



AMP est une société créée en 1977 par Mr PEENAERT

AMP est spécialisée dans l'Environnement

- Prélèvements accrédités COFRAC : Eaux naturelles, eaux potables, eaux résiduaires dont les RSDE**
- Analyses accréditées COFRAC : Physico-chimie, recherche de micropolluants organiques et microbiologiques**

Agréments des Ministères de la Santé et de l'Environnement

Traitements des effluents (Pesticides, dérivés phénolés, résidus pharmaceutiques, etc.)

La SBSE comme alternative à la méthode d'analyse des RSDE.

SBSE et Normalisation.



Olivier DOUILLET



L'analyse des micropolluants organiques dans les eaux (naturelles et résiduaires) ?

OUI mais après validation de la méthode selon la norme NF T 90-210, intitulée Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire.

Cas des dérivés phénolés :

- Les Halogénophénols**
- Les Alkylphénols**

Molécules largement et diversement utilisées par les industries.

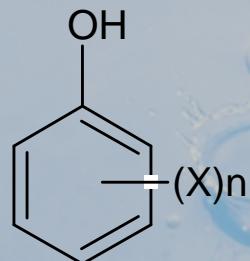
Molécules ubiquitaires dans l'environnement

Cas des dérivés phénolés :

- Rappels sur les dérivés phénolés
- État de l' Art des techniques analytiques
- Étapes de la validation d' une méthode
à l' accréditation COFRAC

Rappels sur les dérivés phénolés :

Structure générale des halogénophénols :

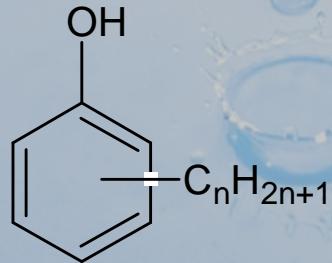


avec X = Cl ou Br et n = 1 à 5

- Très répandus
- Activité microbienne
- Produits pharmaceutiques, colorants ...
- Dégradation de certains pesticides
- Certains sont classés RSDE

Rappels sur les dérivés phénolés :

Structure générale des alkylphénols :



avec $n = 1$ à 9

- Lipophiles et persistants
- Très répandus
- Perturbateurs endocriniens
- 4-nonylphénols classés comme RSDE

Etat de l' Art des techniques analytiques

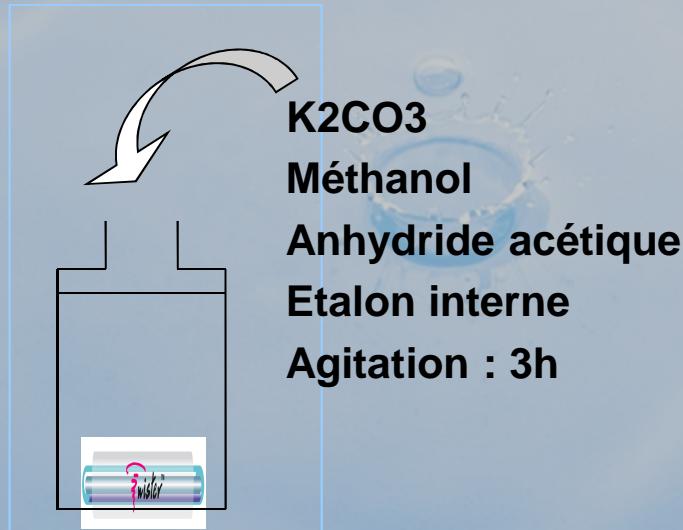
-Chromatographie en phase gazeuse ou chromatographie en phase liquide

- Détection : spectromètre de masse ou détecteur à capture d' électrons (Halogénophénols)
- Extraction : Liquide/liquide ou Phase solide (SPE)



Une alternative : l' extraction sur barreau magnétique recouvert de PDMS Twister®
(Stir Bars Sorptive Extraction : SBSE)

Descriptif de la technique SBSE/GC/MS



Extrait brut

- Faible volume d' échantillon : 100 ml
- Peu de solvants : 5 à 10 ml de méthanol
- Dérivation par l' anhydride acétique

Validation de méthode

- Exemple de linéarité du Pentachlorophénol

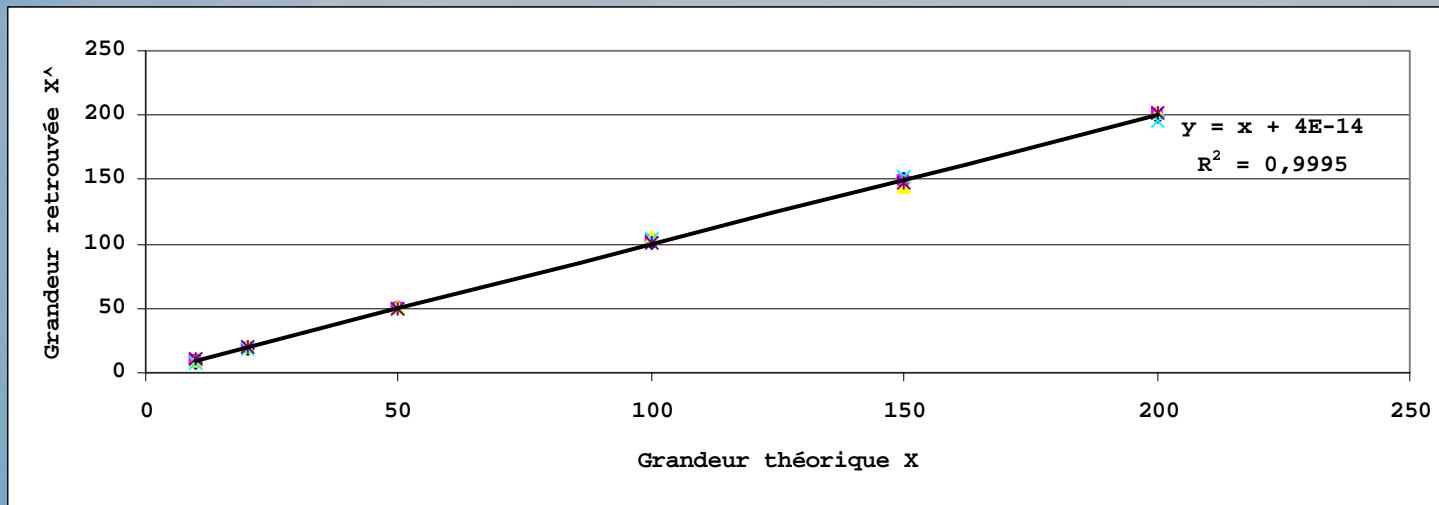


Tableau des biais relatifs par rapport aux valeurs théoriques

	niv 1	niv 2	niv 3	niv 4	niv 5	niv 6
jour différent	10	20	50	100	150	200
J1	-16,61%	-4,03%	3,34%	1,45%	0,87%	-0,98%
J2	-2,01%	-6,54%	0,43%	3,19%	-1,03%	-0,17%
J3	-13,49%	-2,48%	1,08%	5,44%	-3,72%	0,73%
J4	-20,61%	-6,00%	0,60%	4,19%	1,91%	-2,05%
J5	2,53%	1,64%	-0,55%	0,25%	-1,21%	0,63%

Validation de méthode

- Exemple de linéarité du 4-Nonylphénols

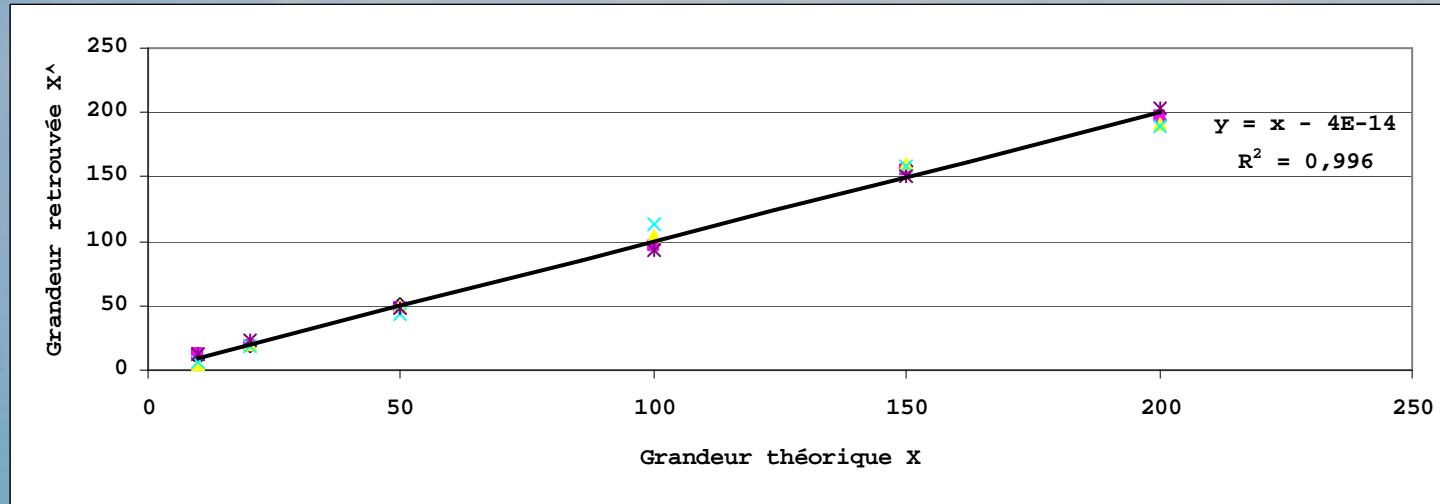


Tableau des biais relatifs par rapport aux valeurs théoriques

	niv 1	niv 2	niv 3	niv 4	niv 5	niv 6
jour différent	10	20	50	100	150	200
J1	-13,28%	-8,22%	3,03%	-1,02%	5,64%	-2,99%
J2	25,10%	-4,71%	-3,26%	-3,39%	3,68%	-1,03%
J3	-46,55%	-0,93%	0,47%	4,14%	6,25%	-4,45%
J4	-31,32%	-4,22%	-13,50%	13,36%	5,65%	-5,55%
J5	24,03%	15,40%	-4,22%	-7,46%	0,69%	1,53%

Validation de méthode

- Étude de la limite de quantification pour le Pentachlorophénol sur une eau entrée de station d' épuration

DCO : 661 mgO₂/l

MES : 310 mg/l

Concentration dans l'échantillon d'eau résiduaire utilisé : 4,26 ng/l

Série	Répétitions - ER		Statistiques	
	1	2	Moyenne	Var. des séries
1	9,68	9,77	9,725	0,004
2	10,8	10,4	10,60	0,08
3	9,53	9,42	9,475	0,006
4	9,21	9,01	9,11	0,02
5	12,86	12,25	12,555	0,186

n = 5 et p = 2

Variance de répétabilité : $s^2_{\text{répét}}$:	0,0592
Variance des moyennes : $s(Z_i)^2$	1,9005
Variance inter-séries : s^2_B	1,8709
Variance de fidélité intermédiaire : s^2_{LQ}	1,9301
Moyenne générale : Z_{LQ}	10,29
Écart-type de fidélité intermédiaire : s_{LQ}	1,3893
CV de fidélité intermédiaire en % : CV_{LQ}	13,497
Réf	10,00
EMA = 60% × Réf	6,00
LQ + 60% × LQ	16,00
$Z_{LQ} + 2 \times s_{LQ}$	13,07
$Z_{LQ} - 2 \times s_{LQ}$	7,51
LQ - 60% × LQ	4,00

Exactitude LQ vérifiée : VRAI

Validation de méthode

- Étude de la limite de quantification pour le 4-Nonylphénols sur une eau entrée de station d' épuration

DCO : 661 mgO2/l

MES : 310 mg/l

Concentration dans l'échantillon d'eau résiduaire utilisé : 0 ng/l

Série	Répétitions - ER		Statistiques	
	1	2	Moyenne	Var. des séries
1	7,78	10,74	9,26	4,381
2	12,29	15,59	13,94	5,445
3	10,72	9,53	10,125	0,708
4	12,39	9,66	11,025	3,726
5	9,13	5,99	7,56	4,930

n = 5 et p = 2

Variance de répétabilité : $s^2_{\text{répét}}$:	3,8380
Variance des moyennes : $s_{(Z_i)}^2$	5,5904
Variance inter-séries : s^2_B	3,6713
Variance de fidélité intermédiaire : s^2_{LQ}	7,5094
Moyenne générale : Z_{LQ}	10,38
Écart-type de fidélité intermédiaire : s_{LQ}	2,7403
CV de fidélité intermédiaire en % : CV_{LQ}	26,395
Réf	10,00
EMA = 60% x Réf	6,00
LQ + 60% x LQ	16,00
$Z_{LQ} + 2 \times s_{LQ}$	15,86
$Z_{LQ} - 2 \times s_{LQ}$	4,90
LQ - 60% x LQ	4,00

Exactitude LQ vérifiée

VRAI

Validation de méthode

- Étude de l'exactitude pour le Pentachlorophénol sur une eau entrée de station d'épuration

	Entrée Step 10	Entrée Step 50	Entrée Step 150
Valeur de référence : Réf	10,00	50	150
Incertitude-type sur la valeur de référence : u_{ref}	0,987	0,724	3,248
EMA en % de Réf	60%	20%	20%
EMA	6	10	30
Nombre de séries	5	5	5
Nombre de répétitions par séries	2	2	2
Moyenne générale Z	10,293	50,510	151,260
Ecart-type de fidélité intermédiaire : s_{FI}	1,389	1,742	2,526
CV de fidélité intermédiaire en % : CV_{FI}	13,497	3,449	1,670

	Entrée Step 10	Entrée Step 50	Entrée Step 150
Ecart normalisé EN	0,251	0,480	0,366
Critère	2	2	2
La justesse de la méthode	Vérifiée	Vérifiée	Vérifiée
Réf + EMA	16	60	180
Z + 2 × s _{FI}	13,07	53,99	156,31
Z - 2 × s _{FI}	7,514	47,026	146,208
Réf - EMA	4	40	120
Inégalité (1) : Z - 2 × s _{FI} > Réf - EMA	Vérifiée	Vérifiée	Vérifiée
Inégalité (2) : Z + 2 × s _{FI} < Réf + EMA	Vérifiée	Vérifiée	Vérifiée
Exactitude de la méthode vérifiée	VRAI	VRAI	VRAI

Validation de méthode

- Étude de la spécificité pour le 4-Nonylphénols sur une eau entrée de station d' épuration

	Entrée Step 10	Entrée Step 50	Entrée Step 150
Valeur de référence : Réf	10,00	50	150
Incertitude-type sur la valeur de référence : u_{ref}	3,232	3,152	3,423
EMA en % de Réf	60%	20%	20%
EMA	6	10	30
Nombre de séries	5	5	5
Nombre de répétitions par séries	2	2	2
Moyenne générale Z	10,382	50,430	149,500
Ecart-type de fidélité intermédiaire : s_{FI}	2,740	3,961	3,048
CV de fidélité intermédiaire en % : CV_{FI}	26,395	7,854	2,039

	Entrée Step 10	Entrée Step 50	Entrée Step 150
Ecart normalisé EN	0,111	0,119	0,136
Critère	2	2	2
La justesse de la méthode	Vérifiée	Vérifiée	Vérifiée
Réf + EMA	16	60	180
Z + 2 × sFI	15,86	58,35	155,60
Z - 2 × sFI	4,901	42,508	143,404
Réf - EMA	4	40	120
Inégalité (1) : Z - 2 × sFI > Réf - EMA	Vérifiée	Vérifiée	Vérifiée
Inégalité (2) : Z + 2 × sFI < Réf + EMA	Vérifiée	Vérifiée	Vérifiée
Exactitude de la méthode vérifiée	VRAI	VRAI	VRAI

Validation de méthode

Estimation des incertitudes de mesure réalisée à partir des plan d'expérience sur la linéarité

Exemple du Pentachlorophénol

Niveaux de concentrations	$u_{étalonnage, A}$ par niveau	Incertitude élargie	Incertitude élargie (%)
10	0,987	1,97	19,7
20	0,657	1,31	6,6
50	0,724	1,45	2,9
100	2,080	4,16	4,2
150	3,248	6,50	4,3
200	2,329	4,66	2,3

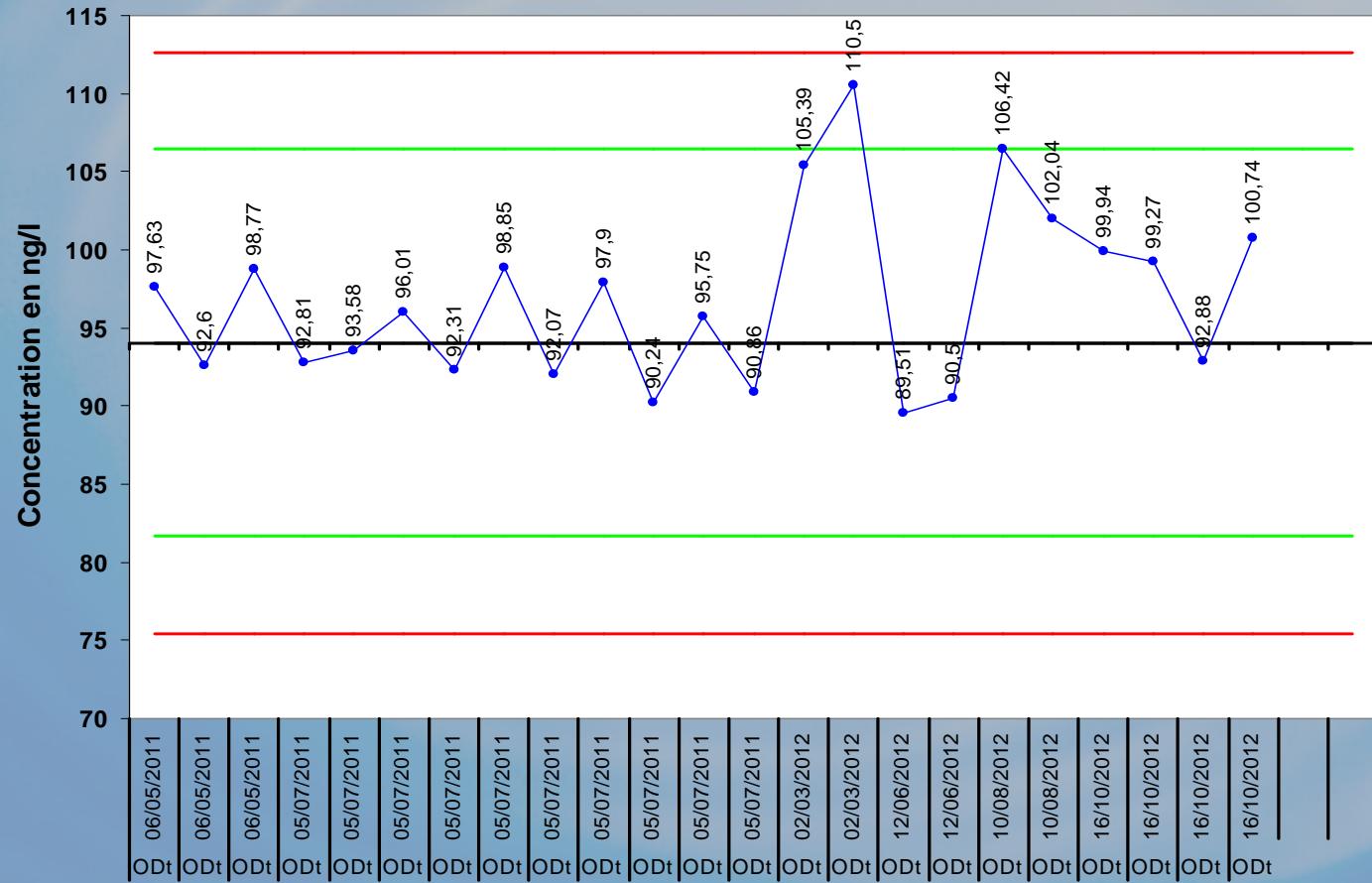
Exemple du 4-Nonylphénols

Niveaux de concentrations	$u_{étalonnage, A}$ par niveau	Incertitude élargie	Incertitude élargie (%)
10	3,232	6,46	64,6
20	1,856	3,71	18,6
50	3,152	6,30	12,6
100	8,023	16,05	16,0
150	3,423	6,85	4,6
200	5,635	11,27	5,6

Suivi de la méthode en routine

- Établissement de la carte de contrôle pour le Pentachlorophénol

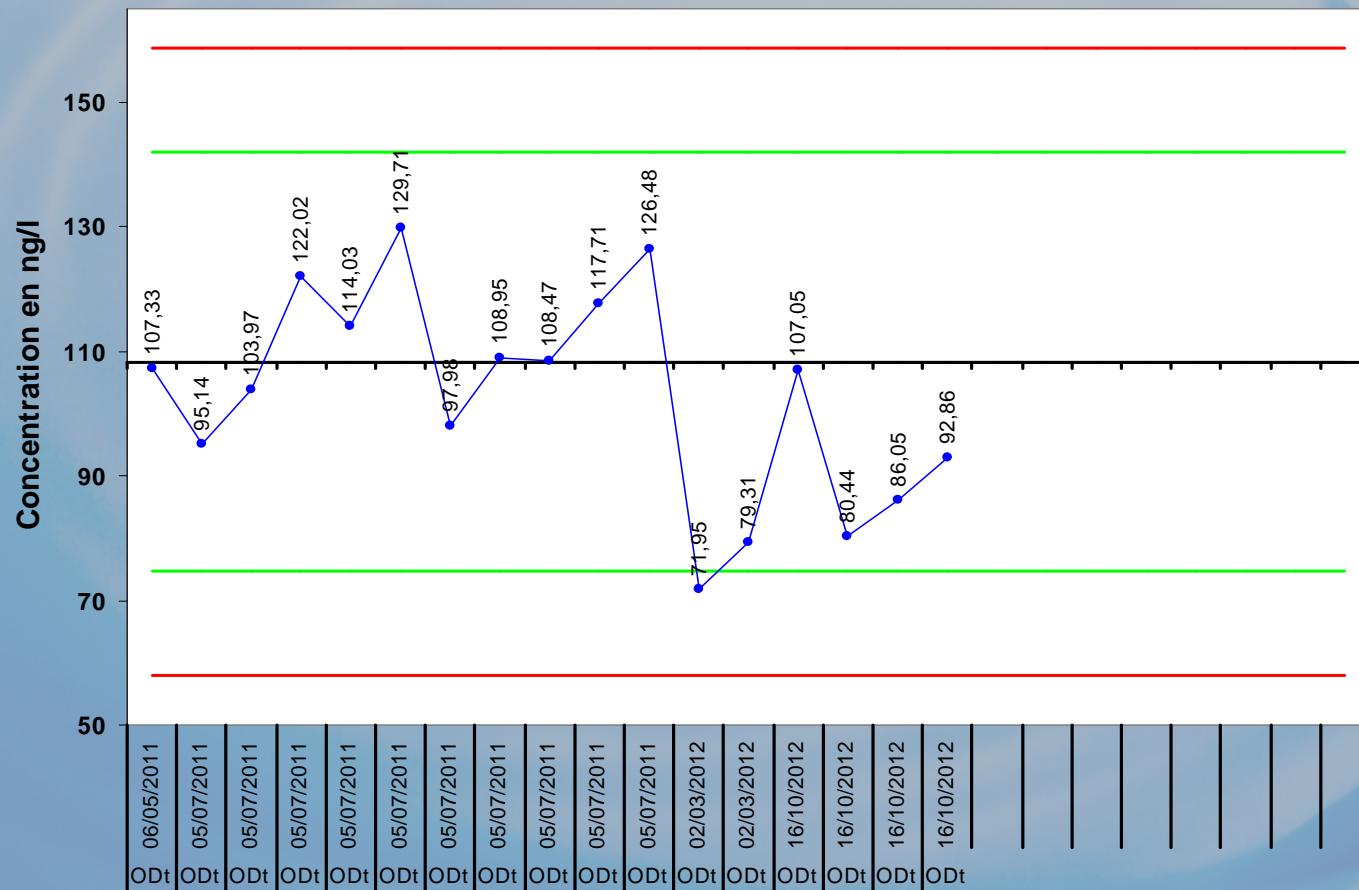
Carte de contrôle Pentachlorophénol - ILA 19



Suivi de la méthode en routine

- Établissement de la carte de contrôle pour le 4-Nonylphénols

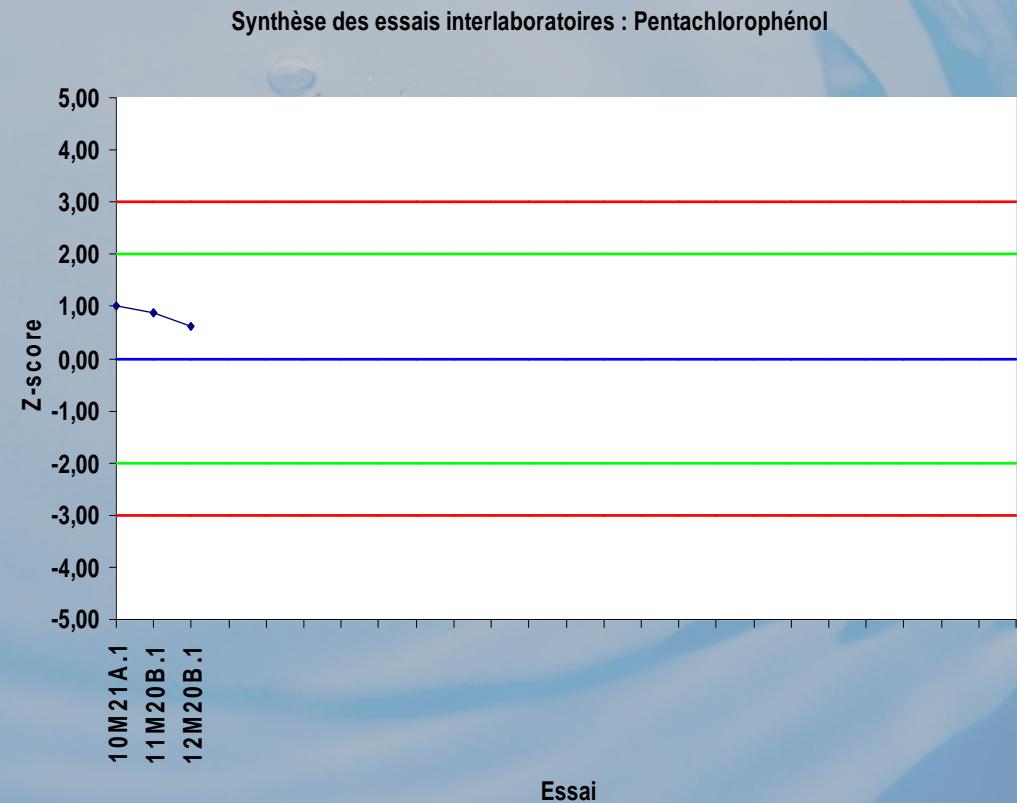
Carte de contrôle 4-Nonylphénols - ILA 19



Suivi de la méthode en routine

- Résultats des essais interlaboratoires pour le Pentachlorophénol

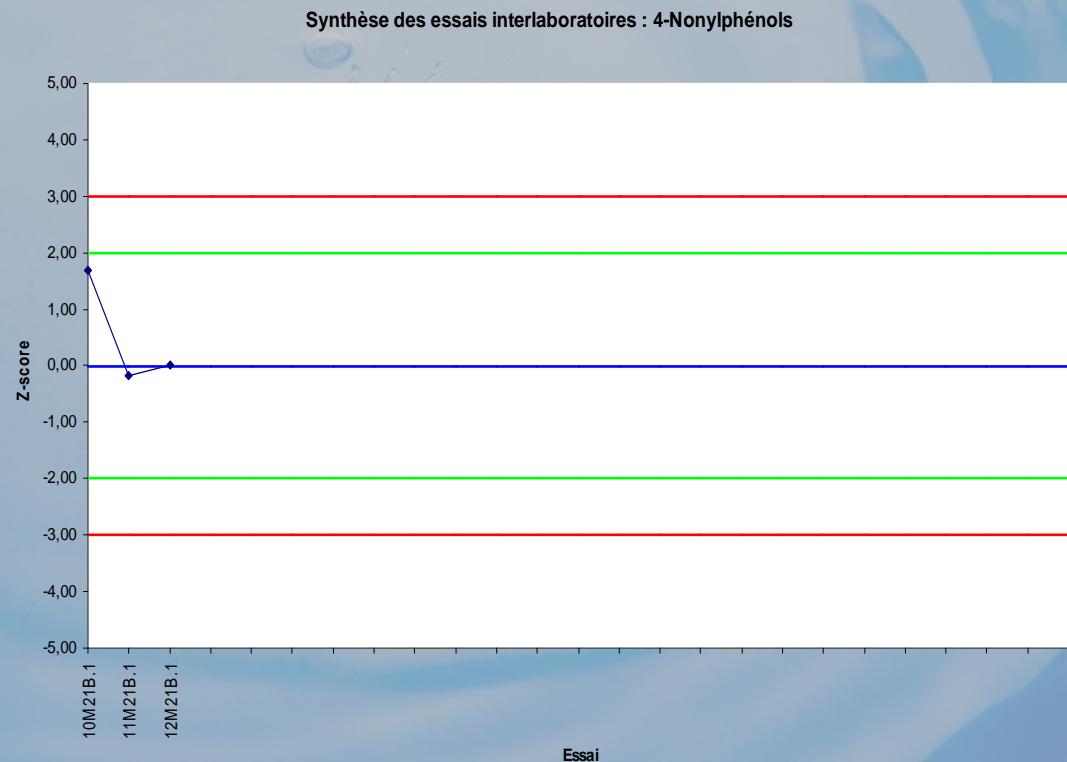
Essai	Moyenne des participants	Valeur cible	Laboratoire
10M21A.1	8,5310	10,5570	10,9370
11M20B.1	6,0525	6,9800	7,0350
12M20B.1	4,7629	5,6250	5,4345



Suivi de la méthode en routine

- Résultats des essais interlaboratoires pour le 4-n-Nonylphénols

Essai	Moyenne des participants	Valeur cible	Laboratoire
10M21A.1	2.7370	3.3930	5.0030
11M20B.1	4.3010	5.5990	4.0260
12M20B.1	3.7885	6.6920	3.8190



Conclusion

- Préparation d' échantillon peu énergivore
- Compétitive par rapport aux méthodes alternatives normalisées
 - Ultime étape : Accréditation COFRAC
- Faire reconnaître cette méthode au niveau de l' AFNOR
 - En un mot : PERSEVERER
(Il faut au minimum 6 mois pour valider une méthode)



Merci à Mr David BENANOU

Je vous remercie de votre attention