



Evaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduaires : organoétains

Jérôme Beaumont, Farid Aït Ben Ahmad, Francois Lestremau, Serguei Stavrovski, Ahmad El Masri

Décembre 2020

Document final





Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2019, au titre de l'action « thème D - Amélioration des opérations d'analyses physicochimiques ».

Auteurs:

Jérôme Beaumont

Ineris

Jerome.beaumont@ineris.fr

Francois Lestremau

Ineris

Francois.lestremau@ineris.fr

Ahmad El Masri

Ineris

ahmad.el-masri@ineris.fr

Farid Aït Ben Ahmad

Ineris

Farid.ait-ben-ahmad@ineris.fr

Serguei Stavrovski

Ineris

Serguei.stavrovski@ineris.fr

Vérification du document :

Enrica Alasonati

LNE

Enrica. Alasonati@lne.fr

Sébastien Bristeau

BRGM

s.bristeau@brgm.fr

Approbation: Document approuvé le 29/01/2021 par MORIN ANNE

Les correspondants

AFB: Pierre-François Staub: pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr

Ineris: Francois Lestremau

<u>Référence du document</u>: Jérôme Beaumont, Farid Aït Ben Ahmad, Francois Lestremau, Serguei Stavrovski, Ahmad El Masri - Evaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduaires : organoétains - Rapport AQUAREF 2019 - 47 p.

Droits d'usage : Accès libre

Couverture géographique : International Niveau géographique : National

Niveau de lecture : Professionnels, experts

Nature de la ressource : Document

1. INTRODUCTION	7
2. MATÉRIEL ET MÉTHODES	9
2.1 Matériel	9
2.2 Méthode d'extraction et d'analyse	10
3. RÉSULTATS	13
3.1 Extraction par SPE	13
3.2 Extraction par LLE	16
4. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS	20
5. RÉFÉRENCES	21
6. LISTE DES ANNEXES	22

EVALUATION DE MÉTHODES D'ANALYSE DANS LES EAUX RÉSIDUAIRES : ORGANOÉTAINS Jérôme Beaumont, Farid Aït Ben Ahmad, Francois Lestremau, Serguei Stavrovski, Ahmad El Masri

RESUMÉ

Quatre composés organoétains (OTC), les dibutylétain, monobutylétain, triphénylétain et le tributylétain cations, sont inclus dans la liste des substances à suivre dans le cadre de la surveillance des eaux résiduaires STEU et ICPE.

Avec des matrices aussi complexes que les eaux de rejets non traitées, les nombreux interférents présents et notamment les composantes de la matrice peuvent perturber l'analyse. Ainsi, lors de l'exercice RSDE (Rejet de Substances Dangereuses dans l'Eau) ICPE (Installation Classée pour la Protection de l'Environnement), les OTC faisaient l'objet de nombreuses demandes de dérogation par les laboratoires prestataires en charge des analyses de ces substances sur la limite de quantification exigée (20 ng/L pour chacun des organoétains). Des retours sur les difficultés liées à leur analyse ont été également rapportées lors de l'exercice sur le RSDE STEU (Stations de Traitement des Eaux Usées Urbaines) défini par la note technique du 12 aout 2015.

Ces travaux ont visé à étudier la faisabilité analytique pour ces 4 substances sur différentes matrices complexes de type ICPE et STEU, en se focalisant en particulier sur l'étape de préparation d'échantillons. Cette étude s'est donc intéressée aux étapes d'extraction et de purification pour lesquelles différentes approches notamment avant et après l'étape de dérivation ont été testées. Deux types de détection, par ICPMS et par MS/MS ont été également considérés. De plus, à la différence des protocoles utilisés lors d'études précédentes, des étalons internes isotopiquement marqués ont été utilisés pour chacun des organoétains étudiés.

Aucune différence majeure n'a été constatée au niveau des effets matrices obtenus entre les 2 types de détection. Cependant, sur les expériences menées dans cette étude, des variations de signal très importantes ont été constatées avec les analyses par GC/ICPMS qui semblent plus sensibles à des effets de matrices que la détection par GC/MSMS.

L'impact le plus important a été obtenu par l'utilisation d'étalons internes isotopiquement marqués spécifiques. En effet, pour toutes les étapes d'extraction, de purification ou de détection testés, leur utilisation a permis de compenser efficacement tous les effets matrices (amplification et suppression de signal) produits tout au long de la chaine analytique et d'aboutir à des résultats pertinents.

Ainsi, l'utilisation d'étalons internes isotopiquement marqués pour chacun des composés d'intérêts semble indispensable pour les analyses d'organoétains dans des matrices aussi complexes que les eaux de rejets.

Mots clés (thématique et géographique) :

Organoétains, eaux résiduaires, méthodes d'extraction et de purification, étalons internes

EVALUATION OF ANALYTICAL METHODS FOR WASTE WATER: ORGANOTINS Jérôme Beaumont, Farid Aït Ben Ahmad, Francois Lestremau, Serguei Stavrovski, Ahmad El Masri

ABSTRACT

Four organotin compounds (OTCs), dibutyltin, monobutyltin, triphenyltin and tributyltin cations, are included in the list of substances to be monitored as part of WWTP and ICPE wastewater monitoring. With matrices as complex as untreated wastewater, the many interfering agents present, and in particular the components of the matrix, can disrupt the analysis. Thus, during the exercise RSDE ICPE, organotins were the subject of numerous exemption requests by the routine laboratories in charge of analyzes of these substances on the required limit of quantification (20 ng/L for all OTC compounds). Feedback on the difficulties related to their analysis was also reported for the exercise on the RSDE STEU.

This study therefore aimed to evaluate the analytical feasibility of these 4 substances on different complex matrices of ICPE and WWTP type, focusing in particular on the sample preparation step. This work has mainly focused on the extraction and purification steps for which different approaches, especially before and after the derivation step, have been tested. Two types of detection, by ICPMS and by MS / MS were also considered. In addition, unlike the protocols used in previous studies, isotopically labeled internal standards were used for each of the organotins studied.

No major difference was observed in the matrix effects noticed between the 2 types of detection. However, on the experiments carried out in this study, very large signal variations were observed with analyzes by GC / ICPMS which appear to be more sensitive to matrix effects compared to detection by GC / MSMS.

However, the greatest impact was produced by the use of specific isotopically labeled internal standards. Indeed, for all the different steps of extraction or detection methods tested, their use led to effectively compensate for all the matrix effects (suppression or exaltation of the signal) produced throughout the analytical chain and to achieve relevant results.

Thus, the use of isotopically labeled internal standards for each of the compounds of interest seems essential for analyzes of organotins in matrices as complex as wastewater

Key words (thematic and geographical area):

Organotins, waste water, extraction and purification method, internal standard

1. INTRODUCTION

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 contribue ainsi largement à une dissémination dans les écosystèmes aquatiques continentaux. Un organoétain, le tributylétain (TBT), a été inclus dans la liste des substances prioritaires de la directive cadre eau (DCE) dès son introduction en 2000 [1].

D'autres OTC sont également utilisés industriellement et peuvent ainsi être retrouvés dans les eaux usées. Par conséquent, en plus du TBT, 3 autres OTC, les monobutylétain (MBT), dibultylétain (DBT) et triphénylétain (TPhT), ont été inclus pour la surveillance dans les matrices rejets, stations de traitement des eaux usées STEU [2] et Installations Classées pour la Protection de l'Environnement ICPE [3]. Le TBT fait également partie du calcul de l'assiette de la redevance des substances dangereuses pour l'environnement [4].

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 (voir tableau 1). Dans les eaux de rejet, le taux de matière organique des matières en suspension (MES) est généralement relativement élevé par rapport aux milieux naturels ce qui favorise l'adsorption sur les fractions particulaires/solides [5]. Ainsi, pour le MBT, 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 matières en suspensions diminue [6]. L'étude des données du RSDE (Rejet de Substances Dangereuses dans l'Eau) ICPE (Installation Classée pour la Protection de l'Environnement) pour les échantillons avec un taux de MES > 250 mg/L, pour lesquels une analyse distincte de la phase dissoute et de la phase particulaire avait été réalisée, ont montré un taux de partition pour la phase particulaire respectivement pour les MBT, DBT et TBT de 57%, 68%, 68% [7]. Enfin, lors de travaux AQUAREF [8], il avait été également observé que les OTC étaient très majoritairement adsorbés sur la fraction particulaire et pratiquement exclusivement pour des taux de MES équivalent à 300 ma/L.

Dans le cadre de la surveillance régulière, les organoétains sont généralement analysés après une préparation d'échantillon comprenant une étape de dérivation (par exemple comme pour la méthode NF EN ISO 17353 [9]) par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS). D'autres types de détecteur à base de spectrométrie de masse, en tandem (MS/MS) ou par plasma à couplage inductif (ICPMS) [10] sont également couramment utilisés.

Avec des matrices aussi complexes que les eaux de rejets non traitées, les nombreux interférents présents et notamment les composantes de la matrice peuvent potentiellement perturber l'étape de dérivation par compétition avec l'agent dérivant et empêcher d'obtenir un rendement de dérivation satisfaisant. Ainsi, lors de l'exercice sur le RSDE ICPE, les OTC faisaient l'objet de nombreuses demandes de dérogation par les laboratoires prestataires en charge des analyses de ces substances sur la LQ exigée [11]. Des retours sur les difficultés liées à leur analyse ont été également remontés pour l'exercice sur le RSDE STEU défini par la note technique du 12 août 2015 [2].

Face à ces difficultés, une enquête auprès des laboratoires d'analyse environnementale et une analyse documentaire des méthodes analytiques existantes disponibles dans la littérature scientifique et la documentation normative, ont été réalisées en se focalisant sur un groupe de substances problématiques dont les organoétains. Le travail documentaire a été élargi à d'autres domaines que celui de l'environnement pour plus d'exhaustivité. Un bilan des méthodes de préparation d'échantillons et notamment de purification a été dressé en 2019 [12]. Il a été conclu qu'une préparation d'échantillons spécifique aux matrices rejets était nécessaire pour en fiabiliser la surveillance.

Ainsi, après des travaux sur les alkyphénols en 2018 [13], cette étude est consacrée à l'analyse des 4 organoétains visés dans la surveillance des eaux de rejets. Elle a visé en particulier à étudier la faisabilité analytique sur différentes matrices complexes de type ICPE et STEU, en se focalisant en particulier sur l'étape de préparation d'échantillons. Les travaux se sont principalement intéressés aux étapes d'extraction et de purification pour laquelle différentes approches notamment avant et après l'étape de dérivation ont été testées. Deux types de détection avec un couplage GC, par ICPMS (plus sensible) et par MS/MS (plus couramment utilisé par les laboratoires prestataires) ont été également considérés.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 MATÉRIEL

Cation Triphénylétain

Composés étudiés et solutions étalons

Les organoétains considérés lors de cette étude sont présentés dans le tableau cidessous :

Code **Abréviation Formule** N° CAS Composés Sandre Cation Monobutylétain **MBT** C₄H₉Sn³⁺ 78763-54-9 2542 Cation Dibutylétain DBT $(C_4H_9)_2Sn^{2+}$ 1002-53-5 7074 Cation Tributylétain TBT $(C_4H_9)_3Sn^+$ 36643-28-4 2879

Tableau 1. Liste des OTC considérés lors de cette étude

Pour plus de renseignements sur les organoétains, un mémo AQUAREF est disponible sur le site AQUAREF récapitulant les informations sur la codification Sandre, les aspects réglementaires et certains points d'intérêt au niveau analytique [14].

 $(C_6H_5)_3Sn^+$

668-34-8

6372

TPhT

Solutions d'étalons et d'étalons internes

Des solutions mères individuelles à 1 mg/mL en organoétain cations ont été préparées dans le méthanol à partir de produit de pureté supérieure à 95% provenant de A2S et Sigma-Aldrich.

Une solution fille contenant tous les composés ciblés à une concentration de 0,5 µg/mL en organoétain cations dans l'acétonitrile a été utilisée pour les dopages.

Des étalons internes isotopiquement marqués (MBT d9, DBT d18, TBT d27, TPhT d15) ont été utilisés pour chacun des composés suivis. Des solutions mères individuelles à 1mg/mL en organoétain cations ont été préparées dans l'éthanol à partir de produit de pureté supérieure à 95% provenant de CDN Isotopes.

Une solution fille contenant tous les étalons internes à une concentration de 10 µg/mL en organoétain cations dans le méthanol a été utilisée.

Matrices utilisées

Cinq matrices d'eaux de rejets ont été utilisées :

- eau synthétique (appelée « synthétique » dans les graphes) (matrice indiquée par la FD T 90-230 [15] sous le nom « Effluent synthétique 3 ») préparée par dilution dans 1 litre d'eau minérale « Évian » de 10 mL de Viandox® (solution à 1%), 1 g de levure de boulanger fraiche et 0,1 mL d'huile végétale (isio 4 de Lesieur),
- eau provenant d'un effluent d'eau de sortie d'une industrie textile (« Textile »),
- eau provenant d'un effluent d'eau de sortie de papeterie (« Papeterie »),
- deux eaux d'entrée de STEU: eau de la station de Montataire (« STEU Montataire »), Oise et eau de la station de Villers St Paul, Oise (« STEU Villers »)).

Les caractéristiques physico-chimiques des eaux testées sont présentées en annexe 1. Il peut être notamment observé que la gamme de pH s'étend entre 6,4 et 8,5, les taux de MES entre 16 et 640 mg/L et le taux de COT de 26 à 520 mg/L.

Pour les analyses des eaux synthétique, STEU Montataire et Villers 200 mL ont été utilisés, et 100 mL pour les eaux de textile et de papeterie.

Pour chaque technique mise en œuvre, tous les échantillons ont été analysés avant et après dopage.

Tous les essais ont été effectués en triplicat.

Instrumentation

Les analyses ont été effectuées sur 2 types d'appareils distincts :

- par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse plasma à couplage inductif (GC/ICPMS Agilent 7500). Ce type de couplage permet d'obtenir une sensibilité analytique importante mais est peu courant dans les laboratoires prestataires.
- par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse en tandem (GC/MS/MS Agilent 7010). Ce type de couplage permet une détection plus généraliste. Ainsi, il constitue un instrument de base des laboratoires prestataires pour l'analyse de polluants organiques, dont les OTC, à l'état de traces dans les milieux agueux.

Le GC/ICPMS est a priori un appareil plus sensible que le GC/MSMS pour la détection des organoétains. La comparaison des sensibilité analytiques entre les 2 appareils utilisés dans cette étude a cependant permis d'obtenir un niveau identique pour la LQ instrumentale dans les 2 cas, avec un point bas de la gamme d'étalonnage à 1 ng/mL.

Ce point est cependant à pondérer car les générations d'instruments utilisés ne sont pas les mêmes. Le GC/ICPMS utilisé est un instrument datant de plus de 10 ans alors que le GC/MSMS employé est d'une génération datant de 2 ans. Cela montre cependant que les dernières générations de GC/MSMS peuvent permettre d'atteindre de très bonnes performances en matière de sensibilité pour la détection de ces substances.

Dans les 2 cas, la séparation est obtenue avec une colonne ZB-5MS Plus (30 m \times 0,25 mm \times 0.25 μ m, Phenomenex).

2.2 MÉTHODE D'EXTRACTION ET D'ANALYSE

Méthodes analytiques sélectionnées

La méthode analytique utilisée est basée sur la méthode décrite dans la fiche MA-33 de 2010 [10]. Des travaux menés en 2011 [8] sur les eaux résiduaires montraient le besoin d'adapter la MA-33 pour permettre la mesure des OTC dans des eaux résiduaires chargées en MES. Le rapport indiquait que 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, pourraient contribuer à une sous-estimation de la concentration mesurée notamment pour les formes monosubstituées. Cette étude soulignait aussi que la filtration des eaux avant extraction et le dosage séparé des fractions dissoute et particulaire pourraient permettre d'obtenir un meilleur résultat notamment pour les composés di- ou tri-alkylés.

Pour les analyses de ces travaux, 2 approches ont été testées :

- la méthode décrite dans la fiche méthode MA-33, qui emploie l'extraction liquide/liquide a été reprise. Cette approche ne prévoit pas de prétraitement spécifique de l'échantillon (séparation de phase par exemple). Pour prendre en compte l'impact matriciel important des eaux de rejets, quelques modifications ont été apportées. Ainsi, l'agent de dérivation est dans une solution plus concentrée à 200 mg/mL dans l'éthanol (à la place de 20 mg/mL dans l'eau). Le volume ajouté de cette solution est de 5 mL au

lieu de 0,5 mL. Des étalons internes isotopiquement marqués ont été également incorporés à la place des étalons internes décrits dans cette méthode.

Afin d'être dans les conditions plus défavorables, même les matrices présentant un taux de matières en suspensions supérieurs à 250 mg/L ont été extraites sans passer par une séparation des phases.

- suivant les recommandations de [8], une autre méthode d'extraction/purification, basée sur la SPE, a été évaluée. Ainsi, après ajout des étalons internes, les échantillons ont été filtrés à 0,45 μm puis la fraction particulaire extraite séparément. Le filtre contenant les matières en suspension a été extrait selon un protocole basé sur celui décrit dans la fiche méthode MA-39 - OTC dans les sédiments [16] avec un mélange (1/1/1, v/v/v) de méthanol, eau ultrapure et d'acide acétique glacial. L'extraction par ultrasons a été remplacée par une agitation vortex de 15 min à 2500 tr/min. L'extrait (10mL) a été ensuite ajouté à la phase aqueuse et l'extraction par SPE effectué avant d'accomplir l'étape de dérivation sur l'éluant SPE.

Dans l'optique de l'amélioration de ces approches au regard des matrices complexes (comme les eaux de rejets) étudiées, une étape de purification par chromatographie sur gel perméable (GPC) après l'étape de dérivation a été également évaluée.

Un schéma récapitulatif des processus analytiques utilisés est présenté en figure 1.

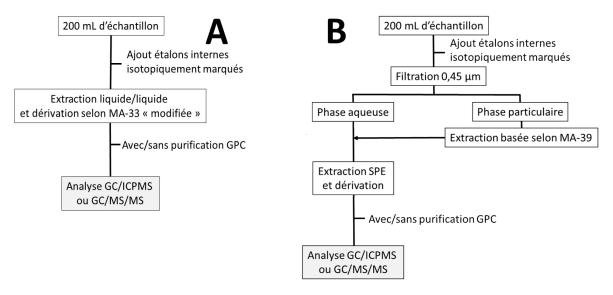


Figure 1 : Schéma descriptif des protocoles testés : A : par extraction liquide/liquide et B avec séparation des phases et extraction SPE (pour les eaux de papeterie et de textile, 100 mL d'échantillon ont été utilisés)

Dopage des échantillons

Dans le cadre de cette étude, toutes les matrices ont été analysées sans et avec dopage des substances étudiées. Le dopage a été effectué par ajout de 200 µL d'une solution de mélange à 0,5 µg/mL pour obtenir une concentration ajoutée de 500 ng/L par composé. La concentration de 500 ng/L pour le dopage a été sélectionnée car l'ajout à ce niveau de concentration permettait de distinguer et d'évaluer les pertes de composés en termes de récupération et de rendements.

Un temps de contact d'environ 24h à 4°C a été utilisé pour tous les échantillons dopés avant d'entamer le traitement d'échantillon.

50 μL d'étalons internes d'une solution à 10 μg/mL ont été ajoutés à l'échantillon avant extraction pour obtenir une concentration finale dans l'extrait de 1000 ng/L par composé.

Etalons internes choisis

Pour la fiche méthode MA-33, l'utilisation de 4 étalons internes, les monoheptylétain, diphénylétain, tripropylétain et tétrapropylétain, est décrite. Ces étalons internes sont des organoétains mais ils avaient été choisis car la probabilité de les retrouver dans des échantillons environnementaux est faible et également car ils devaient impérativement être séparés chromatographiquement des composés parents, comme la détection à base de GC-ICPMS n'est pas sélective entre les composés comprenant de l'étain.

Pour les travaux de cette étude, comme seuls 4 composés étaient suivis, des étalons internes isotopiquement marqués ont pu être utilisés. En effet, ces substances présentent l'avantage d'être disponibles commercialement et plus représentatives et donc permettent d'apporter une correction plus efficace sur les résultats, à la différence des autre étalons internes précédemment utilisés qui avaient été choisis pour être représentatifs des différentes classes de substitution des étains (de mono à tétra- alkyl substitution). Les étalons internes isotopiquement marqués ont également pu être utilisés car ils ne présentaient pas d'interférences spectrométriques par GC/MS/MS mais ils pouvaient également être séparées chromatographiquement des composés parents ce qui pouvait autoriser leur application en GC/ICPMS (il a été aussi vérifié qu'ils pouvaient être séparés des autres OTC décrits dans la fiche MA-33). Procédés d'extraction/purification choisis.

Sur la base du bilan du rapport [12] qui a permis d'identifier des méthodes de purification adaptées (voir annexe 2) ou de procédés utilisés au laboratoire, plusieurs méthodes de purification ont fait l'objet de tests préliminaires sur des matrices simplifiées (eau MQ ou eau de source).

Extraction/purification par SPE

Deux procédés d'extraction/purification sur phase solide (SPE) ont été testés : par cartouche C18 ou HLB. Les cartouches utilisées étaient des cartouches Bond Elut de 3mL remplies de 500mg ou 200mg de phase C18 (Agilent Technologies) ou des cartouches de 3mL remplies de 60mg de phase HLB (Waters Corporation).

Par rapport à la fiche méthode MA-33 [10] et pour s'assurer d'une meilleure compatibilité avec la mise en œuvre de la technique SPE, des essais sur des matrices simples (eau MQ) ont été également effectués en faisant varier le pH et la teneur en sel, ainsi que sur l'ajout d'un agent de complexation au niveau de la fraction aqueuse avant extraction SPE. Ainsi, des essais avec ou sans agents de complexation (2 ont été évalués : tropolone et diéthyl dithiocarbamate), à diffèrent pH (pH 2 et pH 7) et avec ou sans ajout de sel ont été menés pour les 2 cartouches retenues. L'ajout de tropolone a été déterminé particulièrement efficace pour obtenir une meilleure récupération des OTC mono substitués. De meilleurs résultats d'extraction ont été globalement obtenus pour les 2 cartouches avec une fraction aqueuse à pH 2, 20 g/L de NaCl et de la tropolone (ajout de 0,5 mL d'une solution de tropolone à 1% dans 200 mL d'eau). Dans ces conditions et par rapport aux 4 composés visés, l'utilisation d'une cartouche C18 est apparue comme la mieux adaptée et a été sélectionnée. Des essais sur la quantité de phase et les volumes d'élution ont été également effectués pour aboutir à la sélection de cartouches C18 de 200 mg avec une élution par acétonitrile de 12 mL.

L'application de cette approche couplée à l'utilisation d'étalons internes isotopiquement marqués à des eaux de source (Evian) et de rivière (eau de l'Oise) a permis d'obtenir de bons résultats de concentrations mesurées pour les 4 composés suivis (entre 103 et 108% par exemple pour l'eau de l'Oise).

Purification après extraction

Deux méthodes de purification ont été considérées pour une purification après extraction.

- Purification par SPE « organoétains cartouches » (16mg/5mg Florisil®/ silica-gel) (Restek). Ces cartouches sont adaptées selon le fabricant « pour le « clean-up » du butylétain et phénylétain dans les sols, l'eau ou les biotes » et ont fait l'objet d'une note d'application incluant notamment les 4 molécules visées par cette étude [17].
- Purification par GPC (phase en bio-beads SX3 Biorad (Colonne Omnifit® EZ SolventPlus en verre : Longueur 500 mm/ Diamètre 25mm), élution par DCM, la fraction jusqu'à 22 min est jetée et la fraction entre 22 et 35 min conservée.

Des essais effectués selon la méthode MA-33 sur de l'eau d'Evian sans et avec MES (~ 30 mg/L provenant d'eau de l'Oise) avec ces 2 procédés de purification ont montré que des rendements de récupération très bas (entre 0 et 27%) ont été obtenus pour les 4 OTC testés avec la cartouche « organoétains cartouches » alors que des rendements plus acceptables (entre 30 et 70 %) ont été obtenus avec la GPC. Suite à ces tests préliminaires, il a été décidé de sélectionner la méthode de purification par GPC pour les tests sur matrices. Les extraits analysés sans purification ont été repris puis soumis à une purification par GPC. Ces extraits ont été analysés ensuite uniquement par GC/MSMS.

Les conditions détaillées des procédés de purification utilisés sont présentées en annexe 2.

3. RÉSULTATS

3.1 EXTRACTION PAR SPE

Les résultats obtenus par extraction sur SPE comme décrit selon le protocole de la figure 1. B sont présentés dans cette section.

Analyse des échantillons non-dopés

Les résultats des 5 échantillons non-dopés analysés par GC/ICPMS et GC/MSMS sont présentés en détail en annexe 3. Les organoétains suivis ont été quantifiables dans chacun des échantillons. Des concentrations aux alentours de 250 ng/L ont été en particulier obtenues pour le MBT dans les échantillons d'eaux d'entrée de STEU. Des concentrations comparables ont été obtenues pour les 2 types d'analyses par GC/ICPMS et GC/MSMS.

Analyse des échantillons dopés à 500 ng/L

Les taux de récupération ont été mesurés en comparant directement les aires brutes des échantillons par rapport aux aires brutes de l'étalon de même concentration de la gamme d'étalonnage. Ces taux de récupération dans les échantillons dopés à 500 ng/L sont présentés dans la figure ci-dessous pour les analyses par GC/ICPMS et GC/MSMS (les chromatogrammes correspondants à ces injections sont également présentés en annexe 4).

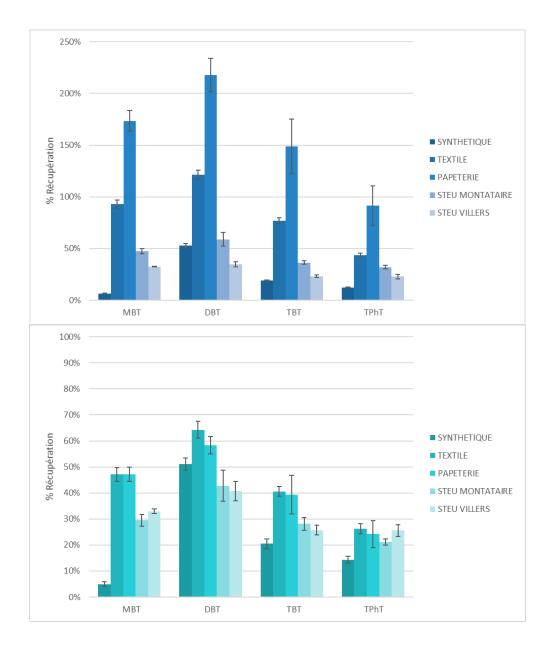


Figure 2 : Récupérations calculées pour les échantillons avec dopage à 500 ng/L (avec soustraction par rapport aux valeurs déterminées dans les échantillons non-dopés) des composés suivis dans les différents effluents pour l'extraction SPE analysés par GC/ICPMS (haut/bleu foncé) et GC/MSMS (bas/bleu clair)(n=3)

Concernant les injections par GC/ICPMS, pour la matrice d'eaux de rejets de papeterie, les niveaux de récupération mesurés semblent avoir été fortement impactés par des effets de matrices/instabilité de signal ce qui a pu conduire à une surestimation. En effet, des résultats relativement comparables ont été déterminés entre les taux de récupération obtenus par GC/ICPMS et GC/MSMS pour les 3 autres matrices. Ces taux de récupération sont très faibles pour la matrice synthétique, de l'ordre de 5% et s'établissent entre 20 et 50 % pour les autres matrices. Ces faibles taux de récupération pourraient être liés aux taux plus élevés du taux de COT et/ou de MES dans ces échantillons par rapport à ceux des eaux de rejets industriels. Les chromatogrammes aussi bien pour les analyses par GC/ICPMS que par GC/MSMS ne montrent pas de pics interférents majeurs (annexe 4).

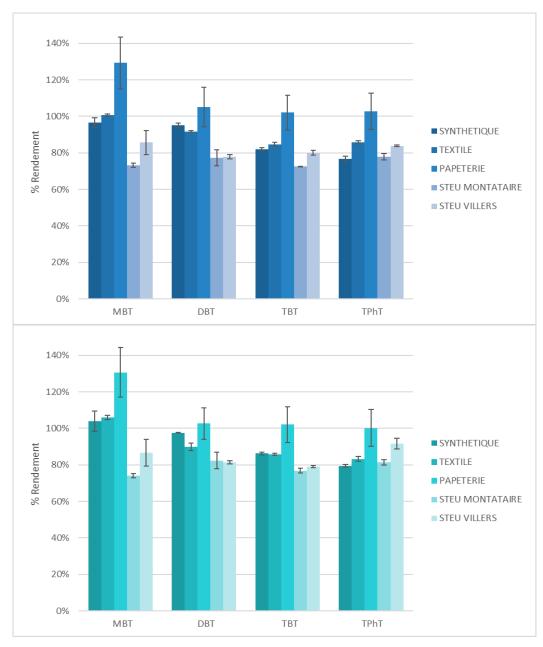


Figure 3 : Rendements calculés avec prise en compte des étalons internes pour les échantillons avec dopage à 500 ng/L (avec soustraction par rapport aux valeurs déterminées dans les échantillons non-dopés) des composés suivis dans les différents effluents pour l'extraction SPE analysés par GC/ICPMS (haut/bleu foncé) et GC/MSMS (bas/bleu clair)(n=3)

L'utilisation d'étalons internes isotopiquement marqués, qui ont subi les mêmes effets de matrices et de variabilité du signal ont permis de compenser efficacement les diverses variations expérimentales. Ainsi, les rendements obtenus, qui sont calculés en tenant compte de la correction par les étalons internes, sont acceptables pour tous les composés et matrices testées car situés entre 78 et 130%. Les résultats obtenus par GC/ICPMS et GC/MSMS pour l'injection des mêmes extraits sont très proches.

Analyse des échantillons dopés à 500 ng/L avec purification par GPC

Les résultats détaillés sont présentés en annexe 5. Des résultats aberrants ont été obtenus pour les 2 échantillons de STEU peut être provoqués par des problèmes matriciels spécifiques à ces extraits lors de l'étape de GPC. Pour les autres échantillons, la mise en œuvre de cette étape n'a pas apporté d'amélioration par rapport à une méthode sans purification et des résultats comparables en termes de taux de récupération ou de rendements ont été obtenus.

3.2 EXTRACTION PAR LLE

Les résultats obtenus par extraction sur LLEE comme décrit selon le protocole de la figure 1. A sont présentés dans cette section.

Analyse des échantillons non-dopés

Les résultats des 5 échantillons analysés sans dopage sont présentés en annexe 3. Les résultats obtenus par GC/ICPMS sont très semblables à ceux obtenus par GC/MSMS. Des concentrations inférieures à celles constatées pour les essais par SPE ont été observées. Ainsi, pour les eaux de STEU, les concentrations maximales en MBT sont établies à 80 ng/L. Des concentrations inférieures sont également observées pour les autres substances avec des taux proches ou inférieurs à la LQ pour le TBT et le TPhT. Ces différences pourraient être attribuées à des performances d'extraction des composés visés moindre avec la technique LLE, notamment sur les composés adsorbés sur les MES, par rapport à celle pratiqué par séparation de phase/SPE.

Analyse des échantillons dopés à 500 ng/L.

Les résultats des analyses des échantillons dopés à 500 ng/L sont présentés dans la figure ci-dessous (les chromatogrammes correspondant à ces injections sont présentés en annexe 4).

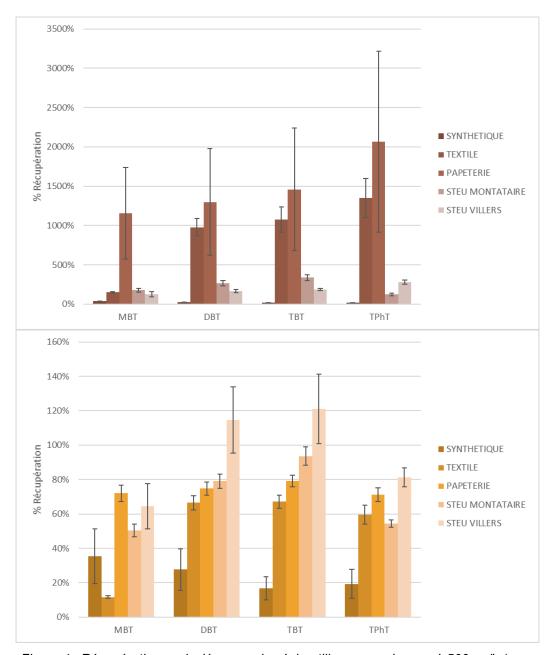


Figure 4 : Récupérations calculées pour les échantillons avec dopage à 500 ng/L (avec soustraction par rapport aux valeurs déterminées dans les échantillons non-dopés) des composés suivis dans les différents effluents pour l'extraction LLE analysés par GC/ICPMS (haut/rouge foncé) et GC/MSMS (bas/orange)(n=3)

Pour les taux de récupération, la dérive de signal constatée pour les 2 matrices d'eaux de rejets textile et papeterie pour les extractions par SPE et analyse GC/ICPMS s'est accrue avec cette série d'analyse avec des valeurs très importantes (au-delà de 1000%). Pour les 2 eaux de STEU et avec ce mode d'analyse, un impact de ces matrices sur le signal est également constaté avec des taux de récupération compris entre 124 et 340 %. Le TPhT présente également une déformation du pic pour l'analyse de ces 2 matrices par GC/ICPMS et une influence de la matrice peut être constatée pour l'analyse du MBT par GC/MSMS (annexe 4). Pour l'eau synthétique et les 2 types d'analyse par GC/ICPMS et GC/MSMS, les récupérations restent faibles (entre 19 et 40% selon les composés). Pour les autres matrices analysées par GC/MSMS, et hormis pour le MBT dans l'eau de rejets textile à 12%, les taux de récupération obtenus sont plus importants que ceux constatés par extraction SPE et s'échelonnent entre 54 et 121%. Hormis pour les cas cités plus haut, les chromatogrammes pour les analyses par GC/ICPMS et GC/MSMS ne présentent pas d'interférences majeures selon les substances/matrices (annexe 4).

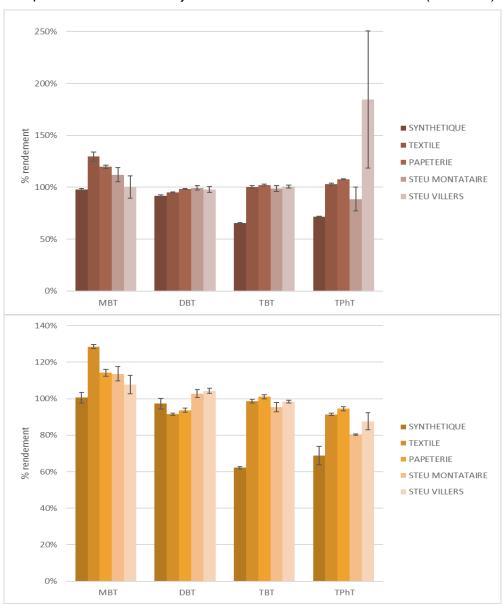


Figure 5 Rendements calculés pour les échantillons avec dopage à 500 ng/L (avec soustraction par rapport aux valeurs déterminées dans les échantillons non-dopés) des composés suivis dans les différents effluents pour l'extraction LLE analysés par GC/ICPMS (haut/rouge foncé) et GC/MSMS (bas/orange)(n=3)

Comme pour les extractions par SPE, l'utilisation d'étalons internes spécifiques permet de compenser très efficacement les problèmes constatés particulièrement pour les analyses par GC/ICPMS. En effet, les rendements obtenus avec ce mode d'analyse sont acceptables (entre 72 et 130 %), hormis pour le TBT (65%) dans l'effluent synthétique et le TPhT (185%) dans l'eau de STEU Villers. Pour les analyses par GC/MSMS, hormis pour le TBT et le TPhT dans l'eau synthétique calculés respectivement à 62 et 69%, les autres rendements sont acceptables et compris entre 80 et 129%.

Même si cela n'a pas été testé dans le cadre de cette étude, il peut être raisonnablement supposé que l'utilisation des 4 étalons internes, les monoheptylétain, diphénylétain, tripropylétain et tétrapropylétain, utilisés dans la MA-33 et recommandés dans la norme NF EN ISO 17353, n'aurait probablement pas amené une correction aussi efficace car ces composés ont été choisis pour représenter chacune des classes de substitution des OTC, mais des différences importantes subsistent dans leurs caractéristiques moléculaires (par exemple entre le diphénylétain qui comporte des groupements phényls et le dibutylétain qui comprend des chaines linéaires). Ces résultats démontrent ainsi que l'utilisation d'étalons internes spécifiques permet dans ce cas de compenser efficacement les différents aspects du processus analytiques (de la préparation d'échantillon à l'acquisition).

Analyse des échantillons dopés à 500 ng/L avec purification par GPC

Les résultats détaillés sont présentés en annexe 5. A la différence de ce qui a été observé pour les extraits SPE, les échantillons de STEU Montataire et Villers n'ont pas engendré de problèmes particuliers. Ainsi, pour tous les échantillons et selon l'observation déjà faite pour les résultats d'extraits SPE, la mise en œuvre de cette étape n'a pas apporté d'amélioration par rapport à une méthode sans purification avec des résultats comparables en termes de taux de récupération ou de rendements obtenus.

4. CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

Comme constaté pour les résultats du RSDE ICPE et lors du retour des laboratoires concernant l'exercice sur le RSDE STEU, l'analyse des organoétains présente une difficulté importante dans des matrices complexes comme les rejets. En effet, les interférences matricielles peuvent venir perturber les différentes étapes du protocole analytique et entrainer un impact sur la fiabilité des résultats rendus.

Ces travaux ont donc visé à comparer les différentes approches analytiques pour ces 4 substances dans différentes matrices complexes de type ICPE et STEU, en se focalisant en particulier sur l'étape de préparation d'échantillons. Cette étude s'est donc intéressée aux étapes d'extraction et de purification pour lesquelles différentes approches, notamment avant et après l'étape de dérivation, ont été testées. Deux types de détection, par ICPMS et par MS/MS ont été également considérés.

De plus, à la différence des protocoles utilisés lors d'études précédentes, des étalons internes isotopiquement marqués ont été utilisés pour chacun des organoétains étudiés. Aucune différence majeure n'a été constatée au niveau des rendements obtenus entre les 2 types de détection.

En conclusion, sur la base des essais réalisés, les constats et préconisations suivants peuvent être faits :

- Des variations de réponses très importantes ont été constatées avec les analyses par GC/ICPMS qui semble plus sensible à des effets de matrices par rapport à la détection par GC/MSMS;
- Sur les analyses d'échantillons dopés, l'extraction LLE a généralement permis d'obtenir de meilleurs taux de récupération que l'extraction par SPE. Cependant, l'analyse d'échantillons non-dopés a montré que l'analyse LLE semblait fournir des résultats inférieurs à ceux obtenus par SPE ce qui montre que pour des échantillons complexes avec un fort taux de MES, les OTC (qui ont tendance à s'adsorber fortement sur les MES), devraient être analysés avec séparation de phases comme préconisé pour des échantillons avec des taux de MES > 250 mg/L.
- La purification par GPC n'apporte pas d'amélioration par rapport à une méthode sans purification ;
- L'impact sur les résultats le plus important a été produit par l'utilisation d'étalons internes isotopiquement marqués spécifiques. En effet, dans tous les cas de méthodes d'extraction ou de détection testés, leur utilisation a permis de compenser efficacement tous les effets perturbateurs produits tout au long de la chaine analytique et d'aboutir à des résultats pertinents.

Ainsi, l'utilisation de **d'étalons internes isotopiquement marqués pour chacun des composés d'intérêts** semble indispensable pour les analyses d'organoétains dans des matrices aussi complexes que les eaux de rejets.

5. RÉFÉRENCES

- [1] Directive n° 2013/39/UE du 12/08/13 modifiant les directives 2000/60/CE et 2008/105/CE en ce qui concerne les substances prioritaires pour la politique dans le domaine de l'eau
- [2] Note technique du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction
- [3] Circulaire du 5 janvier 2009 relative à la mise en œuvre de la 2ème phase de l'action RSDE pour les ICPE soumises à autorisation
- [4] Décret no 2014-1578 du 23 décembre 2014 relatif à la prise en compte des substances dangereuses pour l'environnement dans le calcul de l'assiette de la redevance pour pollution de l'eau d'origine non domestique
- [5] J. Poerschmann, F-D. Kopinke, J. Pawliszyn, Environ. Sci. Technol., 1997, 31, 3629-3636
- [6] K. Fent, M.D. Muller, Environ. Sci. Technol., 1991, 25, 489-493
- [7] A. Assoumani, Etude de la partition de substances dangereuses pour le milieu aquatique entre la phase particulaire et la phase aqueuse des rejets industriels Rapport INERIS 2019
- [8] J. Beaumont, C. Chatellier, F. 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 chloroalcanes à chaines courtes Rapport AQUAREF 2011
- [9] Norme NF EN ISO 17353, Qualité de l'eau, Dosage de composés organostanniques sélectionnés, 2005
- [10] Fiche méthode Aquaref MA-33 « OTC dans les eaux » http://www.aquaref.fr/system/files/MA33 130810.pdf
- [11] Lepot B., Lestremau F., Les substances dangereuses pour le milieu aquatique dans les rejets industriels action nationale de recherche et de réduction des rejets de substances dangereuses dans l'eau par les installations classées (RSDE) seconde phase retour d'expérience sur le volet métrologique Rapport INERIS 2016
- [12] Assoumani A., Amélioration de la surveillance dans les matrices complexes stratégies de traitement d'échantillons pour l'analyse d'alkylphénols, organoétains et PBDE, rapport INERIS, 2019
- [13] F. Lestremau, S. Stavrovski, A. El Masri, Evaluation de méthodes d'analyse dans les eaux résiduaires : alkylphénols (nonyl et octyl) et leurs éthoxylés Rapport AQUAREF 2018
- [14] Mémo AQUAREF: Surveillance des organoétains. (https://www.aquaref.fr/memostechniques)
- [15] FD T 90-230 (2015) : Qualité de l'eau Caractérisation des méthodes d'analyses Guide pour la sélection d'une matrice représentative d'un domaine d'application
- [16] Fiche méthode Aquaref MA-39 « OTC dans les sédiments »
- https://www.aquaref.fr/system/files/Aquaref_2013_D1b_INERIS_MA39_OTC_sediments_VF.pdf
- [17] Note d'application Restek : Sample Preparation and GC Analysis of Organo Tin Compounds
- https://www.restekgmbh.de/sites/default/files/technical-library/59550b.pdf
- [18] NF EN ISO 23161 (2018) Qualité du sol Dosage d'une sélection de composés organostanniques Méthode par chromatographie en phase gazeuse

6. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation
Annexe 1	Caractérisation des matrices rejets testées
Annexe 2	Descriptifs des méthodes de purification testées pour l'analyse des organoétains
Annexe 3	Résultats détaillés pour les analyses des échantillons non dopés
Annexe 4	Chromatogrammes des analyses d'échantillons d'eau de rejets
Annexe 5	Résultats obtenus après avoir traité les extraits par une étape de GPC

ANNEXE 1
Caractérisation des matrices rejets testées

	Norme	Unités	Eau de rejet synthétique	Eau de rejets industrie textile	Eau de rejets industrie papeterie	Eau d'entrée de STEU Montataire	Eau d'entrée de STEU Villers St Paul
рН	NF EN ISO 10523	1	6,4	8,5	8,4	7,6	7,6
Conductivité avec correction automatique à 25°C	NF EN 27888	μS/cm	4570	2900	1270	1570	1630
MES sur filtre sans liant Sartorius	NF EN 872	mg/l	640	16	16	520	360
Carbone organique total	NF EN 1484	mg(C)/L	520	40	26	140	140

ANNEXE 2

Descriptifs des méthodes de purification testées pour l'analyse des organoétains

Extraction/purification par SPE C18

SPE

- o 100 ou 200mL échantillon d'eau + ajout El deutérés
- o Filtration sous vide avec un filtre à 0,45µm en acétate de cellulose
- Extraction MA-39 du filtre avec les MES (vortex 15 min à 2500tr/min avec 10mL de mélange extractant (eau MilliQ/méthanol/acide acétique 1 :1 :1 en volume) + 0,5mL de tropolone à 1% dans méthanol.
- o Centrifugation 1,5 min à 4500tr/min et ajout du surnageant (~ 7mL) au filtrat
- Mise à pH2 (par ajout d'acide chlorhydrique 37% (de 150 à 350μL) puis ajout de 20 g/L NaCl)
- o Nécessité de refiltrer à 0,45µm car apparition d'un trouble dans l'échantillon
- o Conditionnement cartouche par :
 - 5 mL ACN à 20mL/min
 - 5 mL MeOH à 20 mL/min
 - 10 mL EMQ à 20 mL/min
- Chargement échantillon à 20 mL/min
- o Rinçage EMQ 5mL à 20 mL/min
- Séchage cartouche 20min sous N2 à 3bar
- o Elution par 12 mLd'acétonitrile à 2mL/min

• Ethylation et extraction

- Evaporation sous N2 à 40°C jusqu'à 1mL dans le tube de collecte
- Transfert dans un tube en PE de 50mL
- Ajout 5mL tampon Acetate pH4,5
- 100µL NaBEt4 (1g/5mL EtOH)
- Agitation voxtex 1500tr/min réaction 30min
- Ajout 40mL EMQ + 1mL isooctane
- Agitation Oscillante 15 min
- o Récupération surnageant (centrifugation si nécessaire)
- Transfert dans vial contenant Na2SO4

GPC

La purification sur GPC a été réalisée sur un système de la marque Gilson (GX271). Les conditions expérimentales sont les suivantes :

- Volume injecté : 1mL (prise d'essai 0,1 mL, dilution avec 0,9 mL DCM)

Débit d'élution : 5mL/minPhase mobile : DCM

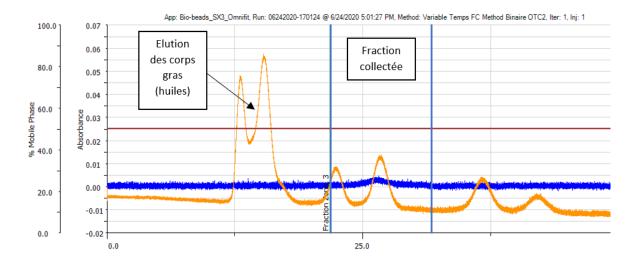
- Gradient d'élution Isocratique

Colonne : Colonne Omnifit® EZ SolventPlus en verre : Longueur 500 mm/ Diamètre
25 mm

Phase stationnaire : bio-beads SX3 BioradFraction récupérée : entre 22-35 minutes

- Détection : UV à 270 nm

- Concentration de la fraction récupérée quasi à sec, reprise dans 0,1 mL d'hexane



Chromatogramme GPC (avec détection UV) représentant en orange une solution d'étalonnage de GPC (CLP-342-1(GPC Solution)) et en bleu une solution étalon contenant les OTC. Seul le TPhT produisant une réponse par UV, les fractions d'une injection d'étalons ont été collectées toutes les 5 minutes puis injectées en GC/ICPMS pour déterminer leur fenêtre d'élution.

ANNEXE 3
Analyses des échantillons non dopés : résultats détaillés

SPE

Table A3.1 Concentrations déterminées en utilisant la méthode d'extraction par SPE et analyse **GC/ICPMS** dans les matrices non-dopée (en ng/L) (n=3) (LQ estimées pour tous les composés et matrices à 5 ng/L sauf pour textile et papeterie : 10 ng/L)

	MBT	DBT	TBT	TPhT
SYNTHETIQUE	63.7 ± 2.9	17.6 ± 3.6	9.3 ± 5.9	16.5 ± 6.5
TEXTILE	36.7 ± 6.6	16.8 ± 10.9	<lq< th=""><th>11.1 ± 8.3</th></lq<>	11.1 ± 8.3
PAPETERIE	50.4 ± 4.3	23.3 ± 13.2	19.1 ± 17.3	20.7 ± 13.1
STEU MONTATAIRE	203.1 ± 22.2	63.7 ± 24.1	27.4 ± 22.7	29.1 ± 21.7
STEU VILLERS	296.5 ± 13.7	83.5 ± 44.4	13.6 ± 10.5	9.6 ± 6.5

Table A3.2 Concentrations déterminées en utilisant la méthode d'extraction par SPE et analyse **GC/MSMS** dans les matrices non-dopée (en ng/L) (n=3) (LQ estimées pour tous les composés et

matrices à 5 ng/L sauf pour textile et papeterie : 10 ng/L)

a							
	MBT	DBT	TBT	TPhT			
SYNTHETIQUE	60.1 ± 0.8	17.1 ± 2.6	6.3 ± 4.6	8.8 ± 5.4			
TEXTILE	37.7 ± 6.1	16.1 ± 10.0	<lq< th=""><th>11.3 ± 7.9</th></lq<>	11.3 ± 7.9			
PAPETERIE	52.1 ± 2.9	23.2 ± 12.4	19.3 ± 17.2	20.7 ± 12.7			
STEU MONTATAIRE	211.8 ± 27.2	63.8 ± 24.7	29.4 ± 23.8	28.8 ± 20.6			
STEU VILLERS	298 ± 14.1	87.4 ± 46.3	12.6 ± 9.0	6.7 ± 5.1			

LLE

Table A3.3 Concentrations déterminées en utilisant la méthode d'extraction par LLE et analyse **GC/ICPMS** dans les matrices non-dopée (en ng/L) (n=3) (LQ estimées pour tous les composés et

matrices à 5 ng/L sauf pour textile et papeteries : 10 ng/L)

	MBT	DBT	TBT	TPhT
SYNTHETIQUE	7.7 ± 0.8	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<>	<lq< th=""></lq<>
TEXTILE	14.2 ± 1.6	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<>	<lq< th=""></lq<>
PAPETERIE	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<>	<lq< th=""></lq<>
STEU MONTATAIRE	80.3 ± 3.2	19.7 ± 2.6	5.3 ± 2.6	<lq< th=""></lq<>
STEU VILLERS	72.7 ± 6.1	16.5 ± 2.7	<lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<>	<lq< th=""></lq<>

Table A3.4 Concentrations déterminées en utilisant la méthode d'extraction par LLE et analyse **GC/MSMS** dans les matrices non-dopée (en ng/L) (n=3) (LQ estimées pour tous les composés et

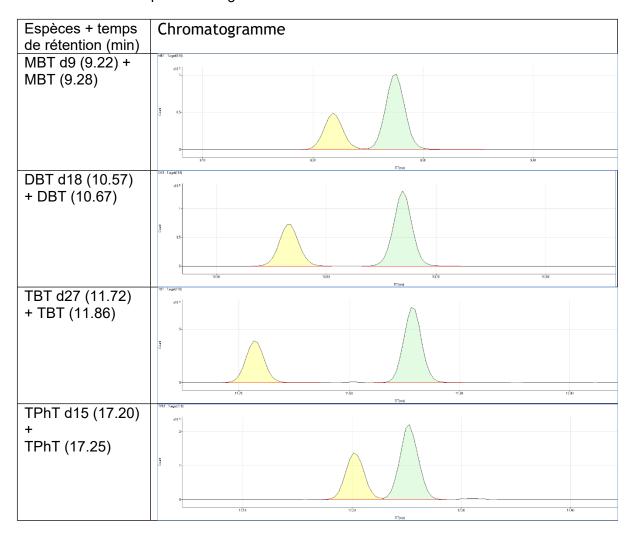
matrices à 5 ng/L sauf pour textile et papeteries : 10 ng/L)

Inatifices a 3 rig/L saur pour textile et papeteries. To rig/L)						
	MBT	DBT	TBT	TPhT		
SYNTHETIQUE	5.4 ± 0.6	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<>	<lq< th=""></lq<>		
TEXTILE	10.7 ± 2.2	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<>	<lq< th=""></lq<>		
PAPETERIE	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<>	<lq< th=""></lq<>		
STEU MONTATAIRE	79.5 ± 2.5	16.8 ± 1.6	<lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<>	<lq< th=""></lq<>		
STEU VILLERS	72.0 ± 4.5	16.3 ± 2.5	<lq< th=""><th><lq< th=""></lq<></th></lq<>	<lq< th=""></lq<>		

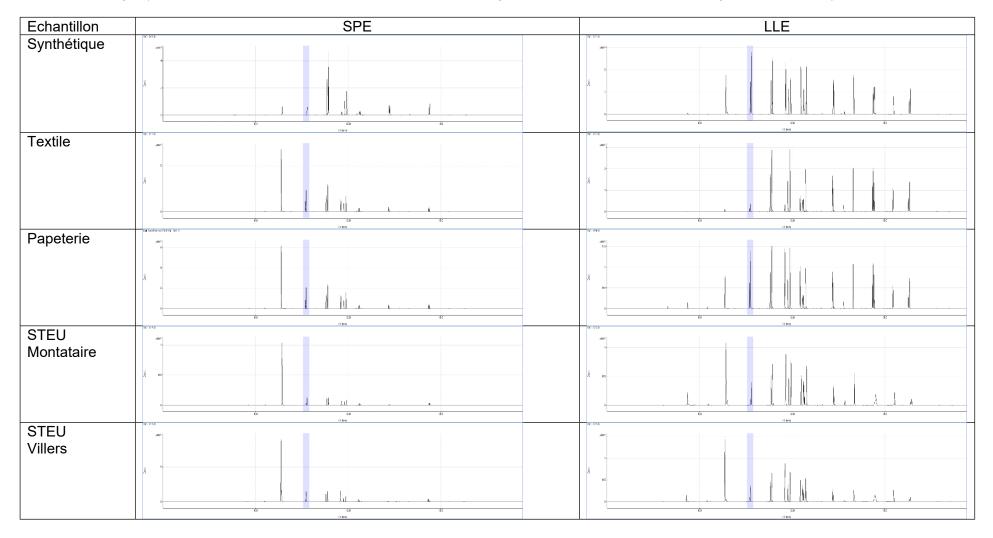
ANNEXE 4

Chromatogrammes des analyses d'échantillons d'eaux de rejets

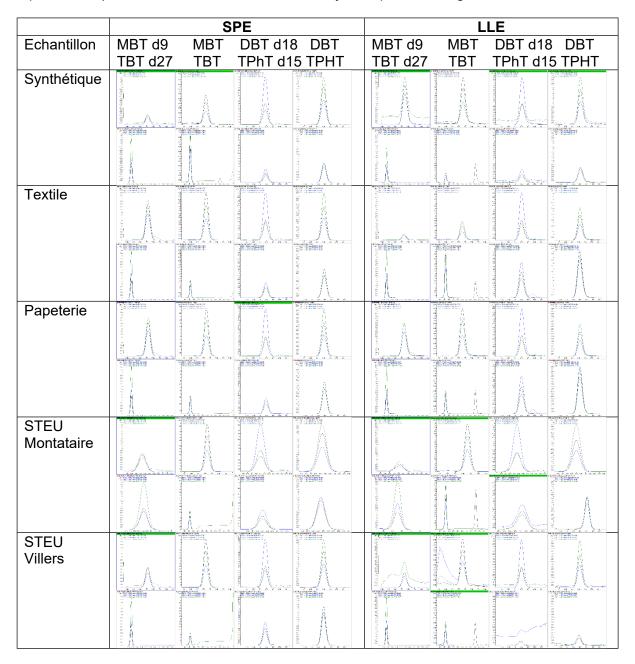
Exemple de portion de chromatogrammes des organoétains étudiés (en vert) et de leur étalons internes associés (en jaune) analysés par GC/ICPMS dans des échantillons d'eaux de textile dopés à 500 ng/L



Chromatogrammes des organoétains étudiés et de leur étalons internes associés analysés par GC/ICPMS dans des échantillons d'eaux de rejets dopés à 500 ng/L (se référer aux temps de rétention indiqués dans la page précédente pour le suivi des organoétains ciblés)



Chromatogrammes des organoétains étudiés et de leur étalons internes associés analysés par GC/MSMS en mode MRM (transition de quantification + 2 transitions de qualification) dans des échantillons d'eaux de rejets dopés à 500 ng/L



ANNEXE 5

Résultats obtenus après avoir traités les extraits par une étape de GPC

SPE

Table A5.1 Concentrations déterminées en utilisant la méthode d'extraction par SPE suivie d'une étape de GPC et analyse GC/MSMS dans les matrices non-dopée (en ng/L) (n=3) (LQ estimées pour tous les composés et matrices à 5 ng/L sauf pour textile et papeteries : 10 ng/L)

	MBT	DBT	TBT	TPhT
SYNTHETIQUE	25.9 ± 34.5	7.8 ± 7.8	<lq< th=""><th>9.2 ± 5.6</th></lq<>	9.2 ± 5.6
TEXTILE	40.8 ± 4.4	17.8 ± 11.4	<lq< th=""><th>11.0 ± 7.3</th></lq<>	11.0 ± 7.3
PAPETERIE	54.2 ± 5.6	23.5 ± 12.4	19.1 ± 17.4	21.2 ± 13.1
STEU MONTATAIRE	/	/	/	/
STEU VILLERS	/	/	/	/

LLE

Table A5.2 Concentrations déterminées en utilisant la méthode d'extraction par LLE suivie d'une étape de GPC et analyse GC/MSMS dans les matrices non-dopée (en ng/L) (n=3) (LQ estimées pour tous les composés et matrices à 5 ng/L sauf pour textile et papeteries : 10 ng/L)

	MBT	DBT	TBT	TPhT
SYNTHETIQUE	8.7 ± 0.8	<lq< th=""><th>< LQ</th><th>< LQ</th></lq<>	< LQ	< LQ
TEXTILE	11.1 ± 3.0	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>< LQ</th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>< LQ</th></lq<>	< LQ
PAPETERIE	<lq< th=""><th><lq< th=""><th>< LQ</th><th>< LQ</th></lq<></th></lq<>	<lq< th=""><th>< LQ</th><th>< LQ</th></lq<>	< LQ	< LQ
STEU MONTATAIRE	78.0 ± 5.8	19.2 ± 1.3	<lq< th=""><th>< LQ</th></lq<>	< LQ
STEU VILLERS	68.1 ± 8.2	17.4 ± 2.2	<lq< th=""><th>< LQ</th></lq<>	< LQ

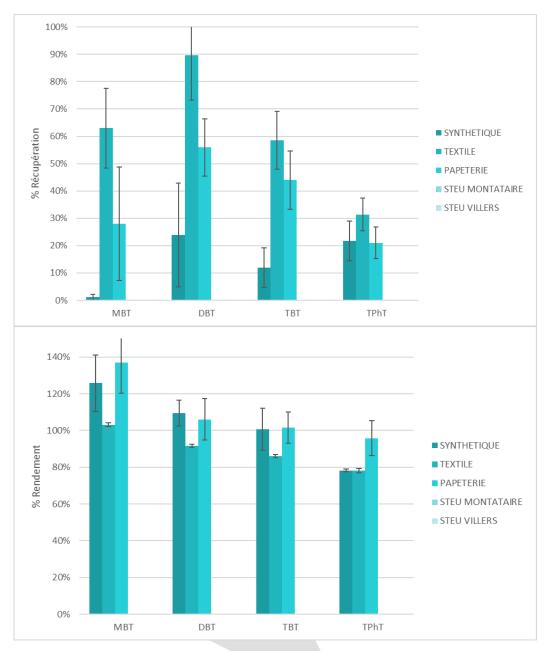


Figure A5.6 Récupération (haut) et rendement (bas) calculés pour les échantillons avec dopage à 500 ng/L (avec soustraction par rapport aux valeurs déterminées dans les échantillons

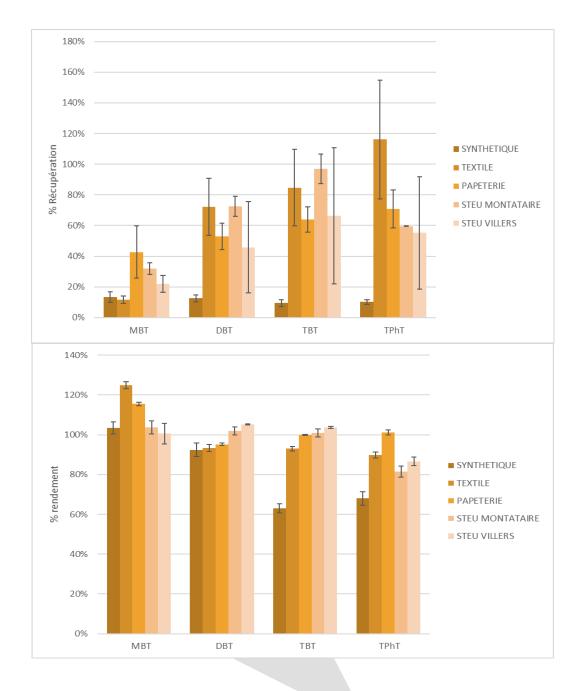


Figure A5.2 Récupération (haut) et rendement (bas) calculés pour les échantillons avec dopage à 500 ng/L (avec soustraction par rapport aux valeurs déterminées dans les échantillons non-dopés) des composés suivis dans les différents effluents pour l'extraction LLE analysée suivie d'une étape de GPC et analyse GC/MSMS(n=3)