

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE : POTENTIALITES ET LIMITES DE LA TECHNIQUE SBSE POUR L'ANALYSE DE SUBSTANCES ORGANIQUES DANS LES EAUX

Action D – Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques

Togola Anne
Novembre 2014

Programme scientifique et technique
Année 2013

Document final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2013. Il vise à faire l'état de l'art sur une technique alternative d'extraction des polluants d'intérêt par la technique SBSE (Stir Bar Sorptive extraction). Ce rapport bibliographique décrit la technique, les avancées actuelles et les pistes d'améliorations nécessaires pour élargir son périmètre d'utilisation. Sont ainsi identifiés, en fonction des limites des techniques actuelles mise en œuvre, les familles/ molécules pour lesquelles les avantages de cette technique (sensibilité, stabilisation de l'échantillon...) pourraient être les plus intéressantes à moyen termes.

Auteur :

Anne TOGOLA
BRGM
a.togola@brgm.fr

Vérification du document :

François Lestremau
INERIS
Francois.LESTREMAU <Francois.LESTREMAU@ineris.fr

Dominique Munaron
IFREMER
Dominique.Munaron@ifremer.fr

Les correspondants

Onema : STAUB Pierre Francois Pierre-françois.staub@onema.fr

Etablissement : JP Ghestem, jp.ghestem@brgm.fr

Référence du document : Anne Togola - Etude bibliographique: Potentialités et limites de la technique SBSE pour l'analyse de substances organiques dans les eaux - Rapport AQUAREF 2013 - 19 p.

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	<i>National</i>
Niveau géographique :	
Niveau de lecture :	<i>Experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

SOMMAIRE

TABLE DES FIGURES	5
1. INTRODUCTION	6
2. PRINCIPE DE LA SBSE	6
2.1 Principe global	6
2.2 Caractéristiques des barreaux adsorbants	7
2.3 Paramètres à optimiser	8
2.3.1 Caractéristique des molécules	8
2.3.2 Volume d'échantillon	8
2.3.3 Ajout de modifiant	9
2.4 Applications spécifiques	10
2.4.1 Exemple de la dérivation in-situ	10
2.4.2 Désorption chimique pour les composés moyennement polaires	11
2.4.3 Couplages innovants	11
3. LES FACTEURS LIMITANT L'UTILISATION DE LA SBSE	11
3.1 Limitations dues à la technique	11
3.2 Limitations des approches SBSE	12
4. LES BESOINS AUXQUELS CETTE TECHNIQUE POURRAIT REpondre DANS UN CADRE REGLEMENTAIRE	12
4.1 Amélioration des limites de quantification	12
4.2 Simplification des procédures d'analyses	16
4.3 Campagnes d'échantillonnage complexe	17
5. MISE EN ŒUVRE DANS LE CADRE DE LA DCE	18
5.1 Place de la technique dans les laboratoires prestataires	18
5.2 Démarche qualité. QA/QC	18
6. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	19

TITRE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE: POTENTIALITES ET LIMITES DE LA TECHNIQUE SBSE POUR L'ANALYSE DE SUBSTANCES ORGANIQUES DANS LES EAUX - RAPPORT AQUAREF 2013
AUTEUR : TOGOLA ANNE

RESUME :

La SBSE, pour « Stir Bar Sorptive Extraction », est une technique d'extraction solide-liquide encore récente. Applicable à de nombreuses familles de polluants organiques, cette technique s'avère sensible, reproductible et facilement transférable vers les laboratoires prestataires avec des critères de qualité compatibles avec les exigences réglementaires. C'est une technique d'extraction dite intégrative d'un échantillon ponctuel.

Le principe de la technique (absorption sur un support des composés extraits de la phase aqueuse) améliore la stabilité des composés une fois extraits et peut permettre un transport moins coûteux des échantillons (cas d'échantillons provenant des départements hors métropole par exemple). Ce rapport bibliographique décrit la technique, les avancées actuelles et les pistes d'améliorations nécessaires pour élargir son périmètre d'utilisation. Différentes questions semblent pour le moment encore non résolues, comme la réelle efficacité de ces SBSE à extraire les composés de la matrice particulaire (cas des eaux chargées en matière en suspension) ou la robustesse des barreaux après de nombreuses utilisations.

Cette technique permettrait néanmoins d'améliorer les capacités des laboratoires pour certaines molécules d'intérêt (organoétains, chlorophénols...) en permettant l'abaissement des limites de quantification, plus compatibles avec les normes de qualité environnementales préconisées.

Certaines familles de composés pour lesquelles l'intérêt de la SBSE est démontré dans la littérature sont identifiées dans ce rapport. Selon les cas, l'intérêt porte sur l'abaissement de la limite de quantification permettant d'atteindre les objectifs des réglementations, pour d'autres sur la simplification des méthodologies de laboratoire.

Dans tous les cas, des manques notables sont mis en évidence quant au niveau de validation des méthodologies employées. Pour une pleine opérationnalité de la technique SBSE, une amélioration des méthodes QA/QC et une meilleure définition des champs d'application devront être mis en œuvre.

Ce rapport réalisé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2013 permet d'identifier les développements analytiques prioritaires basés sur la SBSE qui seront réalisés à partir de 2014.

Mots clés (thématique et géographique) :

Stir bar sorptive extraction, SBSE, analyse, polluants organiques, Eau, DCE, France, Métropole, DROM

TITLE : ETUDE BIBLIOGRAPHIC STUDY: POTENTIALITIES AND LIMITS OF THE SBSE TECHNIQUE FOR THE ANALYSIS OF ORGANIC SUBSTANCES IN WATERS -AQUAREF 2013

AUTHOR : TOGOLA ANNE

ABSTRACT

The SBSE, for " Stir Bar Sorptive Extraction ", is a recent technique of solid-liquid extraction. Applicable to numerous families of organic pollutants, this technique is sensitive, reproducible and easily transferable towards "routine" laboratories with compatible quality criteria with the statutory requirements.

It is a technique of integrative extraction of a punctual sample which improves the stability of the compounds after their extraction and can allow a less expensive transport of samples case of samples coming from overseas French departments. This bibliographical report describes the technique, the current advances and the ways of necessary improvements to widen its scope of use.

Various questions seem for the moment even not resolved, as the real efficiency of these SBSE to extract the compounds from the suspended matter, or the robustness of bars after numerous uses.

This technique would nevertheless allow to improve the capacities of laboratories for some molecules of interest (organotins, chlorophenols) by allowing the reduction in the limits of quantification, more compatible with the environmental recommended quality standards.

Some families of compounds for which the interest of the SBSE is demonstrated in the literature are identified in the document. As the case may be, the interest concerns the reduction in the limit of quantification allowing to reach the goals of the regulations, for others on the simplification of the methodologies of laboratory.

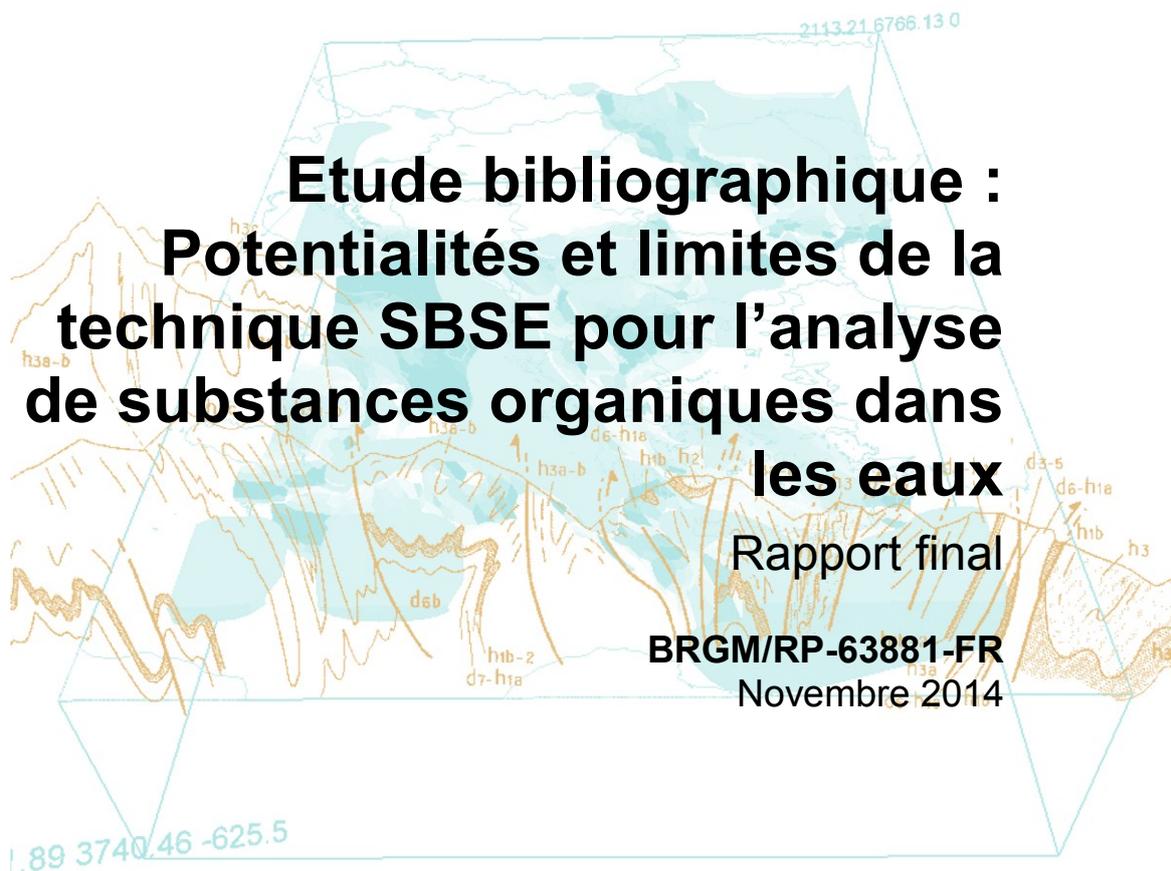
In every case, notable lacks are highlighted as for the poor level of validation of the used methodologies. For a full operational effectiveness of the SBSE technique, an improvement of the QA / QC methods and a better definition of scopes must be implemented.

This report realized within the framework of the working program AQUAREF 2013 allows to identify the priority analytical developments based on the SBSE which will be realized from 2014.

Key words (thematic and geographical area) :

Stir bar sorptive extraction, SBSE, analysis, organic pollutants, Water, WFD, France, , French mainland and oversea-departments

Document public



**Etude bibliographique :
Potentialités et limites de la
technique SBSE pour l'analyse
de substances organiques dans
les eaux**

Rapport final

BRGM/RP-63881-FR
Novembre 2014



Géosciences pour une Terre durable

brgm

Potentialités et limites de la technique SBSE pour l'analyse de substances organiques dans les eaux

Rapport final

BRGM/RP-63881-FR
novembre 2014

Étude réalisée dans le cadre des opérations de Service public du BRGM 2013

A. Togola

Vérificateur :

Nom : BERHO Catherine

Date : 09/09/2014

Signature :

Approbateur :

Nom : GABORIAU Hervé

Date : 09/02/2015

Signature :

Le système de management de la qualité et de l'environnement
est certifié par AFNOR selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Mots-clés : Stir bar sorptive extraction, SBSE, analyse, polluants organiques, Eau, DCE

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

Togola A. (2014) – Potentialités et limites de la technique SBSE pour l'analyse de substances organiques dans les eaux. Rapport final. BRGM/RP-63881-FR, 23 p., 10 fig.

Synthèse

La SBSE, pour « Stir Bar Sorptive Extraction », est une technique d'extraction solide-liquide encore récente. Applicable à de nombreuses familles de polluants organiques, cette technique s'avère sensible, reproductible et facilement transférable vers les laboratoires prestataires avec des critères de qualité compatibles avec les exigences réglementaires. C'est une technique d'extraction dite intégrative d'un échantillon ponctuel.

Le principe de la technique (absorption sur un support des composés extraits de la phase aqueuse) améliore la stabilité des composés extraits et peut permettre un transport moins coûteux des échantillons (cas d'échantillons provenant des départements hors métropole par exemple).

Ce rapport bibliographique décrit la technique, les avancées actuelles et les pistes d'améliorations nécessaires pour élargir son périmètre d'utilisation.

Différentes questions semblent pour le moment encore non résolues, comme la réelle efficacité de ces SBSE à extraire les composés de la matrice particulaire (cas des eaux chargées en matière en suspension) ou la robustesse des barreaux après de nombreuses utilisations.

Cette technique permettrait néanmoins d'améliorer les capacités des laboratoires pour certaines molécules d'intérêt (organoétains, chlorophénols...) en permettant l'abaissement des limites de quantification, plus compatibles avec les normes de qualité environnementales préconisées.

Certaines familles de composés pour lesquelles l'intérêt de la SBSE est démontré dans la littérature sont identifiées dans ce rapport.

Selon les cas, l'intérêt porte sur l'abaissement de la limite de quantification permettant d'atteindre les objectifs des réglementations, pour d'autres sur la simplification des méthodologies de laboratoire.

Dans tous les cas, des manques notables sont mis en évidence quant au niveau de validation des méthodologies employées. Pour une pleine opérationnalité de la technique SBSE, une amélioration des méthodes QA/QC et une meilleure définition des champs d'application devront être mis en œuvre.

Ce rapport réalisé dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2013 permet d'identifier les développements analytiques prioritaires basés sur la SBSE qui seront réalisés à partir de 2014.

Sommaire

TABLE DES FIGURES.....	5
1. Introduction.....	6
2. Principe de la SBSE.....	6
2.1 Principe global	6
2.2 Caractéristiques des barreaux adsorbants	7
2.3 Paramètres à optimiser	8
2.3.1 Caractéristique des molécules	8
2.3.2 Volume d'échantillon	8
2.3.3 Ajout de modifiant	9
2.4 Applications spécifiques	10
2.4.1 Exemple de la dérivation in-situ	10
2.4.2 Désorption chimique pour les composés moyennement polaires.....	11
2.4.3 Couplages innovants	11
3. Les facteurs limitant l'utilisation de la SBSE	11
3.1 Limitations dues à la technique.....	11
3.2 Limitations des approches SBSE	12
4. Les besoins auxquels cette technique pourrait répondre dans un cadre réglementaire	12
4.1 Amélioration des limites de quantification	12
4.2 Simplification des procédures d'analyses.....	15
4.3 Campagnes d'échantillonnage complexe	16
5. Mise en œuvre dans le cadre de la DCE	17
5.1 Place de la technique dans les laboratoires prestataires	17
5.2 Démarche qualité. QA/QC	17
6. Conclusions et perspectives	18

TABLE DES FIGURES

Figure 1 : Principe général de la technique SBSE GC/MS.....	6
Figure 2 : Deux modes d'utilisation de la SBSE : immergé (a) ou espace de tête (b). D'après (Prieto, Basauri et al. 2010).....	7
Figure 3 : Taux de récupération théorique en fonction du Kow pour le SBSE (1cmx0,5 mm, 24 µL PDMS) et la fibre SPME (100 µm, 0,5µL PDMS) d'après (Wells 2003).	8
Figure 4 : relation entre volume extrait et quantité extraite sur des barreaux de type PDMS pour la simazine (log Kow : 2.18), le naphtalène (log Kow :3.17) et le beta endosulfan (log Kow : 3.83)	9
Figure 5 : Comparaison de l'effet « volume extrait » et rendement d'extraction sur la quantité extraite. . 9	9
Figure 6 : Principe de l'extraction in-situ, tiré de (Prieto, Basauri et al. 2010)	10
Figure 7 : Comparaison entre objectifs NQE et données de LQ validées de la bibliographie (Camino-Sanchez, Zafra-Gomez et al. 2012, Camino-Sanchez, Zafra-Gomez et al. 2013). LQ exp : évaluation réelle de la LQ, calc : extrapolation de la LQ sans vérification.labo expert : CEDRE (campagne exceptionnelle).....	13
Figure 8 : Récapitulatif des caractéristiques de la méthode proposée et comparaison par rapport aux autres méthodes de référence (Lestremeau et al, 2013)	14
Figure 9 : Comparaison NQE et limite de détection obtenue par SBSE sur les chlorophénols (Montero, Conradi et al. 2005).....	15
Figure 10 : Comparaison de barreaux de phase différentes pour l'analyses des composés phénoliques (Nie and Albinus 2012).	16

1.Introduction

Parmi les avancées technologiques dans le domaine de l'analyse environnementale, l'extraction en phase solide sur barreau est une des plus prometteuses.

L'objectif du rapport bibliographique présenté ici est de faire l'état de l'art sur cette nouvelle technologie, de présenter les possibilités d'intégration dans le cadre du suivi réglementaire notamment et d'identifier les principales pistes de développements à mettre en œuvre prioritairement, pour pallier aux limitations des techniques actuelles. Cette technologie encore récente présente toutefois certains verrous méthodologiques qui sont mis en évidence dans ce rapport, avec les pistes de recherche pour les lever.

2.Principe de la SBSE

2.1 Principe global

Le principe global de la SBSE (StirBar SorptiveExtraction) est résumé dans la Figure 1. Un barreau magnétique, enduit d'une phase, est exposé aux échantillons et accumule des composés ayant une affinité avec la phase choisie. Le barreau est ensuite séché et introduit dans le système d'injection de l'appareil d'analyse (classiquement un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse GC/MS). Un système de chauffage de l'injecteur (le thermo-désorbeur TD) permet la volatilisation des composés dans le système. Les composés sont ensuite refocalisés puis un flash thermique permet leur transfert vers le GC puis leur analyse par spectrométrie de masse.

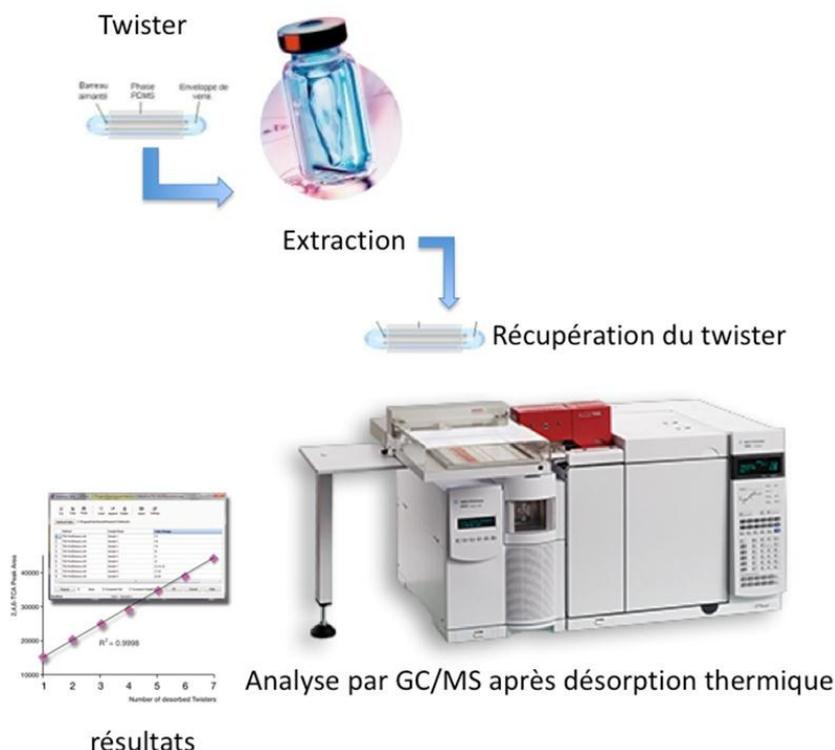


Figure 1 : Principe général de la technique SBSE GC/MS.

Il existe deux modes d'utilisation de la SBSE couplé à un système GC/MS : en mode immergé (le barreau se trouve dans l'échantillon et le transfert se fait entre eau et barreau), ou en mode « espace de tête » (headspace) : un barreau magnétique agit l'échantillon, les composés d'intérêt sont volatilisés et le transfert se fait entre le milieu gazeux et le barreau (cf Figure 2). Le mode headspace est utilisé pour les composés les plus volatils ou quand la matrice, très complexe, peut affecter l'absorption sur le barreau (miel, matrices alimentaires...). Dans cette configuration, le principal intérêt de la technique est de pouvoir atteindre des limites de quantification particulièrement basses en s'affranchissant de l'interférence de la matrice avec ce mode d'extraction/ désorption.

Une troisième approche, plus récente, consiste à effectuer une désorption chimique : le barreau, une fois exposé dans l'échantillon, est ensuite désorbé dans un solvant organique. L'extrait ainsi obtenu est analysé principalement par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse. Cette technique de désorption chimique est utilisée pour mesurer les composés organiques thermolabiles ou peu volatils (certains composés phytosanitaires, les substances pharmaceutiques...) analysés ensuite par chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse. L'analyse en GC/MS reste possible mais doit être précédée d'une étape de dérivation plus complexe à mettre en œuvre.

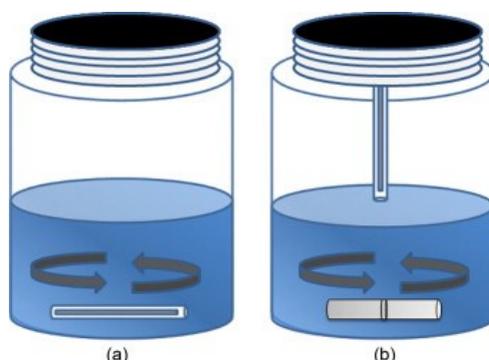


Figure 2 : Deux modes d'utilisation de la SBSE : immergé (a) ou espace de tête (b). D'après (Prieto, Basauri et al. 2010)

Quelle que soit la configuration retenue, le principe repose sur l'extraction des composés organiques présents dans un volume d'eau défini (en général quelques mL). C'est une extraction dite intégrative d'un échantillon **ponctuel**.

2.2 Caractéristiques des barreaux adsorbants

La phase la plus utilisée et la mieux maîtrisée sur son principe de fonctionnement est la phase PDMS (polydiméthylsiloxane), qui est couramment utilisée en chromatographie en phase gazeuse (phase stationnaire des colonnes) et qui se comporte comme un liquide entre -20°C et 320°C . Le principe de la SBSE repose sur une extraction par sorption et peut donc être comparé à l'extraction liquide-liquide. C'est une technique à l'équilibre, et dans les échantillons d'eau, l'extraction des composés de la phase aqueuse vers le barreau est contrôlée par le coefficient de partition entre la phase silicone du barreau et le milieu aqueux. La SBSE est une amélioration de la technique SPME (Solid phase microextraction) qui consiste en une fibre recouverte de phase PDMS. Entre les deux systèmes, la différence essentielle est le format (dans la SBSE la phase est déposée sur un barreau aimanté) et surtout le volume de phase : entre 24 et $125\mu\text{L}$ de phase pour la SBSE contre seulement $0,5\mu\text{L}$ pour la SPME, ce qui explique la plus grande efficacité de la SBSE.

De nouvelles phases ont été développées pour élargir la gamme de composés extraits : polyacrylate...mais seules les phases PDMS et EG/silicone (Polydiméthylsiloxane / Ethylène glycol) sont commercialisées.

2.3 Paramètres à optimiser

Différents paramètres vont entrer en jeu pour optimiser les méthodes, que ce soit, le volume et le type d'échantillon, le temps d'extraction.....

Les paramètres analytiques (thermodésorption, analyses) sont moins variables et déterminants.

Différents outils logiciels ont été développés pour permettre, en fonction des propriétés physico-chimiques des molécules, de déterminer les principales conditions à mettre en œuvre, limitant ainsi le temps d'optimisation nécessaire. Ces outils sont applicables aux barreaux de type PDMS, les seuls suivant les règles d'absorption. Ces fichiers de calculs sont disponibles sur demande (Gerstel).

2.3.1 Caractéristique des molécules

Plusieurs études (David, Tienpont et al. 2003, Wells 2003) ont corrélié le coefficient de partition entre la phase et le milieu avec le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}). Si cette corrélation n'est pas totalement vraie, elle permet quand même de déterminer si, et avec quelle efficacité, une molécule pourra être extraite par cette technique d'extraction.

L'équilibre de sorption est fortement dépendant du ratio entre la quantité de phase et le volume d'échantillon extrait. Les SBSE sont commercialisés sous différents formats (1 et 2 cm) correspondant à des masses de phases différentes. Les volumes d'échantillons extraits sont aussi à optimiser selon les composés d'intérêts.

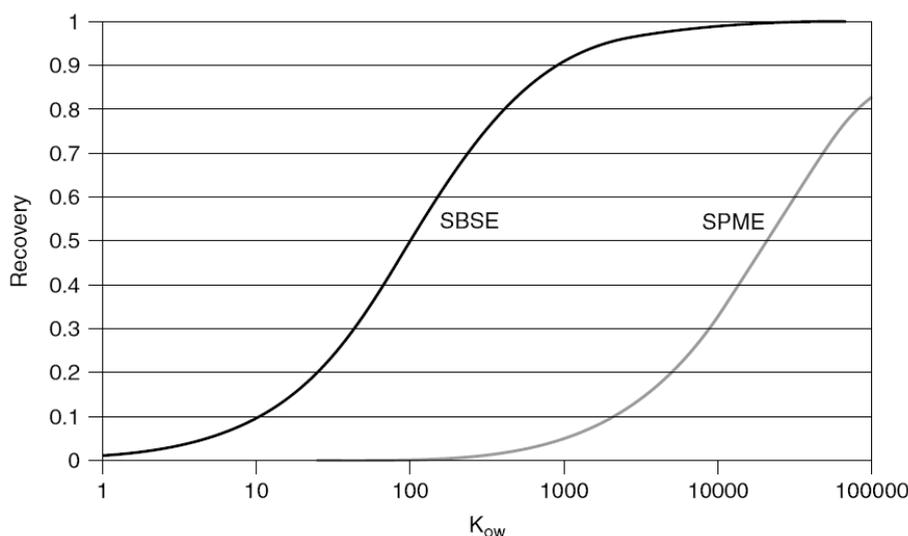


Figure 3 : Taux de récupération théorique en fonction du K_{ow} pour le SBSE (1cmx0,5 mm, 24 μ L PDMS) et la fibre SPME (100 μ m, 0,5 μ L PDMS) d'après (Wells 2003).

2.3.2 Volume d'échantillon

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, augmenter le volume d'échantillon n'améliore pas proportionnellement les performances de la méthode. En effet une augmentation du volume diminue le rendement d'extraction et donc la quantité extraite relativement au volume de l'échantillon (figure 4). La figure 5 montre que l'effet de saturation du barreau entraîne à partir d'un certain volume extrait, une diminution du rendement d'extraction sans amélioration de la quantité extraite en contrepartie. La sensibilité peut tout de même être améliorée, même si les rendements d'extraction sont plus faibles (figure 5), jusqu'à atteindre la saturation du barreau (au-delà la sensibilité restera constante) Cette combinaison (sensibilité accrue/ rendement d'extraction) est composé-dépendante en lien notamment avec le K_{ow} des molécules et doit donc être optimisée.

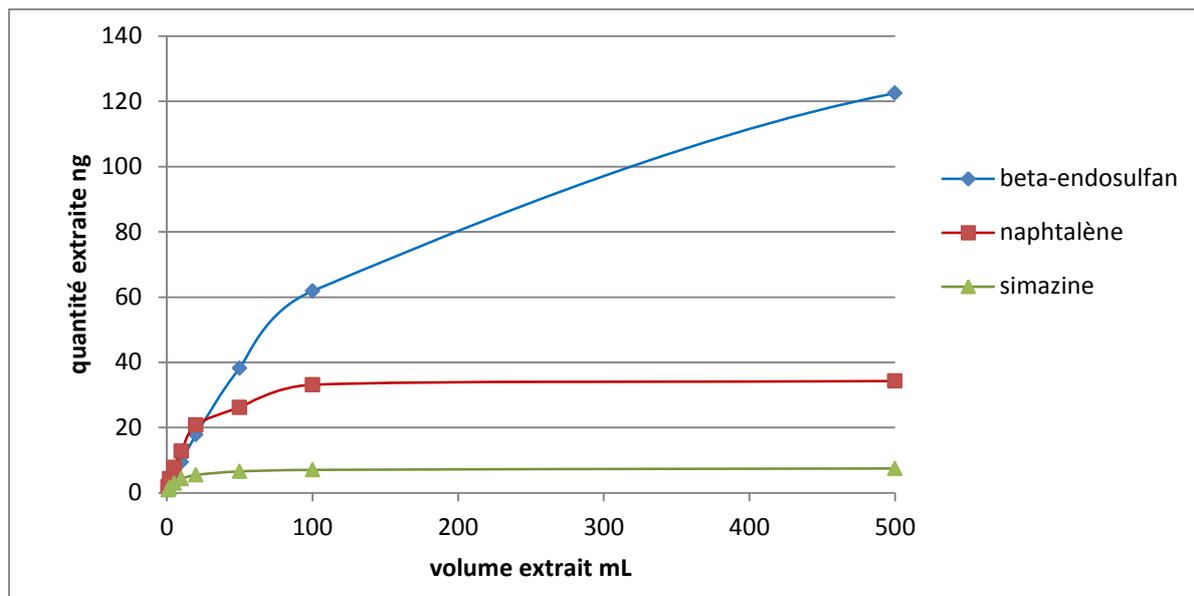


Figure 4 : relation entre volume extrait et quantité extraite sur des barreaux de type PDMS pour la simazine (log Kow : 2.18), le naphthalène (log Kow :3.17) et le beta endosulfan (log Kow : 3.83)

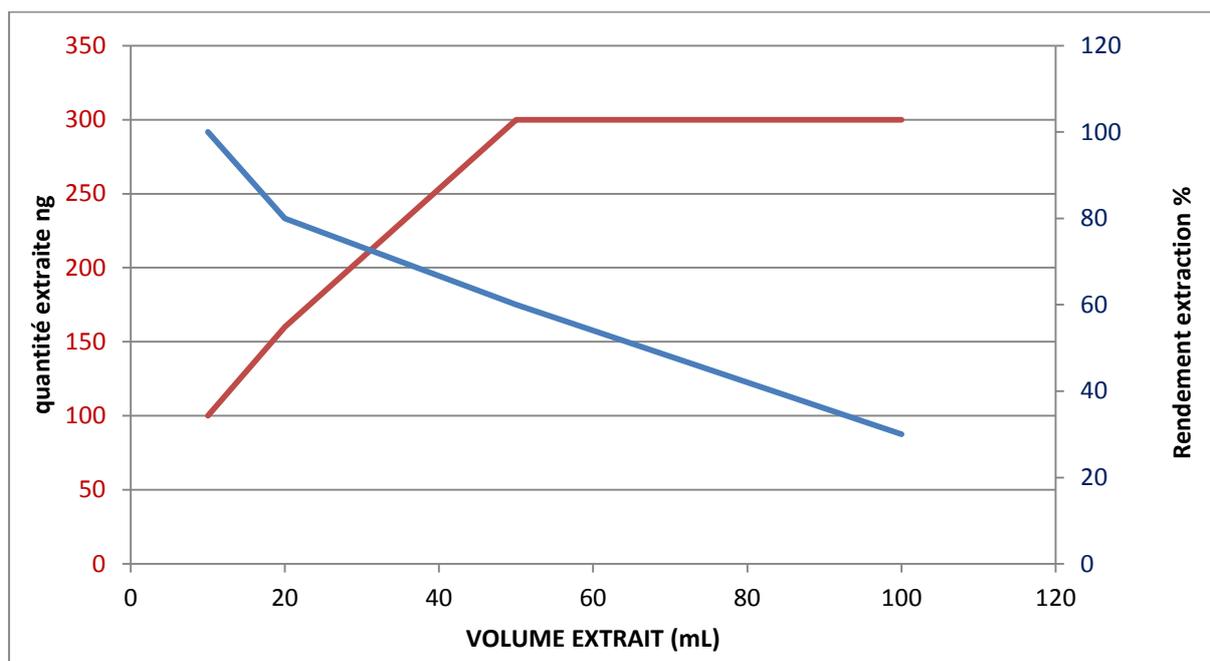


Figure 5 : Comparaison de l'effet « volume extrait » et rendement d'extraction sur la quantité extraite.

2.3.3 Ajout de modifiant

L'ajout d'agent modifiant à l'échantillon d'eau peut améliorer les performances analytiques.

L'adjonction de sel, notamment pour les molécules les plus polaires, permet un meilleur transfert de la phase aqueuse vers la phase sorptive.

Néanmoins des effets négatifs peuvent être observés pour les composés les plus apolaires, les HAP notamment (Camino-Sanchez, Zafra-Gomez et al. 2012), cet emploi doit donc être optimisé surtout dans les méthodes multi-résidus.

L'adjonction de méthanol est utilisée pour accroître la solubilité des composés les plus apolaires (HAP, PCB...) mais va entraîner une mauvaise absorption des composés les plus polaires sur le barreau. D'autres additifs sont employés pour modifier le pH et permettent le passage des molécules de formes ioniques à forme neutres, plus facilement extraites); l'ajout d'agent de paires d'ions (Tetrabutylammonium par exemple) est utilisé pour former des complexes neutres (Camino-Sánchez, Rodríguez-Gómez et al. 2014).

L'ajout de modifiant doit être particulièrement contrôlé et évalué surtout dans le cas d'analyses multi-résidus pour lesquelles des compromis doivent être trouvés entre les différentes caractéristiques chimiques des molécules d'intérêt.

2.4 Applications spécifiques

Les applications initiales de la SBSE sont pour les molécules apolaires ($K_{ow} > 4$). Néanmoins, devant l'intérêt pratique de cette technique (faible volume d'échantillon, automatisation, absence de solvant...) de nouvelles phases et techniques ont été développées pour étendre la gamme de capacité de cette technique.

2.4.1 Exemple de la dérivation in-situ

La dérivation in-situ est l'utilisation d'un agent de dérivation (acétylation, silylation) pour augmenter la volatilité ou l'absorption d'un composé sur le barreau. (Camino-Sanchez, Zafra-Gomez et al. 2012). On parle de dérivation in-situ car cette étape est effectuée en même temps que l'exposition du barreau dans l'échantillon.

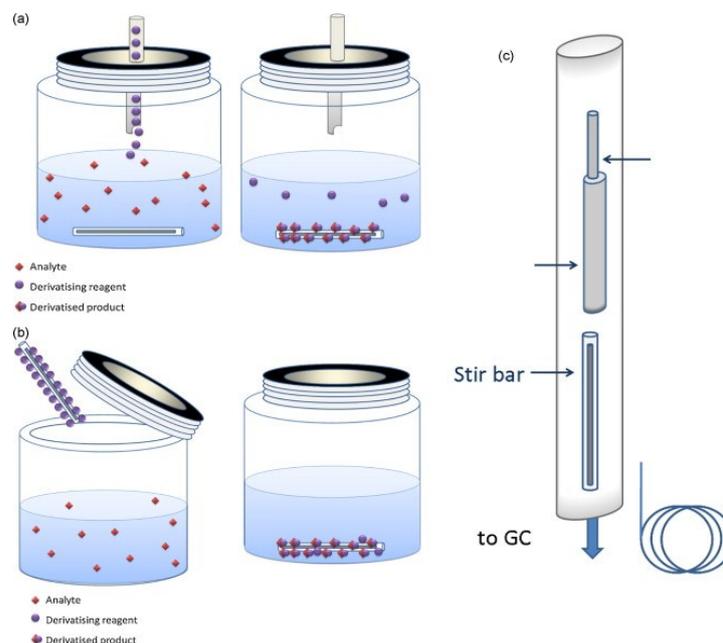


Figure 6 : Principe de l'extraction in-situ, tiré de (Prieto, Basauri et al. 2010)

La dérivation in-situ est ainsi appliquée pour étendre la gamme d'utilisation de la technique aux molécules plus polaires comme les chlorophénols, le bisphénol-A, et les alkylphénols (4-tert-octylphénol and 4-nonylphénol) (Llorca-Porcel, Martinez-Parreno et al. 2009), ainsi que les estrogènes et les stéroïdes naturels (Iparraguirre, Prieto et al. 2011). Les limites de quantification obtenues (eau MilliQ dopée) sont comprises entre 7 et 80 ng/L selon les composés mais pourraient être fortement impactées par la présence de substances humiques dans l'échantillon qui affectent négativement la dérivation.

2.4.2 Désorption chimique pour les composés moyennement polaires

Une alternative à la dérivatisation in situ pour les molécules polaires est la désorption chimique des barreaux. La technique a été décrite et employée dans la fiche méthode MA 15 (analyse des pesticides polaires par SBSE/LD/LCMS) par l'IRSTEA (Margoum, Guillemain et al. 2013).

Même si cette technique permet d'étendre la gamme de composés d'intérêt de manière importante, elle présente des aspects moins pratiques que la thermodésorption (utilisation de solvant, automatisation plus limitée...) et elle ne permet pas un réel gain de sensibilité : puisque l'échantillon est injecté classiquement (quelques microlitres d'un extrait liquide), le bénéfice de la désorption thermique où tout ce qui est adsorbé sur le barreau est injecté est absent.

2.4.3 Couplages innovants

La SBSE est une technique de préconcentration des échantillons d'eau automatisable, reproductible et nécessitant de faibles moyens (hors analyse).

Dans cette idée, des applications innovantes impliquant la SBSE ont été développées.

Le LASEM de Toulon (Laboratoire d'Analyses et de Surveillance et d'Expertises de la Marine) a effectué un couplage SBSE / détection enzymatique pour l'analyse de traces de pesticides (composés organophosphorés) dans les échantillons (Mullot 2013). Pour contrebalancer les limites de détection relativement "hautes" des tests enzymatiques actuels (ELISA), les échantillons sont préalablement préconcentrés et désorbés chimiquement (méthanol) permettant une préconcentration d'un facteur 10 à 20 des échantillons. Ainsi une limite de quantification de 0,1 µg/L a pu être obtenue (contre 1µg/L auparavant), permettant d'évaluer rapidement et sur le terrain, la qualité des eaux destinées à l'alimentation des militaires (un laboratoire de terrain est toutefois nécessaire car besoin d'alimentation en électricité et manipulation de solvants). Les échantillons sont réalisés en doublon, un barreau SBSE non extrait étant envoyé au laboratoire pour vérification par analyse classique en cas de réponse positive au test ELISA.

Cette initiative (applicable uniquement aux tests ELISA permettant une mesure dans un solvant organique) étend le champ d'application de cet outil en tant qu'outil semi-quantitatif.

3. Les facteurs limitant l'utilisation de la SBSE

3.1 Limitations dues à la technique

L'étape de thermodésorption du barreau est destructive pour l'échantillon. Le principe de l'extraction de l'échantillon en ligne avec l'analyse supprime l'existence d'un extrait souvent plus stable que l'échantillon lui-même (car dans un solvant organique).

Le retraitement de l'analyse doit donc être rapide pour mettre en évidence un souci analytique nécessitant une nouvelle extraction, qui n'est pas toujours possible (nécessité de préserver des duplicats d'échantillon).

Une des étapes clefs est l'étape d'extraction sur barreau. Le barreau étant réutilisable (de 10 à 50 fois selon les matrices), sa robustesse et l'évolution de ses performances dans le temps (alternance de cycle d'absorption/ désorption, exposition à de fortes températures lors de la thermodésorption) sont des critères très importants et pas encore suffisamment évalués. Des investigations complémentaires et des retours d'expériences des utilisateurs sur matrices réelles et complexes sont nécessaires pour garantir la préservation de l'échantillon qui ne pourra pas toujours être réextrait. L'utilisation d'étalons internes permet de prendre en compte ces effets dans une certaine mesure : une perte importante de sensibilité (entraînant une non-atteinte des limites de quantification par exemple) ne pourra pas être corrigée.

De même, les capacités d'absorption importantes des barreaux peuvent entraîner un effet mémoire important : suite à un échantillon fortement chargé, le barreau garde une quantité de composés non

désorbés qui peuvent venir contaminer l'extraction de l'échantillon suivant, même après les étapes de nettoyage des barreaux. Cet impact peut affecter les limites de quantification réelle d'une méthode. Ce constat est fait sur les molécules les plus apolaires et un suivi minutieux de l'usage des barreaux doit être fait, ce qui nécessite la mise en place de procédures de qualité strictes, induites par le caractère réutilisable des barreaux.

3.2 Limitations des approches SBSE

Une des premières limitations de la SBSE mise en évidence actuellement est le faible degré de connaissance concernant leur capacité à extraire les analytes d'une matrice riche en matières en suspension (MES). En effet, l'équilibre établi entre le barreau et le milieu aqueux peut être impacté par l'équilibre existant entre la phase dissoute et la phase particulaire.

Différents essais ont été mis en œuvre pour évaluer la prise en compte des MES dans l'extraction par SBSE. Lestremau et al (2013) sur les PBDE ont développé une approche qui associe une extraction préalable des MES par du solvant organique puis une extraction sur SBSE du mélange « extrait organique/ phase dissoute de l'échantillon ». Par cette technique, à l'exception du BDE 28 qui est surdosé, des rendements compris entre 80 et 120 % sont obtenus pour tous les BDE. Les coefficients de variation sont tous inférieurs à 20 %. Cette technique alourdit la procédure d'analyse mais permet de considérer les eaux brutes (essais menés sur des teneurs en MES de 50mg/L).

Une étude de Krüger, (Krüger, Christoph et al. 2011) compare la SBSE à l'extraction liquide/liquide (ELL) dans le cas des HAP. Elle montre une meilleure extraction des HAP en utilisant les SBSE par rapport à ELL, la différence étant croissante avec la turbidité. Mais cette efficacité serait contrebalancée par un impact négatif de la teneur en matière organique dissoute plus marquée pour la SBSE que pour l'ELL. Il n'existe à ce jour que trop peu d'études sur ces facteurs pour pouvoir réellement conclure sur la pertinence de cet outil dans le cas de matrices complexes.

4. Les besoins auxquels cette technique pourrait répondre dans un cadre réglementaire

Le développement de la technique SBSE depuis quelques années permet de répondre à différentes problématiques métrologiques : abaissement des limites de quantification, diminution des pollutions lors des manipulations expérimentales, stabilisation des échantillons...

Le cadre réglementaire DCE actuel impose pour les composés organiques une analyse sur la phase brute. Compte tenu de la méconnaissance explicitée dans le paragraphe précédent sur la prise en compte des MES dans l'analyse SBSE, des études restent à mettre en œuvre pour lever ce verrou.

4.1 Amélioration des limites de quantification

Le principe de la SBSE repose sur l'accumulation des analytes sur le barreau qui est ensuite intégralement désorbé : tous les composés sont donc analysés, contrairement aux analyses classiques pour lesquelles quelques millilitres de l'extrait sont injectés dans le système analytique.

Des méthodes multi-résidus ont été développées impliquant la SBSE (Camino-Sanchez, Zafra-Gomez et al. 2012). Les protocoles sont assez simples : à partir de 200 mL d'échantillon d'eau (préalablement filtrée), et 24h d'extraction avec ajout de sel, le barreau est rincé puis séché et analysé.

La méthode Camino Sanchez a été validée selon les guides IOS et IUPAC (justesse, linéarité, précision limite de détection et de quantification). La figure 7 recense les performances de la méthode par rapports aux exigences réglementaires pour un certain nombre de molécules d'intérêt

	Code SANDRE	NQE (ng/L)	LQ cible (ng/L) 1/3 NQE	LQ (ng/L)	mode	Labo expert (ng/L)
4-n-nonylphénol/	5474/1958	300	100,00	7,2	calc	
4-tert-Octylphenol	1959	10	3,33	7,1	calc	0.9
Aclonifène	1688	12	4,00			
Alachlore	1101	300	100,00	5	exp	4.5
Aldrine	1103	1,25	0,42	0,25	exp	2.0
Anthracène	1458	100	33,33	3	exp	0.5
Atrazine	1107	600	200,00	5	exp	
Benzo(a)pyrène	1115	0,17	0,06	1	exp	0.5
Bifénox	1119	1,2	0,40			
C10-C13-Chloroalcanes	1955	400	133,33			
Chlorfenvinphos	1464	100	33,33	5	exp	4
Chlorpyriphos-éthyl	1083	30	10,00	1	exp	0.5
DDD 44'	1144	6,25	2,08			0.6
DDE 44'	1146	6,25	2,08			0.5
DDT 24'	1147	6,25	2,08			0.5
DDT 44'	1148	10	3,33			0.8
Di(2-ethylhexyl)phtalate	6616	1300	433,33			
Dicofol	1172	3,20E-02	0,01			0.5
Dieldrine	1173	1,25	0,42	0,25	exp	0.5
Diuron	1177	200	66,67	10	exp	
Endosulfan	1743	0,5	0,17	0,25	exp	0.4
Endrine	1181	1,25	0,42	1,5	exp	0.5
Fluoranthène	1191	6,3	2,10	3	exp	0.5
Heptachlore	1197	5E-06	1,67E-06	0,25	exp	
Heptachlore époxyde	1748	1,00E-05	3,33E-06	0,25	exp	
Isodrine	1207	1,25	0,42	0,5	exp	0.5
Isoproturon	1208	300	100,00	10	exp	
Naphtalène	1517	2000	666,67			2.4
Pentachlorobenzene	1888	0.7	0,23	0,25	exp	
Pentachlorophénol	1235	400	133,33	400	calc	
Quinoxifène	2028	15	5,00			
Simazine	1263	1000	333,33			
Hexachlorocyclohexanes	5537	2	0,67			
Trichlorobenzènes	1774	400	133,33			
Terbutryne	1269	6,50	2,17	5	exp	4
Tributylétain	2879	0.2	6,67E-02			
Trifluraline	1289	30	10,00	5	exp	

Figure 7 : Comparaison entre objectifs NQE et données de LQ validées de la bibliographie (Camino-Sanchez, Zafra-Gomez et al. 2012, Camino-Sanchez, Zafra-Gomez et al. 2013). LQ exp : évaluation réelle de la LQ, calc : extrapolation de la LQ sans vérification. labo expert : CEDRE (campagne exceptionnelle)

On peut noter que pour une majorité des molécules d'intérêt, la SBSE permet au moins d'atteindre, voire d'améliorer les limites de quantifications actuelles.

Pour certaines molécules, cette cible n'est pas encore atteinte mais des améliorations techniques sont facilement envisageables vu la proximité entre LQ actuelle et cible à atteindre (fluoranthène, endosulfan, terbutryne, pentachlorobenzène...). L'information donnée dans la figure 7 sous l'appellation « labo expert » correspond aux limites de quantification obtenues par le laboratoire de recherche (CEDRE) dans le cadre des campagnes exceptionnelles. Si ces LQ ne sont pas transposables telles quelles dans le cadre d'une validation complète de méthode (T90-210) et seront donc augmentées, elles donnent un ordre d'idée sur les niveaux envisageables en routine à moyen terme.

Néanmoins, pour d'autres molécules, la SBSE semble ne pas être la solution pour atteindre ces valeurs seuils (heptachlore, heptachlore epoxy...). D'autres approches devront être envisagées.

Dans tous les cas, il n'existe dans la littérature que peu de méthodes intégralement validées, sur matrices réelles. Ces validations restent à entreprendre.

Enfin pour certaines molécules, aucune publication n'a été trouvée montrant des essais d'analyse par SBSE : HBCDD, dichlorvos, bifénox, cybutryne, perméthrine, quinoxifène....

Les cas des organoétains, PBDE et des Chlorophénols sont traités dans le chapitre suivant.

Cas des organoétains

Des essais ont été menés (Prieto, Zuloaga et al. 2008) pour l'analyse des organoétains dans des échantillons naturels. Les analyses sont effectuées par GCMS. L'extraction se fait par dérivation in situ au NaBEt₄ sur des barreaux de type PDMS, avec des résultats optimaux pour une taille de 20*0,5mm. L'intérêt de cette méthode, outre des limites de quantification faibles est qu'elle a été développée aussi bien pour des eaux que pour des solides (sols et sédiments).

Les limites de quantification sont de 2 ng/L (MBT), 0,4 ng/L (DBT) et 0,8 ng/L (TBT) validées en matrice réelle. Une autre spécificité de cette méthode est qu'elle permet l'analyse simultanée du méthylmercure (LQ de 5ng/L)

Pour le TBT, il existe encore un facteur important pour atteindre les objectifs réglementaire (besoin d'une LQ à 0,07 ng/L) mais des pistes d'amélioration existent, notamment en remplaçant la détection MS par l'ICPMS.

Cas des PBDE

Les travaux de Lestremieu et al (2013) ont montré les bénéfices de l'utilisation de la technique SBSE sur les techniques classiques pour l'analyse des PBDE dans les eaux. La limite de quantification atteinte est abaissée de manière significative, permettant d'atteindre les NQE imposées par la DCE (0,5 ng/L pour la somme des BDE 28, 47, 99, 100, 153, 154) en utilisant un mode de détection « simple » (spectromètre de masse en mode ionisation chimique négative) comparativement à la spectrométrie de masse haute résolution.

	Limite de quantification	Volume échantillon	Mise en œuvre	Temps opérateur
Méthode proposée Eau filtrée	BDE 28-183 0.02 ng/L BDE 209 0.2 ng/L	100 mL	SBSE	
Méthode proposée Eau brute	Même ordre qu'eau filtrée	100 mL	Extraction PFE MES + SBSE	
MA-04 Méthode référence AQUAREF	BDE 28-183 1 ng/L BDE 209 10 ng/L LQ>>NQE	1000 mL	Extraction ELL	

Figure 8 : Récapitulatif des caractéristiques de la méthode proposée et comparaison par rapport aux autres méthodes de référence (Lestremieu et al, 2013).

4.2 Simplification des procédures d'analyses

Exemple des chlorophénols

L'analyse des chlorophénols est normalisée (AFNOR - CEN 1998). La norme décrit un processus de dérivatisation par acétylation suivie d'une extraction liquide/liquide et d'une détermination par chromatographie en phase gazeuse et détection par capture d'électrons ou détection sélective en masse. La méthode est validée pour les eaux destinées à la consommation humaine, les eaux de surface et les eaux résiduaires.

Certains chlorophénols peuvent se dégrader dans un environnement aqueux, en conséquence, les échantillons doivent être extraits dans les deux jours suivant l'échantillonnage. De plus, l'acétylation étant une réaction relativement instable, les extraits doivent être analysés dans un court délai après leur préparation.

Combinées à la lourdeur des étapes d'extraction liquide/liquide et l'utilisation de solvants toxiques (toluène, hexane...), l'utilisation de la SBSE peut être une alternative pertinente.

Un protocole a été développé (Montero, Conradi et al. 2005), utilisant les barreaux de type PDMS. L'échantillon (10 mL) est dérivatisé (par acétylation). Du sel est ajouté pour améliorer l'extraction des chlorophénols par le barreau (45 min d'exposition par agitation magnétique). Le barreau est ensuite introduit dans le GC/MS, désorbé thermiquement et analysé.

Les limites de quantification de cette méthode (comparées aux limites réglementaires et de la méthode classique) présentées dans la figure 9 montrent le potentiel de cette technique, même si des améliorations restent nécessaires.

Composés	CAS	SANDRE	NQE (µg/L)	LQ (µg/L) agrément	LD (µg/L) SBSE
Phénol	108-95-2	5515	Non concerné		0.3
2-chlorophénol	95-57-8	1471	Non concerné		0.2
2,4- dimethylphenol	105-67-9	1641	Non concerné		0.3
2,4-Dichlorophenol	120-83-2	1486	0.1(ESO)		0.1
4-chloro-3-methylphénol	59-50-7	1636		0.05	0.2
2,4,6-trichlorophénol	88-06-2	1542	0.1	0.05	0.1
Pentachlorophénol	87-86-5	1235		0.1	0.4
4-chlorophénol	106-48-9	1650	0.05	RSDE	NA

Figure 9 : Comparaison NQE et limite de détection obtenue par SBSE sur les chlorophénols (Montero, Conradi et al. 2005). NA : molécule non présente dans la méthode.

D'autres travaux (Nie and Albinus 2012) comparant différents types de barreaux (figure 10) montrent eux aussi des résultats prometteurs sur ce groupe de contaminants.

	Compound	LOD ($\mu\text{g/L}$)		LOQ ($\mu\text{g/L}$)		R ²	
		EG-Silicone	PDMS	EG-Silicone	PDMS	EG-Silicone	PDMS
1	2-Isopropyl-3-methylpyrazine	0.024	0.039	0.08	0.12	0.999	0.997
2	2-Isobutyl-3-methylpyrazine	0.027	0.033	0.09	0.1	0.998	0.996
3	2-Methylisoborneol (MIB)	0.024	0.017	0.08	0.06	0.999	0.997
4	2,4,6-Trichloroanisole (TCA)	0.021	0.035	0.07	0.1	0.999	0.998
5	Geosmin	0.021	0.011	0.07	0.04	0.999	0.999
6	2-Chlorophenol	0.03	0.032	0.1	0.1	0.998	0.998
8	2-Methylphenol	0.022	n.a.	0.07	n.a.	0.999	n.a.
10	2,4-Dimethylphenol	0.027	0.053	0.09	0.16	0.998	0.996
13	2,6-Dichlorophenol	0.035	0.018	0.11	0.06	0.998	0.998
14	2,4-Dichlorophenol	0.035	0.025	0.11	0.07	0.998	0.997
15	2,4,6-Trichlorophenol	0.032	0.02	0.11	0.07	0.997	0.997
16	2,3,6-Trichlorophenol	0.036	0.029	0.12	0.09	0.997	0.997
17	2,3,5-Trichlorophenol	0.033	0.014	0.11	0.05	0.997	0.996
18	2,4-Dibromophenol	0.007	0.021	0.03	0.07	1	0.996
19	4-Chloro-3-methylphenol	0.024	0.016	0.08	0.05	0.999	0.998
20	3,4,5-Trichlorophenol	0.033	0.032	0.11	0.1	0.998	0.995
21	2,4,5-Trichlorophenol	0.03	0.054	0.1	0.14	0.997	0.994
22	2,3,5,6-Tetrachlorophenol	0.032	n.a.	0.1	n.a.	0.997	n.a.
23	2,3,4,6-Tetrachlorophenol	0.034	n.a.	0.11	n.a.	0.996	n.a.
24	2,4,6-Tribromophenol	0.03	0.015	0.1	0.05	0.998	0.995
25	2,3,4,5-Tetrachlorophenol	0.03	0.023	0.1	0.07	0.998	0.993

Figure 10 : Comparaison de barreaux de phase différentes pour l'analyses des composés phénoliques (Nie and Albinus 2012).

4.3 Campagnes d'échantillonnage complexe

En 2011 (Mathon, Togola et al. 2011) et 2012(Togola 2013), des travaux AQUAREF ont montré la faisabilité technique et l'intérêt technique et financier de déporter l'extraction sur site (DROM) de l'analyse réalisée en métropole.

La stabilité des molécules sur les barreaux a été démontrée, ainsi que la réduction drastique des coûts de transports (1 barreau remplaçant 1L d'eau).

En termes de risque de contamination, l'intérêt de la SBSE est que le barreau est directement exposé dans l'échantillon puis désorbé thermiquement. Les manipulations étant réduites, les risques de contamination (au laboratoire) sont limités. Des applications sur des molécules sensibles aux contaminations (bisphénol A, ...) ont été développées (matrices alimentaires) et gagneraient à être testées sur des échantillons aqueux.

Le système de valise SBSE, développé par l'IFREMER permet d'équiper et de former simplement les équipes de prélèvements à la réalisation des extractions « au plus près du site ». Suite à cette exposition, les barreaux sont conditionnés et envoyés au laboratoire d'analyse. Cette application fait l'objet d'un livrable (Gonzalez J-L., Laës-Huon A. et al. 2012) et a été déployée lors de l'Etude Prospective 2011-2012 (Abarnou, Bocquené et al. 2013). Cette technique a été appliquée au suivi des HAP, PCBs et pesticides hydrophobes (organochlorés, organophosphorés...) et mise en œuvre par le CEDRE.

L'étape d'extraction a été réalisée par des opérateurs formés par l'IFREMER. Sur le terrain ou au retour au laboratoire (dès que possible), les étalons internes sont ajoutés. L'étape d'extraction est réalisée dans un laboratoire de proximité et seuls les barreaux sont envoyés au laboratoire d'analyse en métropole.

Enfin, pour des situations complexes de prélèvements (eaux marines, suivis d'évènements à distance...), l'IFREMER a développé un système de déploiement in situ qui permet d'automatiser l'étape d'extraction avec un déclenchement à distance (fréquence, évènements...). La stabilité des composés a été évaluée avec succès entre le moment de l'extraction et la récupération du barreau qui peut se faire plusieurs semaines plus tard. Restent à résoudre des difficultés à bas niveaux de concentrations, dues à un bruit de fond résiduel dont la source n'est pas totalement identifiée.

5. Mise en œuvre dans le cadre de la DCE

D'un point de vue « application DCE », le principal frein au déploiement de cette technique reste l'incertitude quant à la prise en compte des matières en suspension lors de l'analyse par SBSE. La DCE exigeant le travail sur eau brute, ce verrou reste primordial à lever pour le développement de cet outil.

5.1 Place de la technique dans les laboratoires prestataires

Le déploiement des analyses par la technique SBSE requiert l'utilisation d'un passeur d'échantillon et d'un système d'injection spécifique qui s'adapte sur les systèmes GC utilisés classiquement. De ce fait, le coût de la mise en place de cette technique reste raisonné (de l'ordre de 50 à 100 k€).

Plusieurs laboratoires d'analyse de routine possèdent d'ores et déjà ce type d'équipement. A ce jour un laboratoire possède déjà une méthode accréditée utilisant cette technique pour des applications agroalimentaire.

Il est difficile de faire un bilan précis du niveau d'utilisation de cette technique dans les laboratoires prestataires. En effet si l'on considère les portées d'accréditation des laboratoires (site COFRAC), aucune accréditation dans le domaine de l'analyse de l'eau ne concerne l'utilisation de la SBSE. Il semble néanmoins que cette technique soit utilisée dans la portée flexible des laboratoires sous la terminologie « extraction liquide-solide ».

Seule une consultation directe des laboratoires nous permettra d'établir le bilan de leur utilisation et de leur niveau de performance sur cette technique.

La principale limitation de cette utilisation est la non reconnaissance de la pertinence de cette technique pour les analyses environnementales en condition réglementaire. Elle est déjà très utilisée pour des suivis industriels (traiteurs d'eau).

5.2 Démarche qualité. QA/QC

La technique SBSE est une technique d'extraction intégrative d'un échantillon ponctuel. A ce titre elle est très comparable aux autres techniques de routine en laboratoire et ne nécessiterait pas de contraintes supplémentaires d'un point de vue qualité.

Les spécificités résident dans l'impossibilité de réanalyser un barreau déjà désorbé et dans les problématiques de rémanence sur le barreau qui demandent un contrôle préalable plus pointu des systèmes analytiques.

L'utilisation des traceurs radiomarqués reste incontournable pour prendre en compte les effets de matrice non encore clairement élucidés.

6. Conclusions et perspectives

L'étude bibliographique présentée dans ce rapport montre l'apport important de cette nouvelle technique à l'analyse des composés organiques à très faibles concentrations.

Des verrous restent à lever (prise en compte des MES, validation complète des méthodes des laboratoires experts...) pour une complète opérationnalité dans le cadre du monitoring réglementaire.

Les travaux prioritaires à entreprendre pour la dissémination de cette technique de manière générale portent sur :

1/ La robustesse et la résistance au vieillissement des barreaux : cette technique étant destructrice (surtout si l'on déporte l'extraction de l'analyse), il sera nécessaire de bien maîtriser la durée de vie des barreaux avant de pouvoir les utiliser sur de larges campagnes, ou de définir arbitrairement un nombre maximal d'utilisations afin de garantir la validité de la donnée.

2/ La compréhension claire et argumentée de l'effet des teneurs en MES et en MO sur les capacités d'absorption des barreaux. En effet ces données n'étant pas disponibles avant extraction, le champ de validité de ces outils définira le type d'échantillons sur lequel ils seront applicables. Des expérimentations en laboratoire sur différentes familles de molécules aux propriétés différentes (Kow essentiellement) seront nécessaires.

Des validations complètes correspondant aux obligations des laboratoires prestataires doivent être mises en œuvre pour entériner les méthodologies développées dans la littérature et les transférer aux laboratoires. La dissémination de la technologie SBSE dans les laboratoires prestataires doit être évaluée, afin que les méthodologies développées puissent être rapidement transférées.

D'un point de vue plus spécifique sur l'amélioration de capacités analytiques sur des molécules problématiques, et compte tenu des différentes recherches effectuées et des limitations des méthodologies actuelles, les familles qui semblent les plus prioritaires sont les suivantes :

Groupe des chlorophénols :

Objectif : amélioration de la stabilité des échantillons (dérivation dans l'échantillon peu stable), diminution de la complexité de la préparation, prise en compte de la problématique DOM (volume d'échantillon important)

Organoétains :

Objectif : abaissement des LQ, suppression de la pollution potentielle lors de l'extraction

Pesticides : Dicofol, bifénox, Cybutryne, Heptachlore et époxyde d'heptachlore ... :

Objectif : abaissement des LQ

Toutes ces molécules présentent des NQE difficilement atteignables. Leur analyse par SBSE semble possible de par leur analogie de structure avec des molécules déjà analysées. De plus, certaines de ces molécules ont été analysées dans la CAMPEX. Une analyse multi-résidus comportant l'intégralité des pesticides organochlorés, organophosphorés pourrait être mise en œuvre et validée et serait du plus grand intérêt d'un point de vue des suivis réglementaires.

Bibliographie

- Abarnou, A., G. Bocquené, M. Champin, G. Durand, J. L. Gonzalez, M. Le Moigne, J. C. Masson, P. Priou and C. Tixier (2013). Etude sur les contaminants émergents dans les eaux françaises. Rapport de l'étude prospective sur les contaminants émergents dans les eaux littorales de la métropole et des DOM. 52 p.
- AFNOR - CEN (1998). Dosage par chromatographie en phase gazeuse de certains chlorophénols dans les eaux. Bruxelles. **EN 12673**.
- Camino-Sánchez, F. Rodríguez-Gómez, A. Zafra-Gómez, A. Santos-Fandila and J. Vilchez (2014). Stir bar sorptive extraction: Recent applications, limitations and future trends. *Talanta* **130**(0): 388-399.
- Camino-Sanchez, F. J., A. Zafra-Gomez, S. Cantarero-Malagon and J. L. Vilchez (2012). "Validation of a method for the analysis of 77 priority persistent organic pollutants in river water by stir bar sorptive extraction in compliance with the European Water Framework Directive." *Talanta* **89**: 322-334.
- Camino-Sanchez, F. J., A. Zafra-Gomez, B. Oliver-Rodriguez, I. Ruiz-Naranjo, J. Ruiz-Garcia and J. L. Vilchez (2012). "Validation of a method for the determination of tributyltin in seawater by stir bar sorptive extraction-liquid chromatography tandem mass spectrometry." *J. Chromatogr. A* **1263**: 14-20.
- Camino-Sanchez, F. J., A. Zafra-Gomez, J. Ruiz-Garcia and J. L. Vilchez (2013). "Screening and Quantification of 65 Organic Pollutants in Drinking Water by Stir Bar Sorptive Extraction-Gas Chromatography-Triple Quadrupole Mass Spectrometry." *Food Analytical Methods* **6**(3): 854-867.
- David, F., B. Tienpont and P. Sandra (2003). "Stir-bar sorptive extraction of trace organic compounds from aqueous matrices." *LC-GC North America* **21** (2): 108-118.
- Gonzalez J-L., Laës-Huon A., Podeur C., Rousseaux P., Forest B., Bignon L. and G. J. (2012). Automatisation de la technique SBSE pour l'analyse des composés organiques dans les eaux ("valise SBSE"). 13p.
- Iparraguirre, A., A. Prieto, P. Navarro, M. Olivares, L. A. Fernandez and O. Zuloaga (2011). "Optimisation of stir bar sorptive extraction and in-tube derivatisation-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry for the determination of several endocrine disruptor compounds in environmental water samples." *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **401**(1): 339-352.
- Krüger, O., G. Christoph, U. Kalbe and W. Berger (2011). "Comparison of stir bar sorptive extraction (SBSE) and liquid-liquid extraction (LLE) for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) in complex aqueous matrices." *Talanta* **85**(3): 1428-1434.
- Llorca-Porcel, J., Martinez-Parreno, E. Martinez-Soriano and I. Valor (2009). "Analysis of chlorophenols, bisphenol-A, 4-tert-octylphenol and 4-nonylphenols in soil by means of ultrasonic solvent extraction and stir bar sorptive extraction with in situ derivatisation." *J Chromatogr A* **1216**(32): 5955-5961.
- Margoum, C., C. Guillemain, X. Yang and M. Coquery (2013). "Stir bar sorptive extraction coupled to liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the determination of pesticides in water samples: Method validation and measurement uncertainty." *Talanta* **116**: 1-7.
- Mathon, E., A. Togola, L. Amalric, J. Ghestem and C. Guillemain (2011). Applicabilité de solutions analytiques alternatives pour l'analyse de polluants organiques dans le cadre des programmes de surveillance DCE dans les DOM. Rapport final 32 p., 32 ann.
- Montero, L., S. Conradi, H. Weiss and P. Popp (2005). "Determination of phenols in lake and ground water samples by stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* **1071**(1-2): 163-169.
- Mulot, J.-U. (2013). Le couplage SBSE + détection enzymatique qui permet de détecter des traces de pesticides dans l'eau directement sur le terrain. SBSE technical meeting, Paris.
- Nie, Y. and T. Albinus (2012). Comparison of EG-Silicone-SBSE and Derivatization-PDMS-SBSE for the Analysis of Phenolic Compounds and Off-flavors in Water. *Gerstel application Note 12/2012*.
- Prieto, A., O. Basauri, R. Rodil, A. Usobiaga, L. A. Fernandez, N. Etxebarria and O. Zuloaga (2010). "Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions." *Journal of Chromatography A* **1217**(16): 2642-2666.
- Prieto, A., O. Zuloaga, A. Usobiaga, N. Etxebarria, L. A. Fernandez, C. Marcic and A. de Diego (2008). "Simultaneous speciation of methylmercury and butyltin species in environmental samples by headspace-stir bar sorptive extraction-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry." *Journal of Chromatography A* **1185**(1): 130-138.
- Togola, A. (2013). Tests d'extraction sur place Application aux Départements d'outre-mer. 21p.
- Wells, M. J. M. (2003). Principles of Extraction and the Extraction of Semivolatile Organics from Liquids. *Sample Preparation Techniques in Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc.: 37-138.



Centre scientifique et technique
Direction des Laboratoires
3, avenue Claude-Guillemin
BP 36009 – 45060 Orléans Cedex 2 – France – Tél. : 02 38 64 34 34
www.brgm.fr