

Evaluation de l'extraction sur barreau absorbant (SBSE) pour la mesure de pesticides à des niveaux traces dans les eaux brutes pour la surveillance des milieux aquatiques

Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques

Claire Clisson, François Lestremau
Octobre 2015

Programme scientifique et technique
Année 2015

Rapport d'étape

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015 dans le cadre du partenariat ONEMA - AQUAREF 2015, au titre de l'action D- Amélioration des opérations d'analyses physico-chimiques.

Les auteurs :

Claire Clisson
INERIS

Francois Lestremau
INERIS
francois.lestremau@ineris.fr

Vérification du document :

Christelle Margoum
IRSTEA
Christelle.margoum@irstea.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub

Etablissement :

Référence du document : C. CLISSON, F. LESTREMAU - Evaluation de la méthode de traitement d'échantillon par extraction sur barreau absorbant (SBSE) pour la mesure de pesticides à des niveaux traces dans les eaux brutes des milieux aquatiques - Rapport AQUAREF 2015 - 53 p

Droits d'usage :	<i>Accès public</i>
Couverture géographique :	<i>International</i>
Niveau géographique :	<i>National</i>
Niveau de lecture :	<i>Professionnels, experts</i>
Nature de la ressource :	<i>Document</i>

1. GLOSSAIRE	7
2. INTRODUCTION	9
3. COMPOSES ETUDIES	11
4. MATERIEL UTILISE ET CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES	13
4.1 Chromatographe en phase gazeuse - spectromètre de masse en tandem : GC-MS-MS	13
4.2 Matériel pour la filtration	14
4.3 Matériel pour l'extraction par SBSE	14
5. PRINCIPE ET THEORIE DE LA SBSE	15
6. DEVELOPPEMENT ANALYTIQUE.....	17
6.1 Optimisation des paramètres du TDU	17
6.2 Optimisation des paramètres d'extraction par SBSE.....	21
6.3 Volume d'échantillonnage et cinétique d'extraction	22
6.4 Effet mémoire	23
7. PERFORMANCES DE LA METHODE	25
7.1 Droites d'étalonnage.....	25
7.2 Répétabilité et Justesse	26
8. IMPACT DES MATIERES EN SUSPENSION	29
9. CONCLUSION	33
10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	35
11. LISTE DES ANNEXES	37

RESUME

L'arrêté « surveillance » du 07/08/2015 a étendu la surveillance à de nombreux polluants émergents à des niveaux de traces. Ces polluants sont désignés sous le nom de substances pertinentes. Pour certaines de ces substances classées en liste B, un délai supplémentaire a été accordé jusqu'à 2019, car les limites de quantification ont été jugées difficiles à atteindre sans développements spécifiques.

Dans ce cadre, la méthode de pré-concentration d'échantillon par SBSE couplée à une analyse par GC/MS/MS est évaluée afin de pouvoir répondre à ces exigences. Le malathion et le prochloraz, qui font partie des substances pertinentes et dont les limites de quantification sont respectivement exigées à 5 et 1 ng/L ont été étudiés, ainsi que 4 autres pesticides d'intérêt.

Des optimisations ont d'abord été mises en œuvre sur les conditions d'analyse du système de thermodésorption du GC/MS/MS. Ensuite, les cinétiques d'absorption ont été déterminées ce qui a permis de déterminer le temps d'équilibre pour chaque composé. Au final, un temps d'équilibre de 18 H, avec un volume d'échantillon de 100 mL, permet d'atteindre les meilleures performances.

Les tests dans différentes matrices d'eau de source ou de rivière filtrées ont démontré que des limites de quantifications inférieures au ng/L pouvaient être atteintes dans tous les cas avec des performances de répétabilité et de justesse acceptables.

La SBSE est, a priori, seulement compatible avec l'analyse de la fraction dissoute d'un polluant dans les eaux. Or, l'arrêté « surveillance » prescrit un dosage sur les eaux brutes (sans séparation ni décantation des matières en suspensions). Ainsi, une deuxième partie de l'étude, prévue pour 2016, consistera à évaluer la compatibilité d'une analyse par SBSE pour la mesure de ces composés dans l'eau brute.

Mots clés (thématique et géographique) :

Pesticides, SBSE, GC/MS/MS, eau filtrée, eau brute

PRÉAMBULE

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

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

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

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

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

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	François Lestremau	O. Aguerre-Chariol	N. Alsac
Qualité	Unité « Innovation pour la mesure » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité « Innovation pour la mesure » Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle Anne MORIN « Caractérisation de Dir Environnement Chroniques Direction des Risques Chroniques
Visa			

1. GLOSSAIRE

CV	Coefficient de variation
DCE	Directive Cadre Eau
EI	Etalon interne
FENI	Fénitrothion
FENT	Fenthion
GC	Chromatographie en phase gazeuse
LQ	Limite de quantification
MALA	Malathion
MES	Matières en suspension
MRM	Multiple Reaction Monitoring
MS	Spectrométrie de masse
PARA	Ethyl-parathion
PARA Me	Méthyl-parathion
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PNEC	Predicted non effect concentration
PROC	Prochloraze
PTV	Programmed temperature vaporization
SBSE	Stir Bar Sorptive Extraction
SIM	Single Ion Monitoring
TDU	Thermo-désorbeur

2. INTRODUCTION

Afin d'améliorer les connaissances sur la présence des polluants émergents dans les milieux aquatiques, une étude exploratoire a été mise en œuvre en 2012 sous l'égide de l'ONEMA. Les composés majoritairement retrouvés dans cette étude ont été intégrés dans un arrêté national publié en Août 2015 [1], qui vise la surveillance régulière des substances sélectionnées. Les substances ont été classées dans 2 catégories, la liste A pour laquelle les limites de quantification (LQ) semblent immédiatement accessibles par les laboratoires de routine, et la liste B où les laboratoires ont jusqu'à 2019 pour développer des méthodes compatibles avec les seuils exigés. Cette liste comprend ainsi des composés avec des limites de quantification extrêmement basses, de l'ordre du ng/L, correspondant à des seuils écotoxicologiques de PNEC (Predicted Non Effect Concentration).

C'est le cas pour 2 pesticides : le malathion (5 ng/L) et le prochloraze (1 ng/L). Une étude a été menée à l'INERIS afin de développer une méthode analytique capable de doser ces 2 pesticides, ainsi que 4 autres pesticides d'intérêt à des niveaux traces. Afin d'atteindre les limites de quantification très basses nécessaires, une méthode à base de SBSE (Stir Bar Sorptive Extraction) avait été utilisée pendant l'étude exploratoire par le LPTC de l'Université de Bordeaux pour le dosage de certains pesticides dont le malathion dans de l'eau filtrée.

Cette technique de pré-concentration d'échantillon a été réutilisée dans la présente étude et ses performances évaluées. La méthode a été modifiée afin de pouvoir effectuer une analyse simultanée du malathion et du prochloraze. Ce premier document présente les optimisations effectuées dans ce cadre et les performances atteintes sur de l'eau filtrée.

La SBSE est, a priori, seulement compatible avec l'analyse de la fraction dissoute d'un polluant dans les eaux. Or, l'arrêté « surveillance » prescrit un dosage sur les eaux brutes (sans séparation ni décantation des matières en suspensions). Ainsi, une deuxième partie de l'étude, prévue pour 2016, consistera à évaluer la compatibilité d'une analyse par SBSE pour la mesure de ces composés dans l'eau brute.

3. COMPOSES ETUDIÉS

Les composés étudiés sont répertoriés dans le Tableau 1.

Aux 2 composés cités dans l'arrêté surveillance (le malathion et le prochloraze), d'autres pesticides qui faisaient partie de la campagne exploratoire ont été ajoutés afin d'élargir la gamme de propriétés physico-chimiques des substances étudiées. L'ométhoate, qui était initialement également visé dans cette étude n'a pas été inclus, car les résultats préliminaires ont montré qu'il était trop polaire pour être analysé par SBSE/GC/MS/MS. Les formules développées des composés étudiés figurent dans l'Annexe 1.

Tableau 1 : Liste des composés étudiés.

Nom	Acronyme	N° CAS	Code sandre	Formule Brute	Masse molaire (g/mol)	Temp. d'ébullition (°C) ¹	Log K _{ow} ¹
Malathion	MALA	121-75-5	1210	C ₁₀ H ₁₉ O ₆ PS ₂	330	351	2,3
Methyl-parathion	PARA Me	298-00-0	1233	C ₈ H ₁₀ NO ₅ PS	263	348	2,8
Fénitrothion	FENI	122-14-5	1187	C ₉ H ₁₂ NO ₅ PS	277	360	3,3
Ethyl-parathion	PARA	56-38-2	1232	C ₁₀ H ₁₄ NO ₅ PS	291	372	3,8
Fenthion	FENT	55-38-9	1190	C ₁₀ H ₁₅ O ₃ PS ₂	278	349	4,1
Prochloraze	PROC	67747-09-5	1253	C ₁₅ H ₁₆ Cl ₃ N ₃ O ₂	377	460	4,7

¹ Les log k_{ow} et les températures d'ébullition proviennent de EPI suite (en considérant de préférence les données expérimentales)

Pour chaque pesticide testé, un homologue deutéré spécifique à chaque molécule étudiée a été utilisé comme étalon interne (voir Tableau 2 pour la liste détaillée des molécules utilisées).

4. MATERIEL UTILISE ET CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

4.1 CHROMATOGRAPHE EN PHASE GAZEUSE - SPECTROMETRE DE MASSE EN TANDEM : GC-MS-MS

L'analyse des composés a été effectuée via un chromatographe en phase gazeuse du type Varian 450-GC couplé avec un spectromètre de masse Varian 320-MS triple quadripôle (Figure 1).



Figure 1 : Photographie du TDU-GC-MS-MS Varian

La partie GC est équipée d'un injecteur PTV (Programmed Temperature Vaporization) de type 1079 qui permet d'appliquer un gradient de température rapide. Lors des essais avec la technique SBSE, il a été équipé d'un thermo-désorbéur (TDU) de la marque Gerstel. Dans ce mode, l'injecteur PTV est réglé à froid pour piéger les analytes désorbés de la SBSE (dans le TDU) puis un flash thermique est appliqué pour le transfert vers la colonne. Un passeur d'échantillon de type CombiPal® est employé.

La colonne utilisée est une Rxi-XLb (Restek®) de dimension: longueur 60 m, diamètre interne 0,25 mm, épaisseur de film 0,25 µm.

La méthode chromatographique a été optimisée à partir d'une méthode multi-résidus qui s'appliquait à toutes sortes de composés notamment des pesticides [2].

Les paramètres de détection spectrométriques sont présentés dans le tableau ci-dessous.

Tableau 2 : Temps de rétention et transitions spectrométriques des composés cibles et des étalons internes

Acronyme	Temps de rétention (min)	Ion de quantification			Ion de qualification				
		Ion parent	>	Ion fils	Energie de collision (V)	Ion parent	>	Ion fils	Energie de collision (V)
FENI	18,07	277	>	109	18	277	>	260	10
FENI d6	17,97	283	>	266	10				
FENT	18,61	278	>	109	20	278	>	169	20
FENT d6	18,51	284	>	115	20				
MALA	17,86	173	>	99	15	158	>	125	12
MALA d10	17,70	183	>	100	17				
PARA	18,98	291	>	109	17	109	>	81	14
PARA d10	18,81	301	>	115	16				
PARA Me	17,31	263	>	109	17	263	>	127	15
PARA Me d6	17,21	269	>	115	15				
PROC	28,38	180	>	138	15	308	>	70	19
PROC d7	28,32	187	>	139	15				

Les autres paramètres chromatographiques et spectrométriques sont présentés en Annexe 2.

4.2 MATERIEL POUR LA FILTRATION

Lors des analyses en SBSE sur la phase dissoute, les eaux ont d'abord été filtrées afin d'éliminer les matières en suspension (MES). La filtration a été effectuée sous pression d'azote avec des filtres GF/F Whatman de porosité équivalente 0,7 µm.

4.3 MATERIEL POUR L'EXTRACTION PAR SBSE

Les barreaux de SBSE ont été achetés auprès de la société Gerstel®. Ils mesuraient 2 cm de longueur avec une épaisseur de 0,5 mm de PDMS soit un volume de phase de 47 µL. Les flacons utilisés lors de l'échantillonnage étaient préalablement calcinés à 450°C. De l'aluminium calciné était inséré entre le bouchon et le flacon afin d'éviter toutes contaminations par le bouchon.

Avant utilisation, les barreaux SBSE étaient préalablement conditionnés à 300°C pendant 3 heures.

Les expériences ont été effectuées dans une enceinte thermostatée à 30°C de façon à maintenir la facteur température constant pour toutes les analyses.

5. PRINCIPE ET THEORIE DE LA SBSE

Principe

L'extraction sur phase solide avec un barreau d'agitation SBSE repose sur la partition des analytes entre la matrice de l'échantillon et une phase stationnaire absorbante recouvrant un barreau aimanté. La phase stationnaire utilisée dans le cadre de ce projet est le polydiméthylsiloxane (PDMS), qui est un polymère apolaire. Les composés vont venir s'absorber dans le PDMS en fonction de leurs polarités. L'agitation du barreau aimanté favorise le transfert de masse et ainsi l'extraction des composés d'intérêt.

Théorie

La technique SBSE repose sur un équilibre entre les analytes présents dans la matrice liquide et dans le PDMS. Ainsi un coefficient de partition K est déterminé afin de représenter cet équilibre. Celui-ci est proportionnel au coefficient de partage octanol-eau ($\log K_{ow}$). Le PDMS étant apolaire, les molécules lipophiles s'absorbent préférentiellement. Ces coefficients K (ou K_{ow}) dépendent également de la température. L'équation permettant de déterminer K est présentée ci-dessous: [3,4]

$$K \approx K_{o/w} = \frac{C_{PDMS}}{C_{aq}} = \left(\frac{m_{PDMS}}{m_{aq}} \right) \left(\frac{V_{aq}}{V_{PDMS}} \right) = \beta \left(\frac{m_{PDMS}}{m_{aq}} \right) \quad \text{Équation 1}$$

Où C_{PDMS} et C_{aq} sont les concentrations de l'analyte respectivement dans le PDMS et dans l'eau. m_{PDMS} est la masse d'analyte absorbée dans le PDMS et m_{aq} est la masse d'analyte dans l'eau. V_{PDMS} et V_{aq} sont les volumes des phases PDMS et aqueuses. β représente le rapport entre ces volumes.

La technique de SBSE étant basée sur un équilibre, celle-ci dépend donc du temps d'extraction. La concentration de l'analyte en fonction du temps est représentée dans la **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** L'équation décrivant cet équilibre est la suivante: [5, 6]

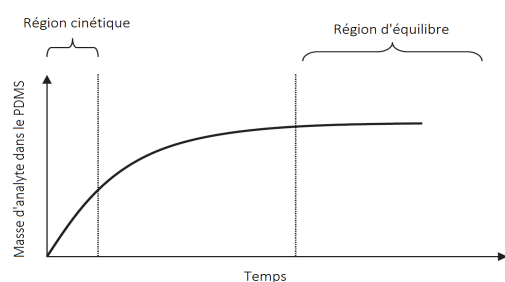


Figure 2 : Evolution de la masse d'analyte dans le PDMS en fonction du temps

$$C_{PDMS}(t) = C_{aq,t=0} \times \frac{k_1}{k_2} \times (1 - e^{-k_2 t})$$

Equation 2

Où C_{PDMS} est la concentration de l'analyte dans le PDMS, $C_{aq,t=0}$ représente la concentration initiale de l'analyte dans la phase aqueuse. k_1 et k_2 sont les constantes d'absorption et d'élimination. t est le temps d'extraction.

Dans la région d'équilibre, la concentration de l'analyte dans l'absorbant est la plus importante ce qui favorise l'obtention de meilleures limites de quantification et une robustesse plus importante de la méthode.

Pour résumer, le taux de récupération SBSE dépend de plusieurs paramètres tel que le coefficient de partage octanol/eau de l'analyte, la température, le rapport β entre les volumes de PDMS et de phase aqueuse ainsi que le temps d'extraction.

De plus, le taux de récupération est influencé par des paramètres secondaires tels que la vitesse d'agitation (avant d'atteindre l'équilibre) et l'ajout d'agents modifiants. Par exemple, l'ajout de méthanol augmente la solubilité des composés apolaires dans l'échantillon d'eau. Néanmoins l'absorption des composés plus polaires sur le barreau sera diminuée. Un compromis doit être établi afin d'extraire au mieux les composés d'intérêt [6,7].

▪ **Avantages et inconvénients**

La SBSE est une technique de pré-concentration d'échantillon. Elle permet donc d'abaisser les limites de détection/quantification. Cette technique nécessite un plus petit volume d'échantillon que les analyses traditionnelles. Elle est facile d'utilisation et demande peu de manipulations opératoires. De surcroît, un barreau de SBSE est réutilisable entre 10 et 50 fois [5, 7].

Malgré ces avantages, la SBSE requiert un équipement spécifique de thermo-désorption pour bénéficier pleinement du gain de sensibilité. En outre le PDMS possède une capacité d'absorption importante, ce qui peut entraîner pour le barreau un effet mémoire difficile à éliminer [7].

6. DEVELOPPEMENT ANALYTIQUE

6.1 OPTIMISATION DES PARAMETRES DU TDU

L'analyse des barreaux de SBSE se fait par thermo-désorption. Celle-ci est conditionnée par plusieurs paramètres tels que le temps et la température de désorption, la température de cryo-focalisation et le débit de balayage lors de la désorption. De plus, le choix du liner est important. Ces différents paramètres ont été étudiés afin d'obtenir une sensibilité optimale lors de l'injection. Des optimisations à base de plan d'expérience peuvent être préférentiellement mises en œuvre pour l'optimisation de paramètres d'analyse pour la SBSE [8]. Dans ces travaux, une approche par paramètre a été utilisée car il n'était pas prévu initialement d'optimiser tous ces paramètres mais au vu des résultats obtenus, il est apparu important de considérer d'autres facteurs. Sachant que certains facteurs avaient déjà été testés, il n'était plus pertinent de repartir sur un plan d'expérience.

Lors de l'optimisation, hormis celui étudié, tous les paramètres ont été fixés: temps de désorption de 10 min - température de désorption de 280°C - température de cryo-focalisation de 20°C et débit de balayage du barreau à 75 mL/min. Ces paramètres correspondaient à ceux d'une méthode développée précédemment au laboratoire en interne pour l'analyse de certains composés dont des pesticides.

Tous ces essais ont été effectués avec des barreaux qui ont été exposés préalablement à une concentration de 100 ng/L dans 15 mL d'eau d'Evian® pendant 2 heures à 550 rpm et 30°C.

6.1.1 LE TEMPS DE DESORPTION

Les temps de désorption étudiés étaient de 4, 6, 8 et 10 min. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 3 avec en ordonnée la surface du pic exprimée en pourcentage de l'aire maximale obtenue.

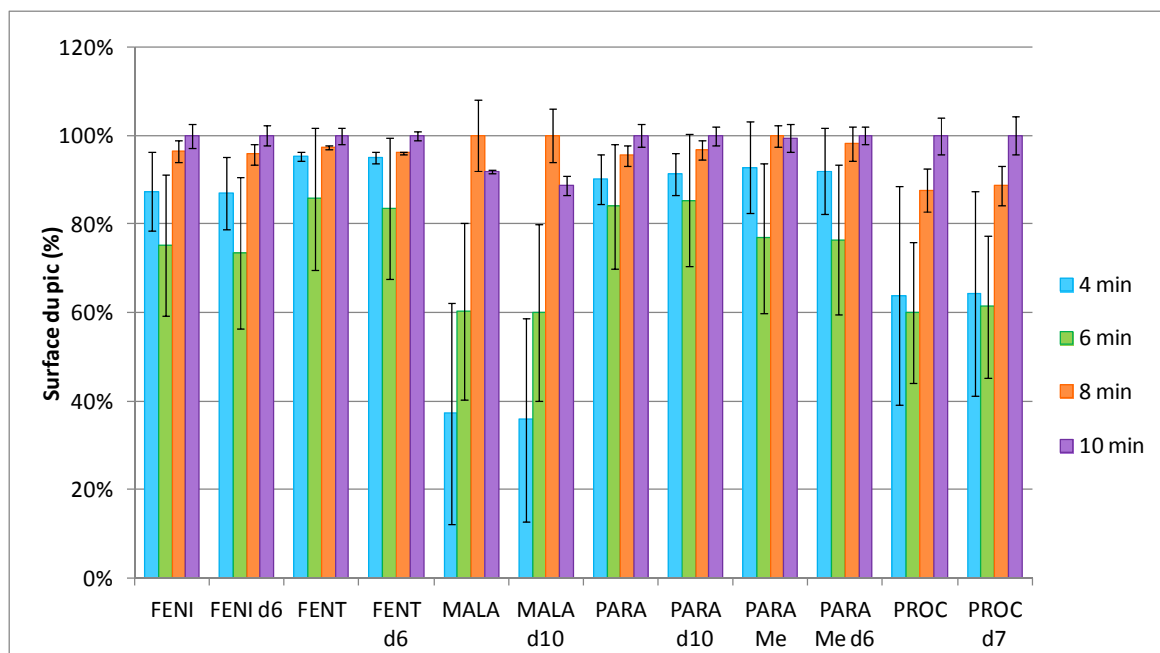


Figure 3 : Impact du temps de désorption sur le recouvrement des composés étudiés lors de l'analyse par SBSE (n=3)

Pour l'ensemble des composés hormis le prochloraze, la désorption semble optimale pour 8 minutes. De manière générale, plus un composé est volatil et plus son temps de désorption est court. Ce phénomène est principalement marqué pour le prochloraze. Celui-ci a une température d'ébullition de 484°C contre 350°C en moyenne pour les autres composés donc son temps de désorption est de 10 minutes minimum. Le gain de sensibilité entre 8 et 10 minutes est de 10 % pour le prochloraze. Ainsi, par compromis entre les tous les résultats observés, une durée de désorption de 8 minutes est retenue.

6.1.2 LA TEMPERATURE DE CRYO-FOCALISATION DU PTV

Quatre températures de cryo-focalisation du PTV ont été comparées: 10, 20, 30 et 40°C. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 4 avec en ordonnée la surface du pic exprimée en pourcentage de l'aire maximale obtenue.

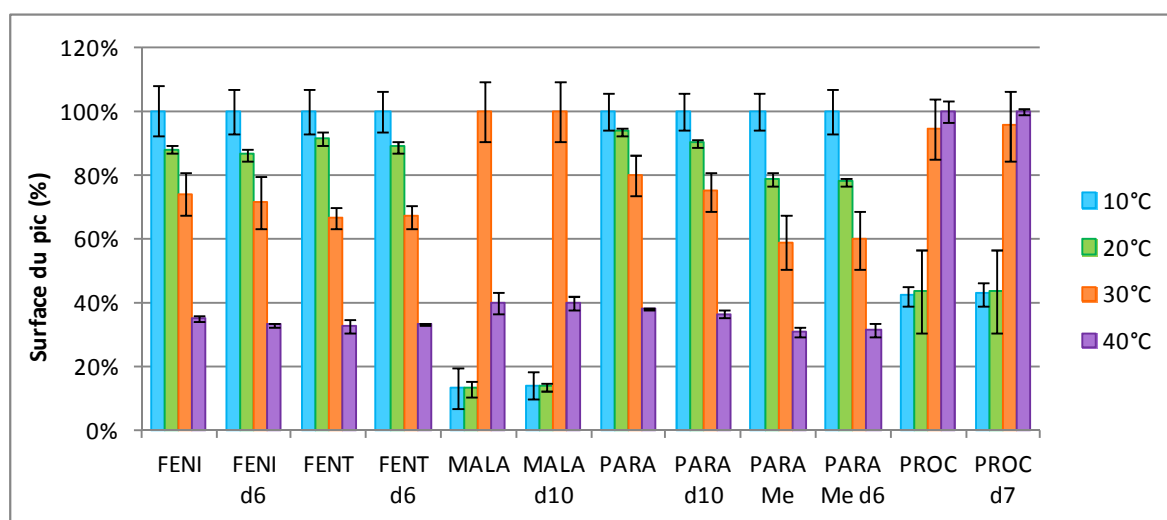


Figure 4 : Impact de la température de cryo-focalisation sur le recouvrement des composés étudiés lors de l'analyse par SBSE(n=3)

Pour le fénitrothion, le fenthion, le parathion et la méthyl-parathion ainsi que leurs homologues marqués, la température de cryo-focalisation optimale est de 10°C. Pour le malathion et le prochloraze, elle est respectivement de 30 et 40°C. Ces deux composés présentent une sensibilité spectrométrique la moins importante de tous les composés testés, donc le choix de leur température de cryo-focalisation prédomine sur les autres. Cependant, une température trop élevée ne permet pas de retenir les composés les plus volatils. Par conséquent, une température de cryo-focalisation de 25°C est retenue.

6.1.3 LA TEMPERATURE DE DESORPTION

Les deux températures de désorption étudiées sont 280 et 300 °C. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 5 avec en ordonnée la surface du pic exprimée en pourcentage de l'aire maximale obtenue.

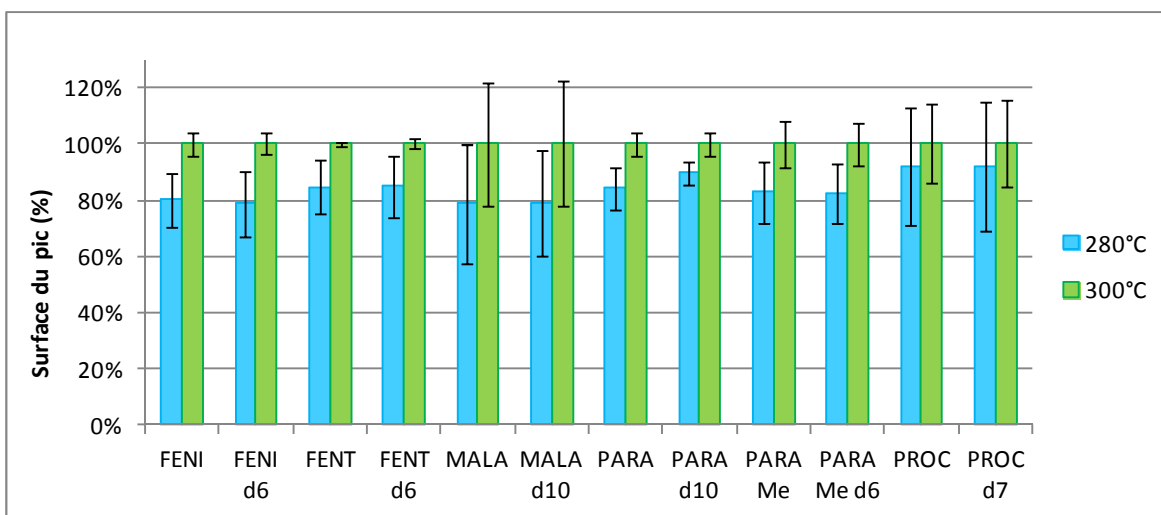


Figure 5 : Impact de la température de désorption sur le recouvrement des composés étudiés lors de l'analyse par SBSE (n=3)

Pour l'ensemble des composés, une température de 300°C permet d'obtenir une meilleure réponse. Donc cette température est retenue pour la méthode finale.

6.1.4 LE DEBIT DE GAZ DE BALAYAGE

Trois flux de gaz de balayage du barreau SBSE ont été étudiés : 50, 75 et 100 mL/min. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 6 avec en ordonnée la surface du pic exprimée en pourcentage de l'aire maximale obtenue.

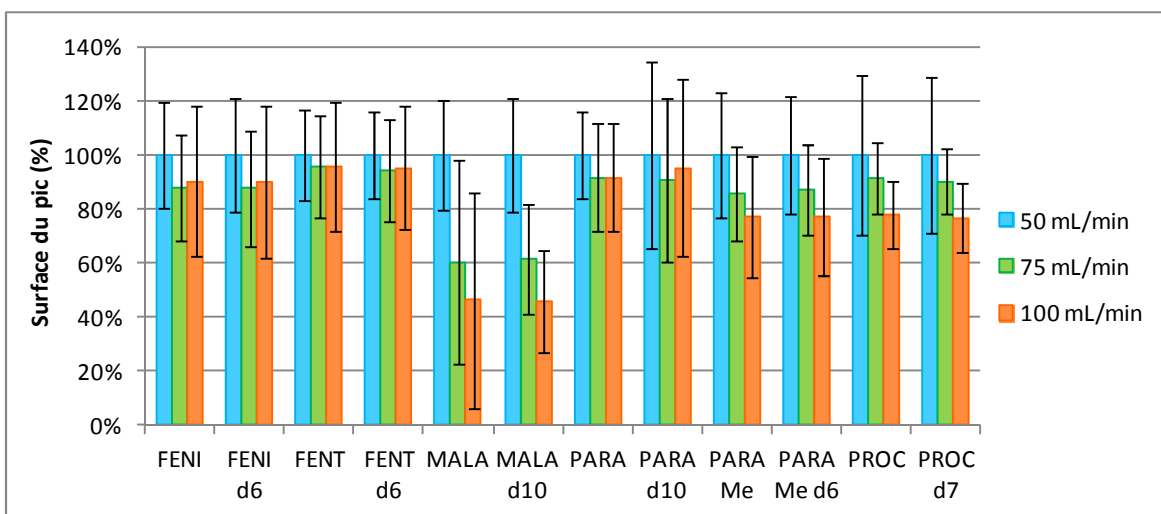


Figure 6 : Impact du débit d'hélium sur le recouvrement des composés étudiés lors de l'analyse par SBSE (n=3)

Pour l'ensemble des composés, un débit de 50mL/min permet l'obtention de la meilleure performance. Un débit trop élevé empêche les composés de se piéger dans le PTV.

6.1.5 CHOIX DU LINER

Le liner est un tube en verre qui dans ce cadre permet de transférer les analytes du thermodésorbiteur vers la colonne chromatographique. Celui-ci peut être un simple tube en verre ou être rempli de laine de verre par exemple qui permettra de fixer les analytes. Dans cette étude, un liner avec un étranglement, un liner avec de la laine de quartz et un liner avec plusieurs chicanes ont été étudiés. Ils sont schématisés dans la Figure 7.

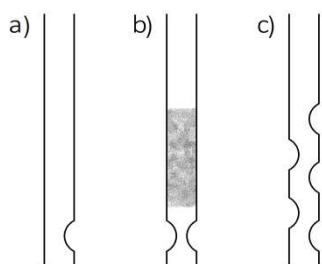


Figure 7 : Schéma (a) d'un liner avec étranglement, (b) avec de la laine de quartz et (c) avec

Le liner avec étranglement permet de réduire le phénomène de flash back (retour des composés vers l'injecteur). Celui-ci est simple et adapté à beaucoup de composés. Le liner rempli de laine de quartz permet d'avoir des résultats plus reproductibles. De plus, les analytes sont piégés dans la laine de quartz avant l'injection. Cela permet de les concentrer en tête de colonne ce qui peut induire une augmentation de la sensibilité. Cependant la laine de quartz peut devenir active et interagir avec les analytes. Le liner possédant plusieurs chicanes a une surface de contact plus grande avec les composés. Il permet de mieux les retenir en comparaison au liner avec étranglement. Il est adapté pour les composés avec un point d'ébullition élevé [9,10].

Les résultats obtenus avec ces trois liners sont présentés dans la Figure 8 avec en ordonnée le pourcentage de l'aire maximale et l'écart type avec n=3.

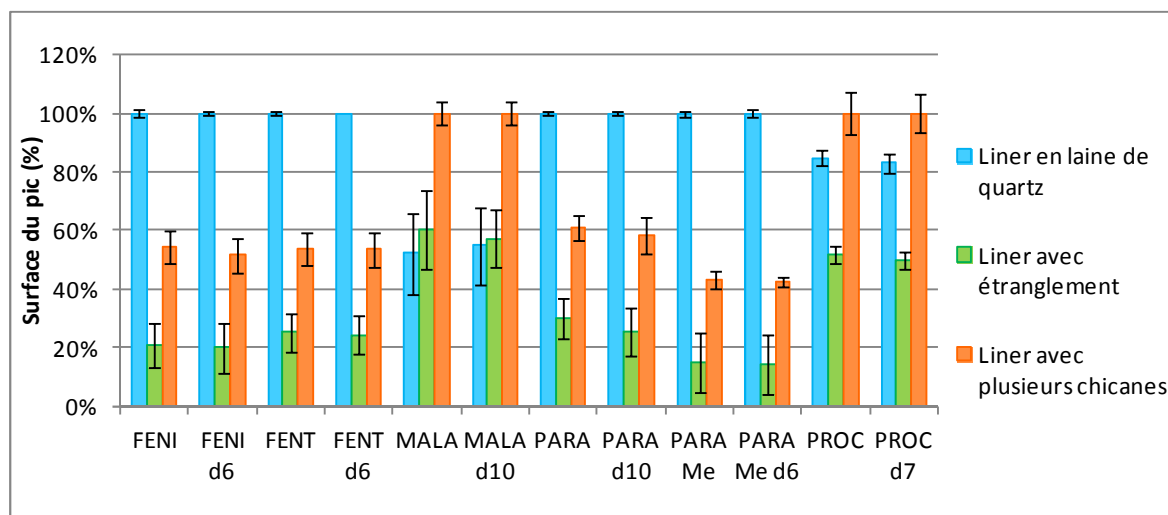


Figure 8 : Influence du liner sur le recouvrement des composés étudiés lors de l'analyse par SBSE (n=3)

Pour l'ensemble des composés hormis le malathion et le prochloraze, le liner en laine de quartz permet d'obtenir une meilleure sensibilité avec une bonne répétabilité. Pour ces deux exceptions, le liner avec plusieurs chicanes est le plus efficace. En effet, ce liner est adapté pour les composés lourds avec un point d'ébullition élevé, tandis que le liner avec de la laine de quartz est plutôt adapté pour les composés volatils. Pour la suite des expériences et afin d'obtenir un bon compromis entre toutes les substances de cette étude, un liner avec de la laine de quartz a été utilisé.

6.1.6 METHODE D'INJECTION FINALE

Après optimisation des paramètres d'injection, les paramètres testés qui permettent d'obtenir les meilleurs résultats sont : un temps de désorption du barreau SBSE de 8 min, les températures de cryo-focalisation et de désorption respectivement fixées à 25 °C et à 300°C, le débit de gaz de balayage à 50 mL/min et un liner avec de la laine de quartz.

6.2 OPTIMISATION DES PARAMETRES D'EXTRACTION PAR SBSE

6.2.1 AJOUT D'AGENTS MODIFIANTS

6.2.1.1 Impact du méthanol

L'ajout de méthanol permet d'augmenter la solubilité des composés apolaires dans la phase aqueuse (éviter la perte sur les parois par exemple) et ainsi d'accroître leurs absorptions sur le barreau de SBSE. Cependant, les interactions eau/analytes/PDMS avec les composés polaires sont modifiées [11, 12]. Par conséquent, plusieurs concentrations de méthanol ont été évaluées afin d'étudier l'impact de celui-ci sur l'extraction des composés.

Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 9 avec en ordonnée le pourcentage de l'aire avec comme référence les essais avec 0 % en méthanol.

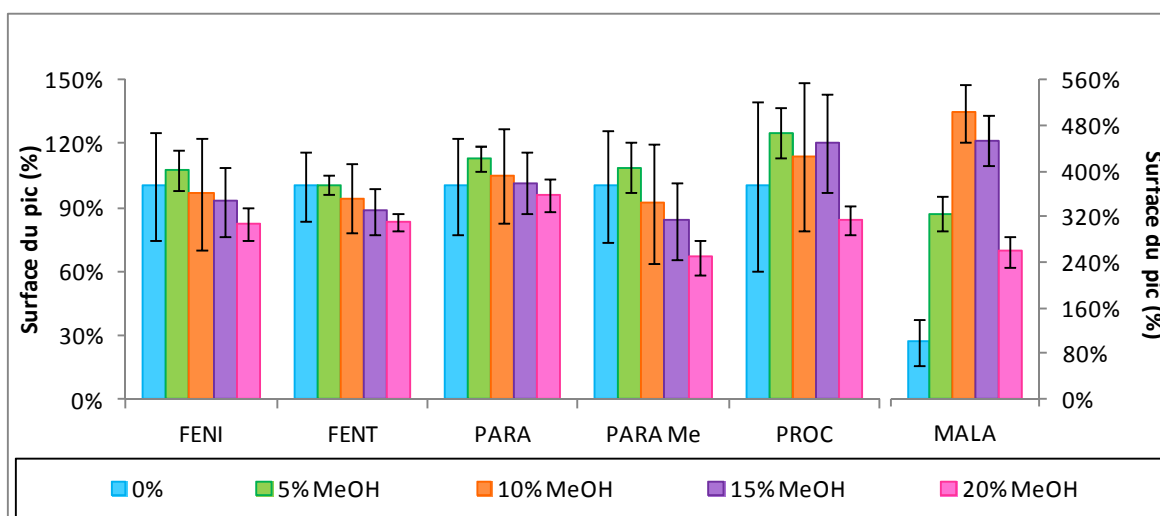


Figure 9 : Influence du méthanol l'extraction des composés étudiés lors de l'analyse par SBSE(n=3)

Entre 10 et 15 % de volume de méthanol, aucune différence notable n'est observée pour l'extraction. Mais au delà de 20 %, le méthanol diminue l'extraction des composés. De manière générale, plus la concentration en méthanol augmente et plus l'extraction des pesticides est défavorisée. Les composés étudiés sont plutôt semi-polaires ($2 < \log K_{ow} < 5$), or le méthanol favorise l'extraction des composés apolaires au détriment des composés polaires. Cependant, l'ajout de 5 % de méthanol permet une meilleure extraction surtout pour le malathion dont le pourcentage optimal de méthanol est de 10 %. Globalement, une solution à 5 % de méthanol permet une meilleure extraction des composés.

6.2.1.2 Impact du chlorure de sodium

L'ajout de sel permet un meilleur transfert des molécules polaires vers le PDMS en abaissant leur solubilité dans l'eau. En contrepartie, les composés apolaires s'absorbent plus difficilement dans le barreau de SBSE [11, 12]. Afin d'étudier ce phénomène, quatre concentrations en chlorure de sodium sont utilisées : 5, 10, 15 et 20 % vol/vol.

Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure 10 avec en ordonnée le pourcentage de l'aire avec comme référence le 0 % en chlorure de sodium.

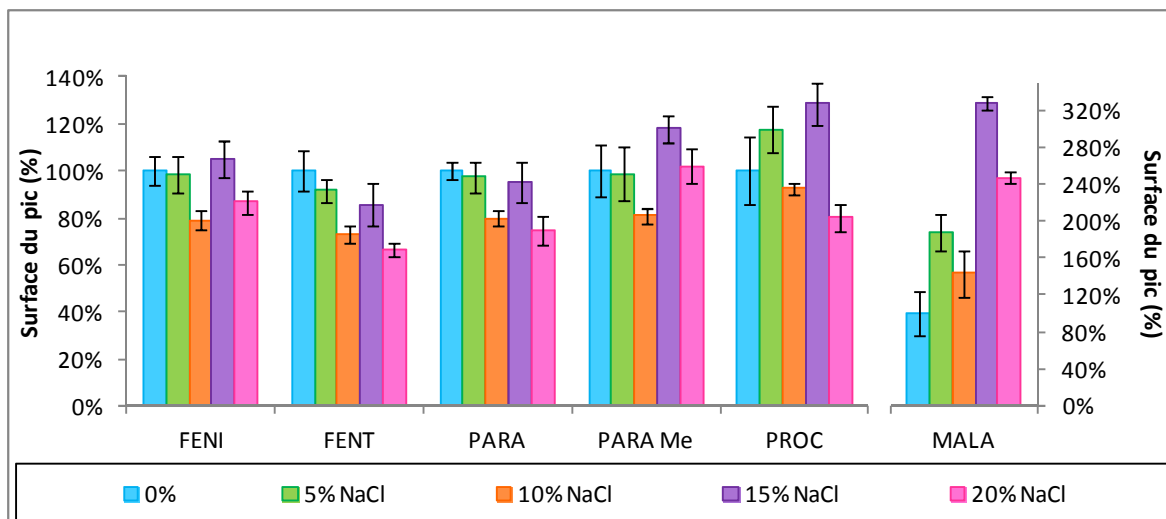


Figure 10 : Influence du chlorure de sodium sur l'extraction des composés étudiés lors de l'analyse par SBSE(n=3)

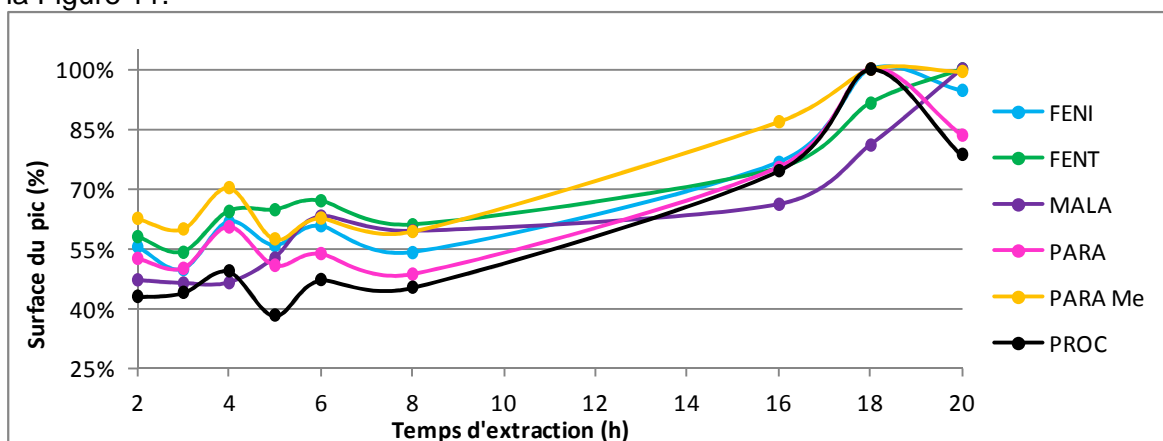
L'ajout de 5 % de sel influence peu l'extraction hormis pour le prochloraze et le malathion. L'ajout de 15 % de sel a un effet positif pour le malathion, le prochloraze et le méthylparathion. Pour le fénitrothion, le fenthion et l'éthyl-parathion, l'effet est nul. Par conséquent, l'utilisation d'une solution à 15 % de chlorure de sodium paraît plus appropriée.

6.2.1.3 Bilan

En comparant l'utilisation d'une solution à 5 % de méthanol et celle à 15 % de chlorure de sodium, les essais avec le sel fournissent de meilleurs résultats. Les deux approches étant antagonistes, par conséquent, pour la suite des manipulations, les composés ont été extraits dans une solution à 15 % de chlorure de sodium.

6.3 VOLUME D'ÉCHANTILLONNAGE ET CINÉTIQUE D'EXTRACTION

Après avoir déterminé l'agent modifiant utilisé, le volume d'échantillonnage a été évalué. Pour étudier si ce paramètre a une influence sur la cinétique d'extraction (ou d'absorption), deux volumes de 50 et 100 mL ont été testés sont avec des temps d'extraction allant de 2h à 20h. Les courbes de cinétiques obtenues sont présentées dans la Figure 11.



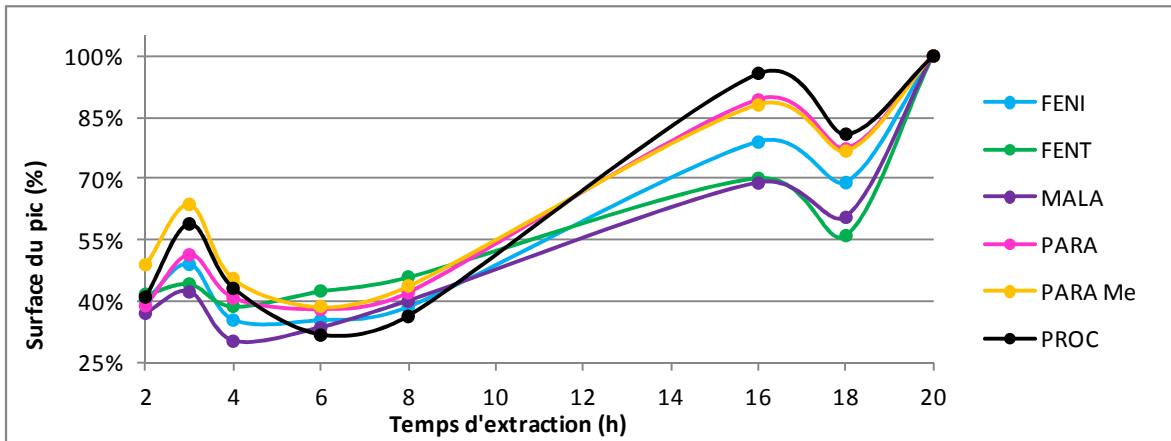


Figure 11 : Cinétique d'absorption des composés étudiés (volume échantillonnage : 50 (en haut) et 100 mL (en bas))

Pour les deux volumes, le temps d'extraction a peu d'influence sur l'absorption des composés entre 2 h et 8 h. Pour un volume d'échantillonnage de 50 mL, la cinétique est rapide entre 8 h et 18 h, l'aire est multipliée par deux pendant ce laps de temps. Ensuite l'équilibre est atteint à partir de 18h. Pour un volume de 100 mL, entre 8h et 16h, l'aire augmente d'un facteur deux en moyenne pour ensuite se stabiliser.

Un temps d'extraction de 18h est sélectionné pour les 2 volumes d'échantillonnage.

6.4 EFFET MEMOIRE

Après la désorption thermique du barreau de SBSE, certains composés peuvent ne pas se désorber entièrement suite à une concentration trop importante ou à une affinité élevée avec le PDMS. Ces composés restent fixés sur le barreau et se désorbent ainsi au fur et à mesure des analyses suivantes. Il s'agit de l'effet mémoire.

Pour étudier ce phénomène, le barreau de SBSE a été plongé dans une solution concentrée (valeurs hautes de la gamme d'étalonnage de 45 à 350 ng/L selon les composés) puis désorbé thermiquement. Après la fin de la première analyse par GC-MS-MS, il a subi ensuite une deuxième analyse qui permet de vérifier si des composés sont restés piégés dans le PDMS. Ce phénomène a été étudié pour les six composés et leurs homologues deutérés et testé sur trois matrices (eau d'Evian®, eau de rivière (Oise), eau de source (Neuville en Hez)). Il en ressort que seul le prochloraze engendre un effet mémoire. L'effet mémoire est probablement lié aux propriétés physico-chimiques des substances étudiées, le prochloraze étant celui qui présente la masse moléculaire et le log K_{ow} les plus élevés de cette étude.

Ces résultats sont présentés (Figure 12) graphiquement avec en ordonnée l'aire obtenue lors de la première désorption (première analyse) en fonction de l'aire obtenue lors de la deuxième désorption (deuxième analyse) (effet mémoire) pour le prochloraze.

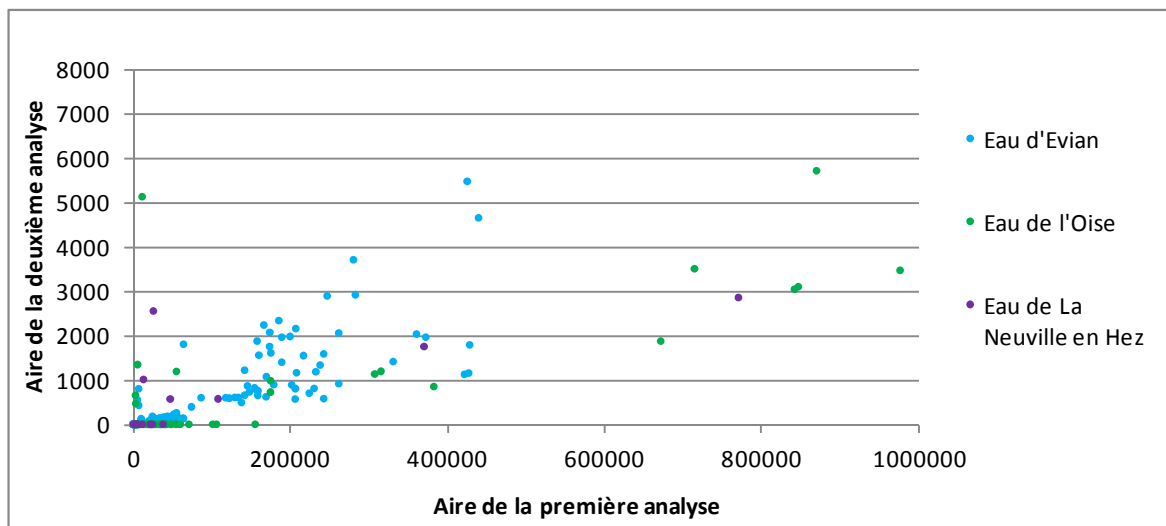


Figure 12 : Effet mémoire du prochloraze

Quelle que soit la matrice, plus l'aire initiale du prochloraze est élevée et plus l'effet mémoire est important. L'effet mémoire avec ce composé reste cependant relativement faible (0,5 % maximum en aire de la première analyse), deux analyses successives permettant de « nettoyer » les barreaux. Ainsi, par mesure de prévention, les barreaux étaient systématiquement reconditionnés avec les mêmes conditions d'injection après une première injection.

7. PERFORMANCES DE LA METHODE

7.1 DROITES D'ETALONNAGE

Dans un premier temps, les droites d'étalonnage ont été effectuées extraites sur barreau SBSE dans de l'eau d'Evian®, pour les deux volumes d'échantillonnages (50 et 100 mL). Ensuite, des tests ont été réalisés sur des matrices plus complexes (sur 100 mL), de l'eau de rivière filtrée et de l'eau de source filtrée afin de déterminer d'éventuels effets de matrice. La durée d'extraction est fixée à 18h, à 30°C avec une vitesse d'agitation de 550 rpm. Une limite de quantification a été déterminée pour chaque composé dans les différentes conditions.

7.1.1 DROITES D'ETALONNAGE ET LIMITES DE QUANTIFICATION DANS DE L'EAU D'EVIAN®

Les droites d'étalonnage effectuées dans de l'eau d'Evian®, pour des concentrations allant entre 0,02-0,70 et 45-350 ng/L selon les composés, ont été déterminées avec un $r^2 > 0,99$ pour tous les composés et volumes testés. Les résultats obtenus pour les droites d'étalonnages sont détaillés en Annexe 3.

Les limites de quantification ont été estimées pour les deux volumes d'échantillon testés sur la base d'un rapport signal/bruit > 10 . Elles correspondent au premier point de la droite d'étalonnage. Le Tableau 3 reprend ces limites de quantification.

Tableau 3 : Limites de quantification estimées dans de l'eau d'Evian®

Composé	FENI		FENT		MALA	
	50 mL	100 mL	50 mL	100 mL	50 mL	100 mL
LQ (ng/L)	0,06	0,03	0,05	0,02	1,40	0,70
Composé	PARA		PARA Me		PROC	
	50 mL	100 mL	50 mL	100 mL	50 mL	100 mL
LQ (ng/L)	0,10	0,05	0,08	0,04	0,05	0,03

La sensibilité est améliorée d'un facteur 2 avec un volume de 100 mL d'eau d'Evian® par rapport à un volume de 50 mL.

Pour les deux volumes, les limites de quantifications sont de l'ordre du dixième voir du centième de ng/L pour les composés et sont donc compatibles par rapport aux objectifs fixés (malathion (5 ng/L) et le prochloraze (1 ng/L)).

Pour la suite des manipulations, un volume de 100 mL est retenu afin d'obtenir la meilleure sensibilité.

7.1.2 DROITES D'ETALONNAGE ET LIMITES DE QUANTIFICATION DANS DES MATRICES COMPLEXES

Des droites d'étalonnage ont été effectuées dans de l'eau de source de La Neuville en Hez et dans de l'eau de la rivière Oise. Ce sont des matrices considérées comme plus complexes comparées à l'eau d'Evian®.

Des blancs ont été effectués afin de pouvoir déterminer la présence des polluants étudiés dans ces eaux. Les résultats ont montré que l'eau de l'Oise contenait du prochloraze mais à une concentration inférieure à la limite de quantification ($< 0,03$ ng/L).

Comme pour l'eau d'Evian®, les droites d'étalonnage effectuées ont été déterminées dans la grande majorité des cas avec un $r^2 > 0,99$ pour tous les composés et volumes testés.

Les paramètres des droites d'étalonnages de ces deux eaux figurent dans l'Annexe 3. Les limites de quantification estimées (par signal/bruit>10) sont présentées dans le Tableau 4. Elles correspondent au premier point des droites d'étalonnage.

Tableau 4 : Limites de quantification estimées pour les trois matrices étudiées

Composé		FENI	FENT	MALA	PARA	PARA Me	PROC
LQ (ng/L)	Eau d'Evian®	0,03	0,02	0,7	0,05	0,04	0,03
	Eau de La Neuville en Hez	0,03	0,02	0,7	0,05	0,04	0,03
	Eau de l'Oise	0,03	0,05	0,7	0,05	0,08	0,03

Pour le fénitrothion, le malathion, l'éthyl-parathion et le prochloraze, la matrice ne modifie pas la limite de quantification estimée par rapport à l'eau d'Evian®. Pour le fenthion et méthyl-parathion, celle-ci est supérieure dans l'eau de l'Oise. Dans cette matrice, un composé à l'état de traces possède un temps de rétention proche du fenthion. Ceci explique l'augmentation légère de la limite de quantification. Pour le méthyl-parathion, le bruit de fond augmente dans l'eau de l'Oise, et par conséquent la limite de quantification avec cette matrice.

7.2 REPETABILITE ET JUSTESSE

La répétabilité a été étudiée dans de l'eau d'Evian® et dans de l'eau de l'Oise préalablement filtrée. Les essais ont été effectués en triplicat pour la répétabilité intra-jour et sur deux jours différents pour la répétabilité inter-jour. De plus, trois concentrations – une faible teneur qui correspond autour de 8 fois la LQ estimée, une teneur moyenne et une teneur forte qui correspondent au milieu et à la partie haute de la gamme d'étalonnage (les concentrations exactes sont présentées dans le Tableau 5) - ont été étudiées afin de vérifier l'influence ce facteur sur la répétabilité.

La justesse a été déterminée pour de l'eau de l'Oise par rapport aux étalonnages en eau d'Evian® et est calculée pour une moyenne de 6 replicats à chaque niveau de concentration.

Tous ces résultats ont été calculés en prenant en compte la correction par les étalons internes (étalonnage interne).

Le Tableau 5 indique la justesse ainsi que les coefficients de variation (CV) obtenus sur les triplicats pour les deux types de répétabilité.

Tableau 5 : Répétabilité intra (n=3) et inter jour (n=6) dans de l'eau d'Evian® et de l'eau de l'Oise et justesse pour de l'eau de l'Oise

		Eau d'Evian®			Eau de l'Oise			Justesse
		Répétabilité intra-jour		Répétabilité inter-jour	Répétabilité intra-jour		Répétabilité inter-jour	
		J1	J2		J1	J2		
FENI	0,20 ng/L	34%	27%	33%	5%	11%	8%	115 %
	10 ng/L	2%	1%	1%	1%	3%	10%	93 %
	50 ng/L	9%	9%	8%	4%	4%	6%	114 %
FENT	0,18 ng/L	7%	9%	9%	7%	28%	18%	129 %
	9 ng/L	2%	3%	5%	2%	0%	3%	88 %
	45 ng/L	7%	7%	7%	4%	1%	6%	112 %
MALA	1,40 ng/L	9%	18%	14%	10%	14%	15%	132 %
	70 ng/L	2%	10%	7%	1%	3%	9%	98 %
	350 ng/L	9%	3%	13%	3%	2%	8%	114 %
PARA	0,40 ng/L	4%	10%	7%	6%	27%	20%	104 %
	20 ng/L	2%	2%	4%	1%	3%	11%	93 %
	100 ng/L	13%	14%	14%	17%	5%	21%	110 %
PARAMe	0,30 ng/L	3%	12%	14%	4%	13%	10%	114 %
	15 ng/L	2%	2%	10%	0%	2%	6%	87 %
	75 ng/L	9%	1%	7%	5%	8%	9%	110 %
PROC	1,00 ng/L	5%	10%	7%	3%	6%	13%	151 %
	50 ng/L	1%	1%	4%	1%	1%	15%	68 %
	250 ng/L	8%	6%	9%	6%	2%	12%	117 %

* Les coefficients de variation intra-jour ont été calculés en divisant les écarts types calculés sur 3 valeurs par la moyenne de ces 3 valeurs. Les coefficients de variation inter-jour ont été calculés en divisant les écarts types calculés sur les 6 valeurs par la moyenne des 6 valeurs.

La matrice semble ne pas avoir un impact sur la répétabilité car des valeurs comparables sont retrouvées entre l'eau d'Evian® et l'eau de l'Oise.

Les CV de répétabilité (intra et inter) varient entre 0 % et 34 %. En règle générale, les CV sont plus importants pour la répétabilité inter-jour. Les résultats sont relativement répétables dans un triplicat avec un CV plus élevé pour les faibles teneurs.

L'utilisation d'étalons internes est indispensable car les CV de répétabilité sont beaucoup plus élevés lorsque seules les aires sont comparées notamment avec des jours d'analyses différents (Annexe 4). Ainsi, CV de répétabilités de 62 % sont constatés pour le malathion.

Ces fluctuations peuvent être attribuées essentiellement à un encrassement progressif du volume d'ion (dans la source du spectromètre de masse).

Concernant la justesse, des écarts relativement importants sont constatés aux niveaux les plus bas pour le prochloraze et à un degré moindre pour le malathion et le fenthion. Les résultats obtenus pour des niveaux supérieurs sont globalement relativement corrects.

Globalement, les résultats obtenus sur de l'eau filtrée montrent qu'une validation NF T90-210 devrait pouvoir être obtenus sur la majorité des composés aux LQ estimées à part pour le prochloraze pour lequel la justesse n'est obtenue que pour des niveaux plus élevés.

8. IMPACT DES MATIERES EN SUSPENSION

Dans l'arrêté « surveillance », il est spécifié que les analyses doivent être effectuées sur de l'eau brute. La SBSE n'est pas une technique, a priori, compatible avec la mesure dans l'eau brute car le barreau SBSE n'a pas accès à ce qui est fixé sur les MES.

Dans ce cas d'étude, plusieurs facteurs apparaissent cependant favorables à une mise en œuvre de ce type d'extraction avec de l'eau brute :

- Les composés visés sont tous semi-polaires ($\log K_{ow} < 5$) ce qui implique qu'il y au minimum une partition significative de leur présence entre la fraction dissoute et particulaire
- La possibilité d'utiliser un étalon interne isotopique par composé ce qui peut permettre de prendre en compte cette partition
- Le temps d'équilibre/d'extraction établi à 18H qui pourrait permettre un temps suffisant pour la partition des composés visés et des étalons internes entre les 3 phases.

Par conséquent et en considérant ces 2 facteurs, des essais seront réalisés dans une deuxième partie en 2016 sur de l'eau de l'Oise avec une concentration en MES donnée pour vérifier si la SBSE est compatible avec une mesure dans l'eau brute.

Equilibre et mesure des analytes en présence de SBSE et de MES

Lors de l'analyse par SBSE, des équilibres entre les différentes phases interviennent. Ils sont représentés dans la Figure 13 :

- Dans une eau sans MES (ou filtrée), un équilibre s'établit entre la proportion de l'analyte dans la phase de PDMS et la phase aqueuse. Cet équilibre est régi par le coefficient de partition K (cf section 5).
- Dans une eau brute (en présence de MES), les composés vont se partager entre les MES, la phase aqueuse et le PDMS, constituant un équilibre triphasique. Cet équilibre dépend de la nature des MES, de leur concentration et de leurs compositions. Il est caractérisé par le coefficient de partition K_p . Ainsi la cinétique d'absorption des composés dans le PDMS dépend des deux coefficients de partition K et K_p .

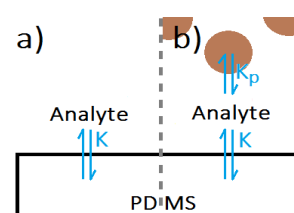


Figure 13 : Schéma représentant les équilibres en SBSE a) dans une eau filtrée ; b) en présence de matières en suspension

L'utilisation d'un étalon interne isotopique par composé permet de s'affranchir, en théorie, du coefficient de partition K_p car à l'équilibre, il devrait être le même pour l'analyte et son homologue deutéré. Par conséquent, le ratio des aires d'un composé et de son étalon interne devrait être identique dans une eau brute et dans une eau filtrée pour une concentration donnée. Ainsi, la valeur mesurée via la SBSE devrait être similaire dans les 2 cas.

Ci-dessous est présenté un exemple pour illustrer ces considérations :

a) Eau sans MES.

Prenons le cas d'un composé présent à 10 ng/L dans un échantillon d'eau (avec 100 mL d'échantillon). Pour cet exemple, le coefficient de partition est considéré de 1 entre la phase aqueuse et le PDMS pour ce composé (présence identique en quantité dans le barreau de SBSE (PDMS) et dans l'échantillon aqueux à l'équilibre). Un ajout d'étalon interne a été effectué pour obtenir une concentration égale à 10 ng/L dans l'échantillon (1 ng ajouté).

Une courbe d'étalonnage a également été effectuée précédemment par SBSE dans une eau simple (sans MES) pour déterminer la correspondance aire du composé/aire de l'étalon interne (un ratio de 1 correspond logiquement à 10 ng/L de composé).

Dans l'échantillon, on retrouve 1 ng de composé (100 mL * 10 ng/L) qui va se répartir à 0,5 ng dans l'eau et 0,5 ng dans le PDMS à l'équilibre (selon un coefficient de partition de 1 comme postulé). L'étalon interne va également se répartir selon cet équilibre donc 0,5 ng dans l'eau et 0,5 ng dans le SBSE. Donc le ratio dans le SBSE est de 1 entre le composé visé et son étalon interne.

Si aucun biais n'intervient, la courbe d'étalonnage va ainsi permettre de mesurer une valeur de 10 ng/L du composé.

b) Eau avec MES.

L'exemple ci-dessus est repris avec une phase MES supplémentaire.

Ainsi, un composé est également présent à 10 ng/L dans un échantillon d'eau (avec 100 mL d'échantillon). Le coefficient de partition est également considéré de 1 entre la phase aqueuse et le PDMS.

Le coefficient de partition dans ce cas est imaginé à 2 entre la fraction dissoute et particulaire. Ainsi pour 1 ng de composé présent dans un milieu fraction dissoute/particulaire, la répartition s'établit respectivement à 0,66/0,33 ng.

En introduisant la phase PDMS, un nouvel équilibre triphasique va s'établir pour arriver à 0,4 ng sur le PDMS, 0,4 ng en fraction dissoute et 0,2 ng sur les MES (avec un ratio 1/1 (k) entre PDMS et fraction dissoute et 2/1 (k_p) entre fraction dissoute/particulaire).

A l'équilibre, les étalons internes isotopiques devraient subir la même partition (0,4 ng PDMS, 0,4 ng fraction dissoute, 0,2 ng fraction particulaire)

Le ratio dans le SBSE entre l'analyte et étalon interne est ainsi de 1 (0,4 ng / 0,4 ng).

En utilisant la même courbe d'étalonnage que précédemment, on obtient ainsi une concentration mesurée dans l'eau brute à 10 ng/L.

En théorie, sans biais ou interférences prononcées, en reprenant les valeurs générées, un étalonnage externe (sans prendre en compte les étalons internes) pourrait permettre de mesurer la quantité de composé présente dans la fraction dissoute uniquement (4 ng/l).

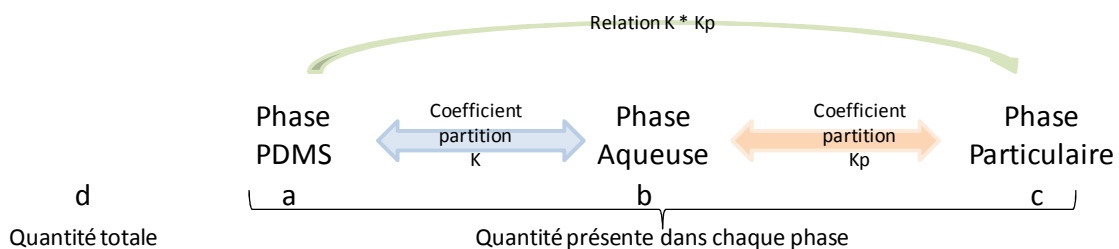


Figure 14. Relation entre les différentes phases à l'équilibre

En effet, en prenant l'exemple de la figure ci-dessus, l'utilisation des étalons internes devrait permettre de remonter à la quantité totale présente dans l'échantillon (d). k le coefficient de partition entre le PDMS et la phase aqueuse peut être assimilé en approximation à $\log K_{ow}$. Par étalonnage externe, la quantité extraite sur le barreau PDMS peut être également déterminée soit a . Connaissant a et k , b peut ainsi être estimé (selon $k=a/b$). Suivant ce raisonnement, c peut être ensuite calculé via $c= d-a-b$.

Cette étude se poursuivra ainsi en 2016 afin d'évaluer l'applicabilité de ces considérations.

9. CONCLUSION

L'arrêté « surveillance », entré en vigueur en Août 2015, a étendu la surveillance à de nombreux polluants émergents à des niveaux de traces. Pour certaines de ces substances, un délai supplémentaire a été accordé, jusqu'à 2019, car les limites de quantification ont été jugées difficiles à atteindre sans développements spécifiques.

Dans ce cadre, la méthode de pré-concentration d'échantillon par SBSE couplée à une analyse par GC/MS/MS a été évaluée afin de pouvoir répondre à ces exigences. Le malathion et le prochloraze, dont les limites de quantification sont respectivement exigées à 5 et 1 ng/L ont été étudiés ainsi que 4 autres pesticides d'intérêt.

Des optimisations ont d'abord été mises en œuvre sur les conditions d'analyse du système de thermodésorption du GC/MS/MS. Ensuite, les cinétiques ont été déterminées, ce qui a permis d'évaluer le temps d'équilibre pour chaque composé. Au final, un temps d'équilibre de 18 H avec un volume d'échantillonnage de 100 mL permettait d'atteindre les meilleures performances.

Les tests dans différentes matrices d'eau de source ou de rivière filtrées ont démontré que des limites de quantifications inférieures au ng/L pouvaient être atteintes dans tous les cas avec des performances de répétabilité correctes.

La SBSE est, a priori, seulement compatible avec l'analyse de la fraction dissoute d'un polluant dans les eaux. Or, l'arrêté « surveillance » prescrit un dosage sur les eaux brutes (sans séparation ni décantation des matières en suspensions). Ainsi, une deuxième partie de l'étude, prévue pour 2016, consistera à évaluer la compatibilité d'une analyse par SBSE pour la mesure de ces composés dans l'eau brute.

La SBSE va ainsi être testée dans cette optique en utilisant pour chaque composé suivi un étalon interne isotopique spécifique. Ainsi, cet étalon interne pourrait permettre de refléter le comportement du composé parent et notamment sa partition entre les différentes phases lors de l'échantillonnage.

. Des cinétiques seront ainsi mises en œuvre et comparées avec celles obtenues pour de l'eau filtrée. Les performances de la méthode en termes de justesse, répétabilité inter et intra jour seront ensuite déterminées sur une solution dopée avec une concentration fixe en MES. Enfin, le taux de MES sera varié afin de déterminer l'impact de ce paramètre sur les performances.

10. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

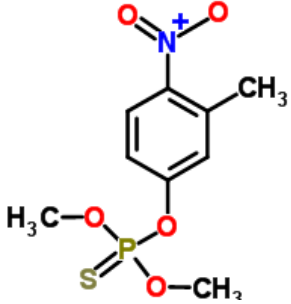
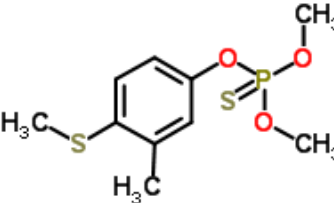
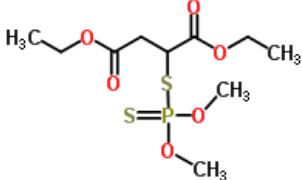
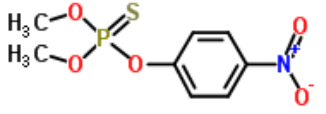
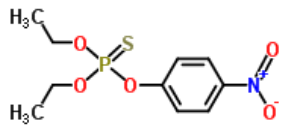
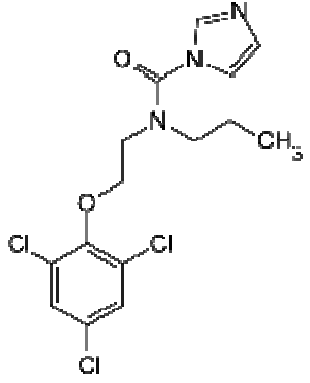
- [1] Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement
- [2] N. Riem, J. Beaumont, F. Lestremau, Evaluation de la méthodologie QuEChERS pour des analyses multirésidus, INERIS – AQUAREF, 2014.
- [3] E. Baltussen, P. Sandra, F. David and C.A. Cramers, *Journal of Microcolumn Separation*, 11 (1999) 737.
- [4] L. B. Abdulra'uf, G. H. Tan, Review of SBSE Technique for the analysis of Pesticide Residues in Fruits and Vegetables, *Chromatographia*, 77, 2014, 15.
- [5] F. Lestremau, C. Chatellier, Analyse des polybromodiphenylethers (PBDE) dans les eaux de surface brutes par extraction par barreau aimanté absorbant (SBSE), INERIS - AQUAREF, 2013.
- [6] S. Seethapathy, T. Gorecki, Applications of polydimethylsiloxane in analytical chemistry: A review, *Analytica Chimica Acta*, 750, 2012, 48.
- [7] A. Togola, Etude bibliographique : potentialités et limites de la technique SBSE pour l'analyse de substances organiques dans les eaux, BRGM - AQUAREF, 2013
- [8] A. Prieto, O. Zuloaga, A. Usobiaga, N. Etxebarria, L.A. Fernández, Use of experimental design in the optimization of stir bar sorptive extraction followed by thermal desorption for the determination of brominated flame retardants in water samples, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 390 (2) (2008) 739
- [9] Phenomenex, «Astuce technique,» [En ligne]. Available: <http://www.phenomenex.com/Info/Page/gclinersfr>. [Accès le 03 06 2015].
- [10] Gerstel, «Thermal Desorption Unit TDU,» [En ligne]. Available: <http://www.gerstel.com/pdf/s00135-702-02-Supplies-TDU-en.pdf>. [Accès le 03 06 2015].
- [11] A. Prieto, O. Basauri, A. Usobiaga, L. Fernandez, N. Etxebarria, O. Zuloaga, Stir-bar sorptive extraction: A view on method optimisation, novel applications, limitations and potential solutions, *Journal of Chromatography A*, 1217, 2010, 2642.
- [12] F. Camino-Sanchez, A. Zafra-Gomez, S. Cantarero-Malagon, J. Vilchez, 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, 2002, 322.

11. LISTE DES ANNEXES

Repère	Désignation
Annexe 1	Formules développées des composés étudiés
Annexe 2	Conditions expérimentales chromatographiques et spectrométriques
Annexe 3	Droites d'étalonnage par SBSE/GC/MS/MS
Annexe 4	Répétabilité intra et inter jour sans correction des étalons internes

ANNEXE 1

Formules développées des composés étudiés

<p>Fenitrothion</p> 	<p>Fenthion</p> 	<p>Malathion</p> 
<p>Parathion méthyl</p> 	<p>Parathion éthyl</p> 	<p>Prochloraze</p> 

ANNEXE 2

Conditions expérimentales chromatographiques et
spectrométriques

Le gaz vecteur est de l'hélium avec un débit de 1,2mL/min. Pour la spectrométrie de masse, les températures de la ligne de transfert et de la source d'ionisation sont respectivement de 320°C et 250°C.

Programmation de l'injecteur PTV

Temps (min)	Température	Mode
Initial	250°C (en injection liquide) 25°C (en SBSE)	Mode splitless
À t=1	+ 12°C/s jusqu'à 340°C 340°C pendant 10 minutes	Mode split : ratio 1:30 (injection liquide) Mode split : ratio 1:100 (en SBSE)

Programmation du four GC

Température (°C)	Rampe (°C/min)	Durée (min)
150	-	-
260	5	-
320	20	5

Programmation du thermo-désorbeur

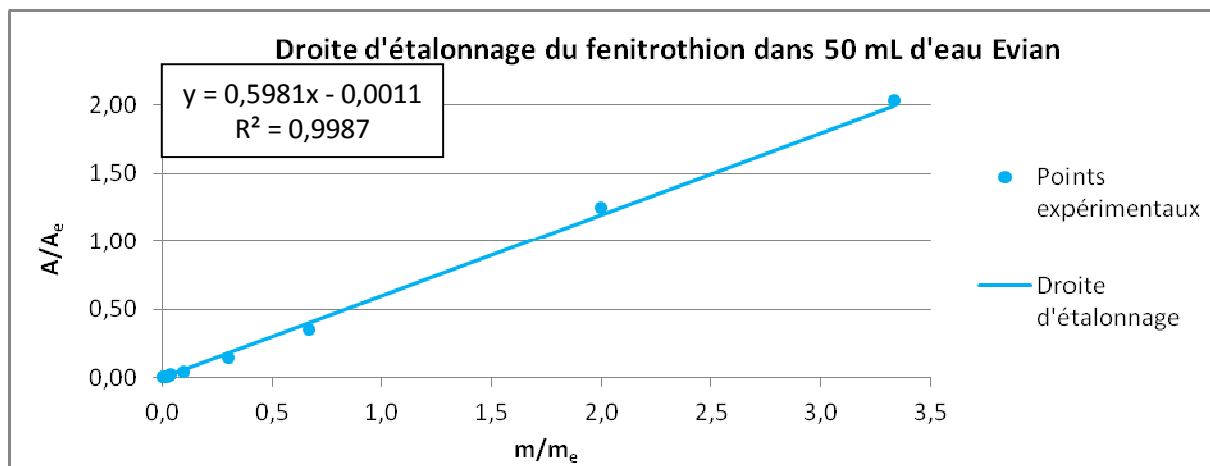
Température (°C)	Rampe (°C/min)	Durée (min)
30	-	-
360	60	8

La désorption est en mode splitless. La ligne de transfert entre le thermo-désorbeur et l'injecteur est à 300°C. Le débit de gaz vecteur dans le thermo-désorbeur est de 50 mL/min.

ANNEXE 3

Droites d'étalonnage par SBSE/GC/MS/MS

Exemple de droite d'étalonnage :



Avec $\frac{A}{A_e} = \frac{\text{surface du pic du composé}}{\text{surface du pic de l'étalon interne}}$ et $\frac{m}{m_e} = \frac{\text{masse de composés}}{\text{masse de l'étalon interne}}$

Paramètres des droites :

Les paramètres des droites ont été calculés pour une régression linéaire d'ordre 1 pondérée en $1/x$. Les équations des droites d'étalonnage sont du type : $\frac{A}{A_e} = a \cdot \frac{m}{m_e} + b$

Paramètres dans de l'eau d'Evian®:

	50 mL			100 mL		
	a	b	R ²	a	b	R ²
Fénitrothion	0,5981	-0,0011	0,9987	0,5730	-0,0007	0,9989
Fenthion	0,6194	-0,0018	0,9980	0,5994	-0,0012	0,9959
Malathion	0,0684	-0,0001	0,9987	0,0670	0,0000	0,9993
Ethyl-parathion	0,4522	-0,0013	0,9961	0,4286	-0,0005	0,9991
Méthyl-parathion	0,5089	-0,0027	0,9991	0,5023	-0,0020	0,9994
Prochloraze	0,8765	0,0053	0,9966	0,8065	0,0247	0,9962

Paramètres dans de l'eau de l'Oise (100 mL):

	a	b	R ²
Fénitrothion	0,5650	-0,0007	0,9981
Fenthion	0,5704	-0,0020	0,9981
Malathion	0,0674	-0,0001	0,9985
Ethyl-parathion	0,4072	-0,0018	0,9965
Méthyl-parathion	0,4313	-0,0025	0,9970
Prochloraze	0,7803	0,0031	0,9948

Paramètres dans de l'eau de source (100 mL):

	a	b	R²
Fénitrothion	0,5015	-0,0011	0,9977
Fenthion	0,5175	0,0039	0,9969
Malathion	0,0591	-0,0006	0,9986
Ethyl-parathion	0,3127	-0,0115	0,9612
Méthyl-parathion	0,4276	-0,0149	0,9964
Prochloraze	0,7841	0,0104	0,9970

ANNEXE 4

Répétabilité intra et inter jour sans correction des
étalons internes

		Eau d'Evian®			Eau de l'Oise		
		Répétabilité intra-jour		Répétabilité inter-jour	Répétabilité intra-jour		Répétabilité inter-jour
		J1	J2		J1	J2	
FENI	0,20 ng/L	47%	27%	34%	9%	26%	41%
	10 ng/L	7%	28%	29%	5%	6%	27%
	50 ng/L	24%	19%	26%	24%	15%	37%
FENT	0,18 ng/L	6%	7%	12%	8%	35%	25%
	9 ng/L	5%	11%	10%	4%	9%	9%
	45 ng/L	13%	8%	20%	20%	12%	15%
MALA	1,40 ng/L	62%	41%	49%	20%	26%	24%
	70 ng/L	15%	54%	56%	5%	17%	48%
	350 ng/L	53%	36%	40%	29%	10%	20%
PARA	0,40 ng/L	18%	11%	14%	23%	37%	35%
	20 ng/L	9%	27%	33%	4%	8%	8%
	100 ng/L	14%	23%	19%	43%	9%	27%
PARAMe	0,30 ng/L	27%	29%	25%	12%	22%	27%
	15 ng/L	2%	35%	41%	7%	8%	7%
	75 ng/L	28%	52%	39%	24%	19%	35%
PROC	1,00 ng/L	17%	26%	22%	11%	22%	28%
	50 ng/L	6%	26%	17%	4%	6%	5%
	250 ng/L	17%	10%	13%	25%	17%	28%

Répétabilité intra et inter jour dans de l'eau d'Evian® et de l'eau de l'Oise filtrée sans correction des étalons internes