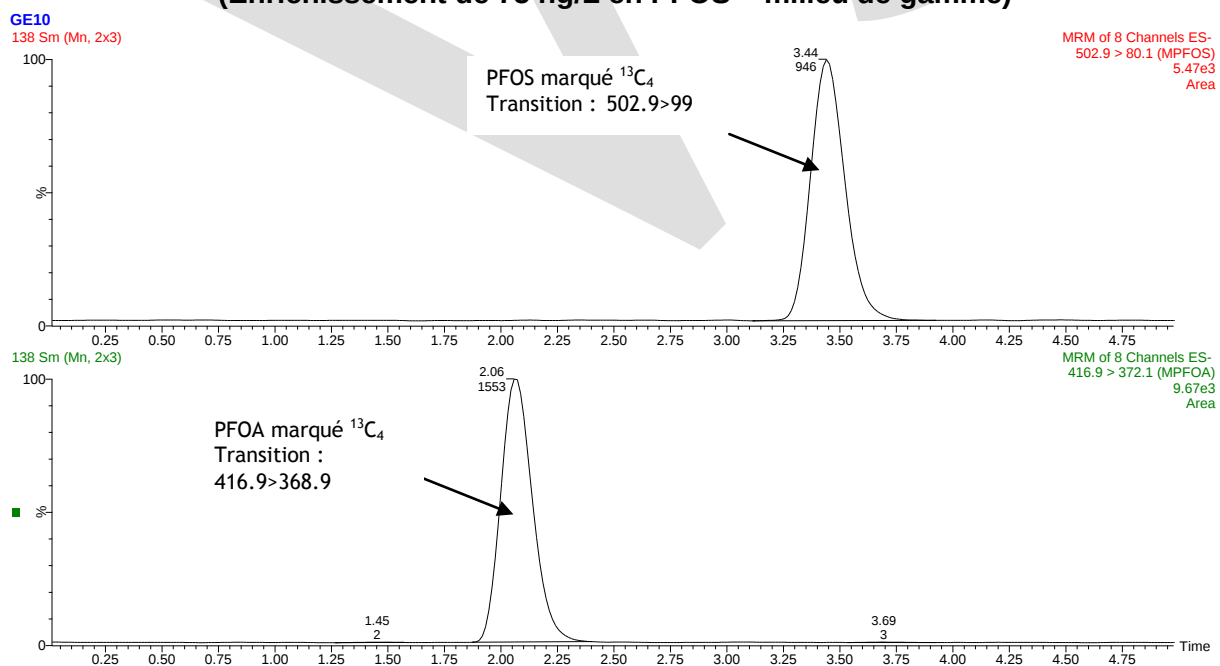
Exemples de chromatogramme



Chromatogramme obtenu par l'analyse d'un point de la gamme extraite Point de gamme à 10 ng/L d'eau d'Evian



Etalons traceurs marqués $^{13}\text{C}_4$ (Enrichissement de 75 ng/L en PFOS = milieu de gamme)



PARTIE 3. INFLUENCE DES MATIERES EN SUSPENSION SUR LE DOSAGE DES CHLOROALCANES A CHAINES COURTES (SCCP) DANS LES EAUX DE REJET

1. GLOSSAIRE

ECNI	: Capture d'électron en ionisation négative (Electron Capture Negative Ionisation),
GC/MS	: Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse,
GPC	: Chromatographie par gel de perméation,
LD	: Limite de détection,
LQ	: Limite de quantification,
MES	: Matières en suspension,
nd	: non déterminé,
PCB	: Polychlorobiphényles,
SCCP	: Polychloroalcanes à chaîne courte (Short Chain Chlorinated Paraffin),
SPE	: Extraction en phase solide,
v/v	: volume/volume.

2. CONTEXTE ET OBJECTIF

Les chloroalcanes, ou paraffines chlorées, sont des mélanges de n-alcanes polychlorés, produits par la réaction du chlore avec certaines fractions de paraffines issues de la distillation du pétrole. La longueur de la chaîne carbonée des produits commerciaux est généralement comprise entre C_{10} et C_{30} . Ils se présentent sous une formule générale $C_xH_{(2x+2)-y}Cl_y$. Le contenu en chlore est généralement compris entre 40 et 70 % en masse. On distingue les chloroalcanes à chaîne courte (C_{10} - C_{13}), qui sont traités ici, ceux à chaîne moyenne (C_{14} - C_{17}), à chaîne longue (C_{18} - C_{20}) et les cires au delà de C_{24} . Les chloroalcanes C_{10} - C_{13} sont plus couramment appelés paraffines chlorées à chaîne courte (Short Chain Chlorinated Paraffin: SCCP). Le numéro CAS le plus utilisé pour les désigner est le 85535-84-8.

En faisant varier la longueur de la chaîne carbonée et le pourcentage de chlore, les SCCP offrent une gamme de propriétés très différentes et sont ainsi employés dans de nombreuses applications industrielles. Ils sont le plus couramment utilisés comme fluides d'usinage de métaux (fluides de refroidissement et lubrification), retardateurs de flamme, imperméabilisants de textiles ou incorporés dans des peintures, mastics et adhésifs et se retrouvent, de ce fait, largement répandus dans l'environnement.

Les chloroalcanes à chaîne courte (C_{10} à C_{13}) sont considérés comme particulièrement nocifs. Ils sont classés comme très toxiques pour les organismes aquatiques et cancérigènes. Ils font partie de la liste des substances dangereuses prioritaires selon la directive cadre eau et leurs rejets doivent être ainsi supprimés [1]. La directive 98/98/CE les classe dans les substances dangereuses pour l'environnement, nocives et cancérigènes catégorie 3 [2].

Beaucoup d'études relatives aux SCCP ont été consacrées à développer des méthodes de quantification dans les matrices solides (sols, sédiments) où ils sont principalement retrouvés [3-5]. Concernant la répartition des SCCP dans les différentes fractions des eaux, des travaux mentionnent que les SCCP sont peu présents ou absents dans la fraction dissoute et retrouvés majoritairement dans les MES [6,7].

La présente étude fait suite au processus d'élaboration de la norme ISO 12010 concernant la mesure des SCCP dans les eaux [8]. Cette norme est applicable aux eaux de surface,

souterraine, potable ainsi qu'aux eaux de rejet. La norme est établie pour traiter les eaux totales. Cependant, pour des taux de MES supérieurs à 200 mg/L, il est préconisé une filtration des MES et une extraction séparée, les extraits étant réunis avant analyse afin d'obtenir une valeur globale de SCCP contenus dans l'échantillon. Cette étude est ainsi consacrée à l'applicabilité de ce protocole aux eaux de rejet et à son évaluation sur une gamme allant d'une eau avec un taux faible de MES (~3 mg/L) à un taux de 300 mg/L.

Elle vise à analyser les eaux brutes sans extraire séparément les SCCP pour tous les échantillons puis à appliquer sur les mêmes préparations l'extraction séparée. L'étude permet de mesurer notamment la récupération des analytes étudiés lors de l'extraction séparée de la fraction particulaire. Les difficultés potentielles sont évoquées, en particulier si les concentrations de SCCP mesurées avec cette méthode sont influencées par différentes concentrations de MES (jusqu'à 300 mg/L) dans une eau de rejet. La répartition des composés cibles entre les fractions dissoutes et particulaires est également étudiée.

3. MATERIELS ET METHODES

3.1 COMPOSE CIBLE

Une solution représentative de SCCP, le Chlorowax® 500C (mélange technique de SCCP à 59 % Cl) a été utilisée (solution à 100 µg/mL dans le toluène; Accustandard®).

Un étalon interne, préconisé par la norme ISO 12010, le 1,1,1,3,10,11 Hexachloroundécane (CHIRON®) à 1,0 mg/mL dans l'isooctane a été utilisé.

L'étalon d'injection employé était le trans-chlordane ¹³C₁₀ (CIL®) à 100 µg/mL dans le nonane.

3.2 PREPARATION DES ECHANTILLONS ET ETALONNAGE

Les échantillons considérés sont ceux décrits dans la démarche générale en introduction de ce document.

La préparation des échantillons est décrite en annexe 1.

Pour rappel, pour chacune des 3 matrices étudiées, 6 échantillons « non dopés » (sans ajout de SCCP) et 6 échantillons « dopés » (avec dopage de 0,8 µg/L de Chlorowax® 500C) sont préparés pour 1 L de prise d'essai chacun.

Un mélange de référence, le Chlorowax® 500C (mélange technique de SCCP à 59 % de chlore) a été choisi comme représentatif des mélanges de SCCP (ce mélange avait notamment été utilisé lors d'études précédentes sur les SCCP [9-10]).

Pour les SCCP, la norme ISO 12010 préconise le suivi de plusieurs ions représentatifs des différents isomères. Ainsi, les ions 327, 375, 409 et 423 ont été enregistrés.

Une gamme d'étalonnage a été effectuée avec des concentrations allant de 0,1 µg/L à 1 µg/L de Chlorowax® 500C dans l'hexane. Les aires obtenues sont divisées par celles déterminées pour l'étalon interne (concentration : 0,1 µg/L). Dans la gamme étudiée, une droite d'étalonnage linéaire a été obtenue (annexe 3).

Les rendements d'extraction ont été calculés par rapport à l'étalonnage en solvant.

La limite de quantification (LQ) a été établie à 0,1 ng/L. Un signal non détecté (nd) signifie que le signal est inférieur à la LQ/3.

3.3 PROTOCOLE ANALYTIQUE

3 séries d'extraction, une pour l'eau brute, une pour la fraction dissoute et une pour la fraction particulaire ont été effectuées avec les 3 matrices testées (eau de sortie sans ajout de MES, ajout de 34 et 305 mg/L en MES).

L'analyse des échantillons dans les différentes fractions est décrite ci-dessous.

Les études effectuées ici se sont concentrées sur un seul mélange représentatif des SCCP présentant un pourcentage en chlore fixe.

La détermination des SCCP dans des échantillons inconnus, selon la norme ISO 12010 [8] recommande un étalonnage avec un modèle combinant 2 différents ions et une régression linéaire multiple. Ce modèle est ainsi capable de refléter et de quantifier des échantillons comportant des taux de chlore différents. Cette approche a également été testée par l'INERIS et est décrite dans un rapport associé à la qualité de l'eau [9].

Les ions 327 et 423 sont utilisés pour la quantification et les combinaisons entre les ions 375 et 423 d'une part et 327 et 409 d'autre part sont utilisés pour vérification.

Pour cette étude, les SCCP à déterminer sont connus car ajoutés aux échantillons. Ainsi, un étalonnage effectué avec le mélange étudié a été préféré à l'étalonnage multivarié qui n'est pas nécessaire dans ce cas.

De ce fait, un étalonnage pour les 4 ions considérés par la norme, les ions 327, 375, 423 et 409 a été mis en place ce qui a permis de comparer les concentrations calculées avec chacun des ions pour les échantillons dopés.

3.3.1 ANALYSE DES EAUX BRUTES

Le protocole analytique a suivi les prescriptions de la norme ISO 12010 [8]. Cependant, cette norme préconise une filtration des échantillons pour des taux de MES supérieurs à 200 mg/L. Dans le cadre de cette étude, tous les échantillons bruts, y compris celui à 305 mg/L, ont d'abord été analysés sans filtration, l'autre partie de cette étude étant spécialement consacrée à la filtration des échantillons et la mesure séparée des fractions dissoute et particulaire.

A 1L d'échantillon sont ajoutés 10 mL d'hexane, le tout est agité mécaniquement pendant 2 heures. La phase organique est alors collectée, puis évaporée sous azote jusqu'à un volume final de 1 mL.

L'extrait est purifié à travers une colonne chromatographique de 10 mm de diamètre contenant, de bas en haut, 2,5 g de cuivre activé, 3 g de Florisi® et 1 g de sulfate de sodium anhydre. Après passage de l'extrait dans la colonne, 5 x 2 mL d'un mélange hexane/propanone (98:2) sont passés dans la colonne puis 2 mL d'hexane/propanone (85/15). Ces 2 fractions, contenant sélectivement les interférents apolaires, ne sont pas conservées. Une troisième fraction de 2 mL d'un mélange hexane/propanone (85/15) est également passée dans la colonne mais non conservée. Enfin, 2 x 2 mL d'hexane/propanone (50/50) vont éluer les SCCP et sont conservés. L'extrait est alors concentré sous jet d'azote jusqu'à un volume de 200 µL pour injection par GC/MS.

3.3.2 ANALYSE DE LA FRACTION DISSOUE

Les échantillons sont filtrés au moyen d'un dispositif de filtration sous pression. L'étalon interne est ajouté à la micro seringue au filtrat pour obtenir une concentration de 0,1 µg/L. Le filtrat est ensuite extrait comme décrit dans le paragraphe précédent (3.3.1).

Le filtre utilisé est en fibre de verre sans liant, de diamètre 142 mm et présente une porosité de 0,7 µm (PALL Life Sciences® type A/E).

3.3.3 ANALYSE DE LA FRACTION PARTICULAIRE

Le filtre contenant les matières en suspension est extrait selon les prescriptions de la norme ISO 12010 pour les échantillons comprenant plus de 200 mg/L de MES (paragraphe 8.2 de la norme).

Ainsi, après filtration sous vide, le vide est cassé et 10 mL de méthanol sont versés sur le filtre. Le filtre est ainsi immergé pendant 5 minutes puis le vide est rétabli et le méthanol collecté.

Le vide est cassé de nouveau puis 10 mL d'hexane est versé sur le filtre, avec 5 min de contact puis le vide est rétabli, l'hexane collecté est réuni avec le méthanol ayant servi à l'élution précédente.

La phase de purification et de concentration d'extrait, identique à celle effectuée pour l'analyse de l'eau brute, est alors mise en œuvre avant l'analyse par GC/MS.

3.3.4 INSTRUMENTATION CHROMATOGRAPHIQUE

Toutes les analyses ont été effectuées en utilisant un chromatographe en phase gazeuse Shimadzu® GC-2010 équipé d'un spectromètre de masse MS-QP2010Plus (simple quadropole).

L'injection a été effectuée en split/splitless.

Les analyses ont été effectuées en mode ionisation chimique par capture d'électron (ECNI) avec du méthane en gaz réactant.

Les conditions chromatographiques détaillées sont décrites en annexe 2.

4. RESULTATS

4.1 COMPOSE CIBLE

4.1.1 TAUX DE RECUPERATION DES ETALONS INTERNES DANS LES EAUX DE REJET

Les étalons internes sont constitués de composés non présents naturellement dans les matrices étudiées. Ainsi, l'étude des recouvrements des étalons internes (EI) permet d'indiquer l'efficacité d'un processus analytique, notamment des rendements d'extraction.

Pour les différentes expériences effectuées, les réponses de l'étalon interne utilisé dans cette étude (1,1,1,3,10,11 Hexachloroundécane) ont été étudiées (concentration : 0,1 µg/L).

Les résultats obtenus pour ce composé dans les échantillons ont été normalisés par rapport à la moyenne des réponses obtenues pour ce composé en gamme solvant.

4.1.2 ANALYSE DES EAUX BRUTES

Les résultats sont exposés en figure 3.1. Pour l'eau de sortie brute et celle à 34 mg/L en MES, des taux de récupération de l'ordre de 80 % sont obtenus. Pour les échantillons ayant une concentration de MES = 305 mg/L, une valeur de 130 % est obtenue. Les écarts types (n=3) s'établissent à respectivement à 53 % et 41 % pour l'eau brute et celle dopée à 30 mg/L et à 85 % pour l'eau brute à 305 mg/L.

La valeur élevée obtenue pour l'eau brute à 305 mg/L et pour les écarts types peuvent être attribuées aux difficultés d'intégration du pic chromatographique de ce composé (voir chromatogramme annexe 4).

En effet, ce composé utilisé comme étalon interne, préconisé par la norme ISO 12010, présente un temps de rétention identique au mélange de SCCP étudié. L'ion 362 est suivi

pour cette substance, cependant, le Chlorowax® 500C produit une réponse pour cet ion et interfère pour la quantification rendant plus difficile l'intégration du signal. Cela augmente ainsi sensiblement l'incertitude de mesure (voir chromatogramme en annexe 4).

Dans des expériences précédentes [5], le 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlorodécane avait été utilisé. L'élution de ce composé se produisant avant le massif des SCCP, l'intégration est plus aisée. Ce composé est par conséquent recommandé en temps qu'étalon interne par rapport au 1,1,1,3,10,11 Hexachloroundécane.

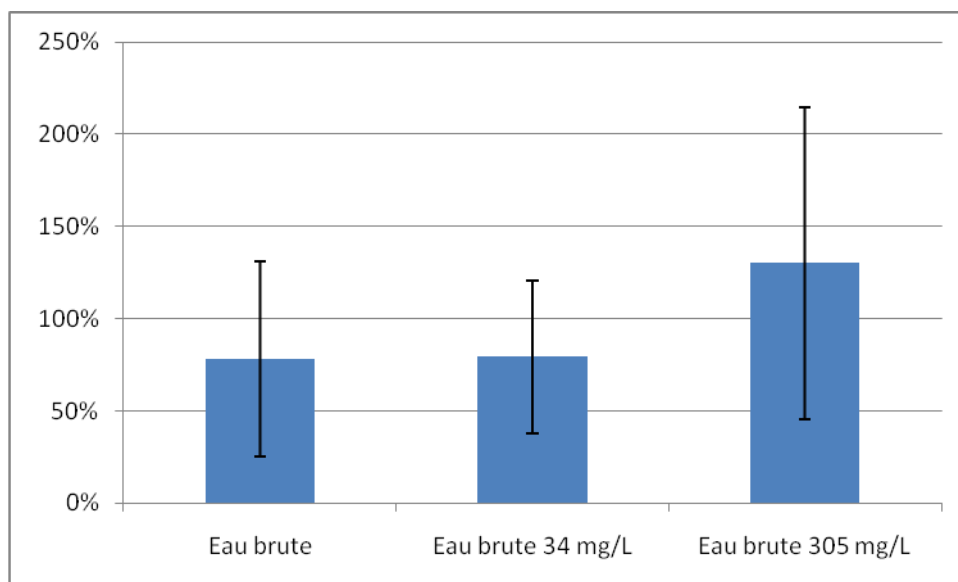


Figure 3.1 Réponse normalisée des réponses obtenues pour les étalons internes dans les analyses d'eaux brutes

4.1.3 FRACTIONS DISSOUTES ET PARTICULAIRES

4.1.3.1 FRACTION DISSOUTE

La figure 3.2 expose la comparaison des réponses normalisées obtenues pour les étalons internes pour la fraction dissoute.

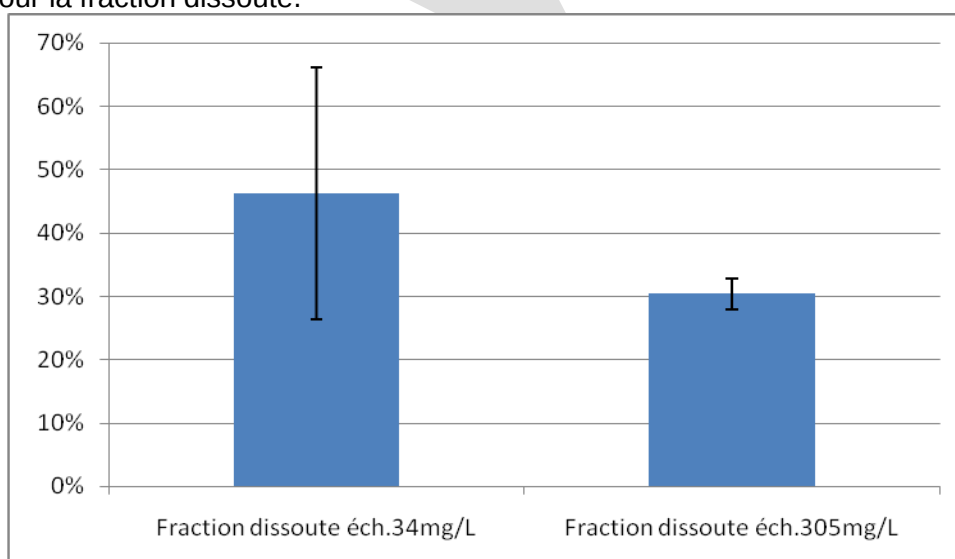


Figure 3.2 Réponse normalisée des réponses obtenues pour les étalons internes dans les analyses de la fraction dissoute

Des recouvrements de 45 % pour l'eau brute dopée à 34 mg/L et 30 % pour l'eau brute à 305 mg/L sont obtenus. Le recouvrement des étalons internes dans la fraction dissoute est ainsi beaucoup plus faible par rapport aux valeurs obtenues pour l'eau brute.

4.1.3.2 FRACTION PARTICULAIRE

La figure 3.3 expose la comparaison des réponses normalisées obtenues pour les étalons internes dans la fraction particulaire.

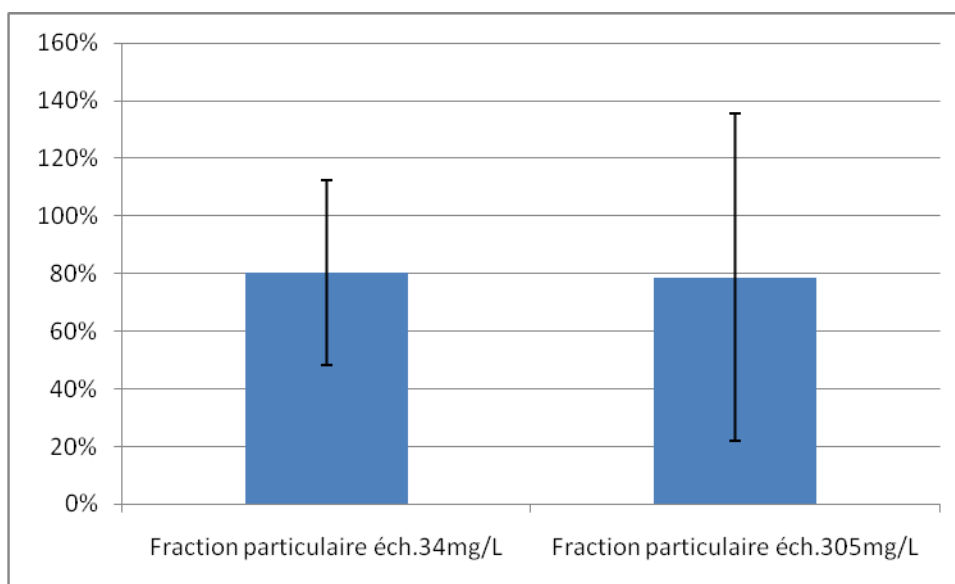


Figure 3.3. Réponse normalisée des réponses obtenues pour étalons internes lors des analyses de la fraction particulaire

Des taux de récupération des étalons internes de l'ordre de 80 % sont observés pour toutes les matrices testées avec des écarts types de 40 pour l'eau brute à 34 mg/L et 72 % respectivement pour celle à 305 mg/L. Les écarts types élevés peuvent être associés en partie à la difficulté de l'intégration comme indiqué pour les résultats constatés dans l'analyse des eaux brutes.

4.2 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS AVANT DOPAGE

4.2.1 ANALYSE DES EAUX BRUTES

La matrice utilisée a été analysée afin de déterminer le taux de présence de la substance cible (tableau 3.1). Les concentrations exprimées ont été calculées pour les 4 réponses spectrométriques obtenues pour les ions considérés.

MES	3,7 mg/L	34 mg/L	305 mg/L
Ion 327	nd	nd	0,16 ± 0,08
Ion 423	1,05 ± 0,33	3,03 ± 1,76	4,52 ± 1,58
Ion 375	nd	nd	0,37 ± 0,10
Ion 409	nd	nd	0,58 ± 0,17

Tableau 3.1 Etude des matrices avant dopage sur les différents échantillons d'eaux brutes (résultats exprimés en µg/L)

Les résultats déterminés pour l'ion 423 diffèrent de ceux constatés pour les autres ions. Alors que pour ces ions, aucune présence n'est enregistrée pour les analyses des eaux brutes avec 3,7 et 34 mg/L de MES, des concentrations de 1,05 et 3,03 µg/L sont respectivement déterminées pour ces échantillons avec l'ion 423. Ce résultat suggère la présence de substances interférentes (PCB ?) pour la mesure de cet ion.

Pour l'analyse de l'eau brute avec 305 mg/L de MES, la présence de SCCP est constatée avec une réponse obtenue pour tous les ions suivis.

Pour l'ion 423, la concentration obtenue est largement supérieure à celle constatée pour les autres ions ce qui indique la présence probable d'un interférent présentant une réponse importante. Dans la suite de cette étude, nous ne présentons pas les résultats basés sur l'ion 423, que nous jugeons non-fiables.

La disparité entre les autres concentrations mesurées pour les autres ions peut être attribuée au mode d'étalonnage utilisé dans cette étude. L'échantillon ne comprend probablement pas la même composition que le mélange utilisé pour l'étalonnage dans cette étude (Chlorowax® 500C), donc la mesure est en rapport des ions suivis et non pour une mesure absolue de la concentration en SCCP (ou Chlorowax® 500C dans ce cas) pour chaque ion.

Pour le cas de la mesure des dopages, cela ne devrait pas produire d'effet sur la valeur mesurée car l'influence relative des composés présents dans les matrices (non dopés) est prise en compte quelle que soit sa réponse.

4.2.2 ANALYSES DES FRACTIONS DISSOUTES ET PARTICULAIRES

Les fractions dissoutes et particulières ont été analysées pour les échantillons avec 34 et 305 mg de MES. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux obtenus pour l'analyse de l'eau brute.

4.2.2.1 EAU DE SORTIE AVEC 34 MG/L DE MES

	eau brute	Fraction dissoute	Fraction particulaire
Ion 327	nd	nd	0,65 ± 0,35 ng/L
Ion 375	nd	nd	0,14 ± 0,03 ng/L
Ion 409	nd	nd	0,12 ± 0,05 ng/L

Tableau 3.2 Concentration de SCCP (calculé avec différent ions) dans l'analyse des eaux brutes, de la fraction dissoute et particulaire des matrices avant dopage avec 34 mg/L de MES

Les SCCP semblent être exclusivement présents dans la fraction particulaire. Cependant aucune valeur n'est obtenue dans l'analyse de l'eau brute ce qui ne corrèle pas les données obtenues pour la fraction particulaire. La méthode d'analyse des eaux brutes ne permet peut être pas d'extraire efficacement les SCCP adsorbés sur la fraction particulaire.

4.2.2.2 EAU DE SORTIE AVEC 305 MG/L DE MES

	eau brute	Fraction dissoute	Fraction particulaire
Ion 327	0,16 ± 0,08 ng/L	nd	0,61 ± 0,12 ng/L
Ion 375	0,37 ± 0,10 ng/L	nd	0,28 ± 0,10 ng/L
Ion 409	0,58 ± 0,17 ng/L	nd	0,20 ± 0,07 ng/L

Tableau 3.3 Concentration de SCCP (calculé avec différent ions) dans l'analyse des eaux brutes, de la fraction dissoute et particulaire des matrices avant dopage avec 305 mg/L de MES

Les SCCP ne sont pas retrouvés dans la fraction dissoute. Mis à part l'ion 375, les résultats entre l'analyse de l'eau brute et de la fraction particulaire ne sont pas corrélés.

4.3 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS APRES DOPAGE

Dans cette section, les rendements sont calculés en comparant la valeur obtenue après dopage par rapport à la matrice non dopée agrémentée de la valeur de dopage théorique.

Toutes les concentrations ont été calculées avec correction par l'étalon interne.

4.3.1 ETUDE DE L'INFLUENCE DES MES SUR LA MESURE DES SCCP DANS L'ANALYSE DE L'EAU BRUTE

Les résultats obtenus sont exposés dans le tableau ci-dessous (tableau 3.4).

MES	3,7 mg/L	34 mg/L	305 mg/L
Ion 327	81 ± 34 %	47 ± 19 %	73 ± 12 %
Ion 375	80 ± 16 %	49 ± 19 %	62 ± 9 %
Ion 409	89 ± 21 %	73 ± 26 %	74 ± 12 %

**Tableau 3.4 Rendement des SCCP en fonction du taux de MES
(valeur de dopage : 0,8 µg/L)**

Dans l'analyse de l'eau brute (sans ajout de MES), des rendements aux alentours de 80 % sont observés pour tous les ions suivis. Pour l'analyse de l'eau brute à 34 mg/L de MES, ils sont ainsi compris entre 47 et 73 % et entre 62 à 74 % celle à 305 mg/L de MES. Les rendements avec des taux de MES de 34 et 305 mg/L sont inférieurs à ceux obtenus de l'analyse de l'eau brute. Cependant, aucune tendance ne peut être discernée car des rendements supérieurs sont obtenus pour 34 mg/L de MES par rapport à ceux de 305 mg/L de MES.

L'écart type peut être attribué à la difficulté liée à l'intégration de la substance étudiée ainsi que de celle de l'étalon interne.

4.3.2 ETUDE DE LA REPARTITION DES SCCP ENTRE LES FRACTIONS DISSOUTES ET PARTICULAIRES

Cette partie présente les résultats obtenus concernant la répartition des SCCP entre les fractions particulières et dissoutes.

4.3.2.1 ETUDE DE L'INFLUENCE DES MES SUR L'ANALYSE DES SCCP DANS LA FRACTION DISSOUTE

Les résultats obtenus pour la fraction dissoute avec différents taux de MES sont exposés dans le tableau ci-dessous.

MES	34 mg/L	305 mg/L
Ion 327	nd	nd
Ion 375	nd	nd
Ion 409	nd	nd

**Tableau 3.5 Rendement de récupération des SCCP dans les fractions dissoute
(dopage : 0,8 µg/L)**

Les SCCP ne sont pas retrouvés dans les fractions dissoutes des échantillons dopés selon les 3 ions suivis.

4.3.2.2 ETUDE DE L'INFLUENCE DES MES SUR L'ANALYSE DES SCCP DANS LA FRACTION PARTICULAIRE

Les résultats obtenus pour l'analyse des fractions particulières sont exposés dans le tableau ci-dessous.

MES	34 mg/L	305 mg/L
Ion 327	24 ± 16 %	58 ± 16 %
Ion 375	48 ± 12 %	73 ± 30 %
Ion 409	78 ± 20 %	94 ± 35 %

Tableau 3.6 Rendement de récupération des SCCP dans la fraction particulaire (dopage : 0,8 µg/L)

Les SCCP sont retrouvés majoritairement dans la fraction particulaire. Des rendements différents sont observés suivant les différents ions. Des différences de recouvrement ont pu se produire lors de l'extraction entre les différentes substances composant le mélange de Chlorowax® 500C.

4.4 BILAN EAU BRUTE, FRACTION DISSOUTE ET PARTICULAIRE

Le bilan des différents rendements obtenus pour les eaux brutes, fractions particulières et dissoutes est présenté ci-dessous. En raison du peu de résultats obtenus sur les fractions dissoutes, les données obtenues pour les fractions particulières et dissoutes n'ont pas été ajoutées.

4.4.1 EAU DE SORTIE DOPEE EN SCCP AVEC 34 MG/L DE MES

	Eau brute	Fraction dissoute	Fraction particulaire
Ion 327	47 ± 19 %	nd	24 ± 16 %
Ion 375	49 ± 19 %	nd	48 ± 12 %
Ion 409	73 ± 26 %	nd	78 ± 20 %

Tableau 3.7 Comparaison des rendements obtenus pour l'eau brute, les fractions dissoutes et particulières pour des eaux à 30 mg/L de MES

Les SCCP ne sont pas retrouvés dans la fraction dissoute avec 34 mg/L de MES. Ils sont donc exclusivement présents dans la fraction particulaire. Les résultats ainsi obtenus pour l'analyse de l'eau brute et de la fraction particulaire sont comparables pour les différents ions suivis.

4.4.2 EAU DE SORTIE DOPEE EN SCCP AVEC 305 MG/L DE MES

	Eau brute	Fraction dissoute	Fraction particulaire
Ion 327	73 ± 12 %	nd	58 ± 16 %
Ion 375	62 ± 9 %	nd	73 ± 30 %
Ion 409	74 ± 12 %	nd	94 ± 35 %

Tableau 3.8 Comparaison des rendements obtenus pour l'eau brute, les fractions dissoutes et particulières pour des eaux à 305 mg/L de MES

Les mêmes remarques que celles énoncées pour les matrices à 34 mg/L s'appliquent pour ces échantillons.

5. CONCLUSION

Au cours de cette étude, les SCCP testés sont exclusivement retrouvés associés à la fraction particulaire même pour des concentrations de MES faibles, égales à 34 mg/L.

Le recouvrement des SCCP est limité dans une gamme allant de 47 à 73 % pour les analyses d'eau brute et de 24 à 94 % pour l'analyse de la fraction particulaire.

Les résultats indiquent cependant que la méthode d'extraction devrait être optimisée afin d'améliorer les rendements.

Certaines différences ont été constatées entre les concentrations mesurées pour les différents ions. Cela peut être attribué aux nombreuses difficultés associées à l'analyse des SCCP. Ce sont des mélanges d'isomères et l'intégration chromatographique de ce type de profil est particulièrement difficile car le signal se présente sous forme de massif. De ce fait, l'intégration par rapport au bruit de fond peut s'avérer problématique. De plus, la présence d'interférences dans les massifs chromatographiques des substances considérées peut être difficile à déterminer et à évaluer. Comme plusieurs ions sont considérés, certaines interférences peuvent influencer sur 1 seul ion, comme constaté pour l'ion 423 lors de cette étude. Dans le cadre de la norme ISO 12012 et de l'étalonnage multivarié qui prévoit prioritairement l'utilisation des ions 327 et 423, ce type d'interférences pourrait entraîner une variabilité plus importante sur les résultats obtenus.

La purification pour cette analyse est donc indispensable. Comme indiqué dans la cadre du développement de méthode dans les sédiments [5], des interférences peuvent provenir notamment des PCB, ces composés ayant des caractéristiques très proches des SCCP. La purification peut s'effectuer sur colonne chromatographique mais les limites d'élution étant très proches notamment pour les PCB, une bonne maîtrise de la fabrication des colonnes et de l'élution est cruciale. Une séparation par chromatographie préparative peut être une alternative intéressante, qui n'est toutefois pas dépourvue d'implications économiques car elle nécessite un appareillage supplémentaire rarement disponible dans les laboratoires prestataires hors agro-alimentaire.

Le choix de l'étalon interne devrait être l'objet d'un soin tout particulier. Pour cette étude, comme préconisé par la norme, nous avons utilisé le 1,1,1,3,10,11 hexachloroundécane ; cependant, ce composé élué avec un temps de rétention identique aux SCCP et est de ce fait particulièrement difficile à intégrer correctement. Lors d'une étude précédente [10], nous avons utilisé le 1,2,5,5,6,9,10-Heptachlorodécane qui élué avant le massif des SCCP et est donc plus aisément intégrable. Nous préconisons ainsi l'usage de ce composé ou le trans-chlordane en tant qu'étalon interne.

Globalement, pour pallier les difficultés rencontrées pour la quantification et la détection d'interférences, une analyse avec un mode chromatographique différent, de type GCxGC, pourrait apporter une voie alternative [11]. La GCxGC permet une meilleure séparation chromatographique. Ainsi, les SCCP ne se présentent plus sous forme de massif : les différents isomères peuvent être séparés individuellement. Les composés ou les différents mélanges de SCCP peuvent être ainsi différenciés. De plus, il est ainsi plus aisé de détecter la présence d'interférences. Le coût de l'instrumentation et sa mise en œuvre sont des obstacles, car plus élevé qu'un GC « classique » et l'interprétation des données plus complexe.

6. REFERENCES

- [1] Directive-cadre sur l'eau (2000/60/CE) du 23 octobre 2000
- [2] Rapport INERIS, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France, Chloroalcanes C₁₀-C₁₃, Brignon J-M, 2005
- [3] Tomy G.T., Stern G.A., Anal. Chem., 1999, 71, 4860-4865
- [4] Tomy, G.T., Stern G.A., Muir D.C.G., Fisk A.T., Cymbalisty C.D., Westmore J.B., Anal. Chem., 1997, 69, 2762-2771
- [5] Geiß S., Einax J.W., Scott S.P., Clean, 2010 38, 57-76
- [6] Coelhan M., Clean, 2010, 38, 452-456
- [7] Moore S., Vromet L., Rondeau B., Chemosphere, 2004, 54, 453-459
- [8] 2nd Draft ISO 12010 « Water Quality- determination of short chain polychlorinated alkanes (SCCP) in water- Method using gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) and electron capture negative ionisation (ECNI) », 2010
- [9] Rapport INERIS- DRC-CARA-NOVA-Laboratoire de spectrométrie de masse- Développement de méthode - Dosage des chloroalcanes C₁₀-C₁₃ en CG/SM-ECNI- 2008
- [10] Rapport Aquaref- Analyse de substances prioritaires dans les sédiments- Évaluation des conditions d'extraction, de purification et d'analyse des chloroalcanes à chaîne courte (SCCP) dans les sédiments- 2010
- [11] Feo M.L., Eljarrat E., Barcelo D., Trends Anal. Chem., 2009, 28, 778-790

Annexe 1

Préparation d'échantillon et gamme étalon



Les étalons de SCCP utilisés étaient du Chlorowax®500C (Accustandard) à 100,4 µg/mL dans le toluène. Une solution fille M1 à 10,04 µg/mL était préparée par la dilution de 1 mL de la solution mère jusqu'à 10 mL dans l'hexane.

Un étalon interne, préconisé par la norme ISO 12010, le 1,1,1,3,10,11 Hexachloroundécane disponible (CHIRON) à 1,0 mg/mL d'isooctane a été utilisé.

L'étalon d'injection employé était le trans-chlordane ¹³C₁₀ (CIL) à 100 µg/mL dans le nonane.

Une gamme étalon est préparée par ajout de volume adéquat de la solution à 10.04 µg/ml pour obtenir des concentrations allant de 0,1 à 1,0 µg/L. La concentration de l'étalon interne dans ces solutions était de 0,1 µg/mL. L'étalon d'injection était rajouté dans l'extrait avant l'injection pour obtenir une concentration de 0,1 µg/mL.

Préparation des MES

Le protocole de préparation est identique à celui mis en œuvre pour l'étude des OTC.

Une suspension de boue de STEP activée est préparée dans de l'eau de sortie de STEP. La boue activée brute a une teneur en matière sèche de 5,30 %. 315 g de cette boue sont incorporés dans 745 mL d'eau de sortie et mises sous agitation magnétique pour homogénéisation. Afin de contrôler le taux de MES de la solution préparée, un volume connu (5 mL) est prélevé en triplicat puis les prélèvements sont séchés et pesés. Le taux de MES de la suspension ainsi obtenue est de 13,7 g/L.

Le prélèvement d'un volume connu de cette suspension sert à doper en MES l'eau de sortie de STEP.

Pour une partie des essais, l'eau de sortie de STEP est utilisée dans l'état sans aucun ajout.

Pour les essais à 34 et 305 mg/L de MES, respectivement 2,2 mL et 22 mL de suspension de boues à 13,7 g/L sont prélevés et ajoutés dans chaque flacon. Puis chaque flacon est rempli jusqu'à 1 L par de l'eau de sortie de STEP.

Préparation des solutions échantillons

Les matrices ont été dopées pour obtenir une solution avec une concentration à 80 % de la gamme d'étalonnage soit 0,8 µg/L.

Pour chacune des 3 matrices étudiées, 6 échantillons non dopés » (sans ajout de SCCP) et 6 échantillons dopés » (à 0,8 µg/L de SCCP) sont préparés pour 1 L de prise d'essai.

Tous les échantillons dopés sont mis en maturation pendant 48h, sous agitation magnétique pour favoriser l'équilibre entre fraction dissoute et fraction particulaire.

Annexe 2

Conditions chromatographiques pour l'analyse des SCCP



Colonne : DB5 MS ((5 % diphényl et 95 % diméthyl) polysiloxane)

Longueur : 15 m, diamètre interne : 0,25 mm,

Epaisseur de phase stationnaire : 0,25 µm.

Gaz vecteur : Hélium.

Débit : 1,3 mL/min.

Volume injecté : 3 µL.

Température de l'injecteur : 275 °C.

Programmation en température du four :

Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Pallier (min.)
100	-	2
280	70	2,5
320	70	7

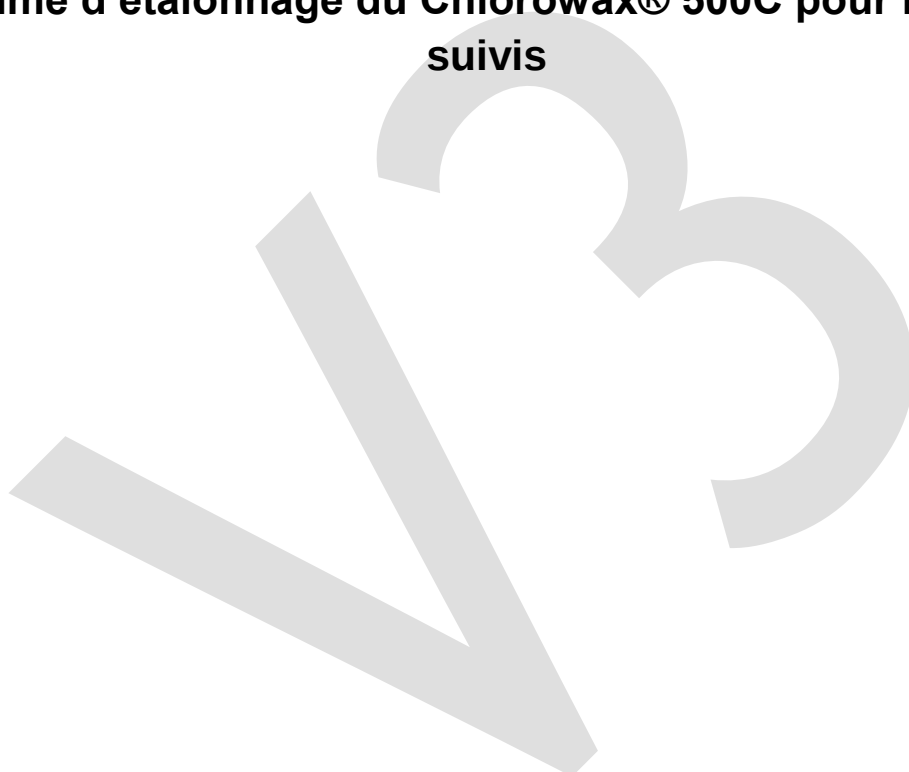
Conditions spectrométriques :

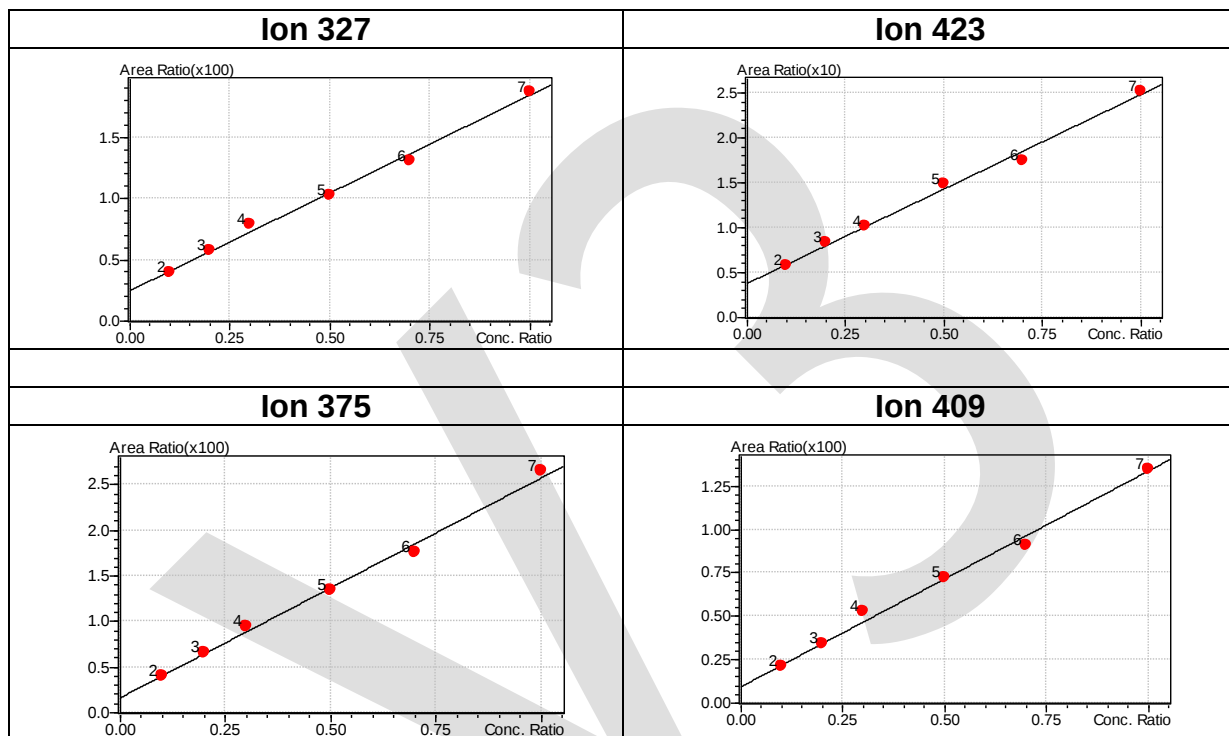
- Température de la source : 150 °C.
- Température du quadrupôle : 106 °C.
- Courant d'ionisation : 50 µA.
- Energie d'électrons : 150 eV.
- Gaz de thermalisation : CH₄.
- Mode d'acquisition : SIM (Selected Ion Monitoring)

Composé(s)	Ions suivis (u.m.a)
SCCP	327 ; 375 ; 409 ; 423
1,1,1,3,10,11 Hexachloroundécane	362 ; 364
trans-chlordane ¹³ C ₁₀	384 ; 386

Annexe 3

Gamme d'étalonnage du Chlorowax® 500C pour les ions suivis





Annexe 4

Exemple de chromatogrammes



