

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE



# DOSAGE DE TRACES D'EXPLOSIFS DANS LES EAUX DE L'ENVIRONNEMENT.

## OPTIMISATION PAR PLANS D'EXPÉRIENCE DE L'EXTRACTION SORPTIVE SUR BARREAU MAGNÉTIQUE (SBSE)

Sébastien SCHRAMM, Dominique VAILHEN, Maxime BRIDOUX

[www.cea.fr](http://www.cea.fr)



Namur, Belgique

du 17 au 20 Janvier 2016

## ■ Besoins analytiques en criminalistique

Analyse débris post-explosion

Analyse de la charge explosive d'armes

## ■ Besoins analytiques en environnement et santé publique

Composés toxiques

Molécule	TNT	DNB	DNT	
C (µg/L)*	2 µg/L	1 µg/L	5 µg/L	USEPA 2012

\*concentration max estimée dans l'eau potable, pour une exposition chronique, sans effets délétère sur la santé

## ■ Méthode analytique préconisée « EN ISO 22478 »

Extraction sur phase solide (SPE) ; Chromatographie liquide (LC) ; détecteur UV

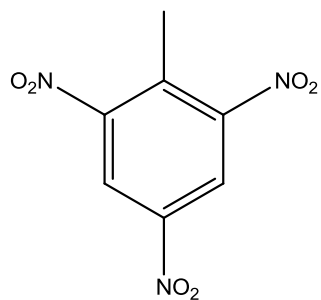
Limites de détections : 0,05-0,5 µg/L

Couteuse en temps, difficilement automatisable

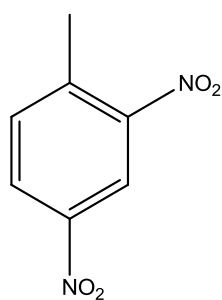
Peu sélectif : deux injections sur deux colonnes chromatographiques différentes

**Méthode d'analyse sensible, sélective, multi-composés,  
moins fastidieuse**

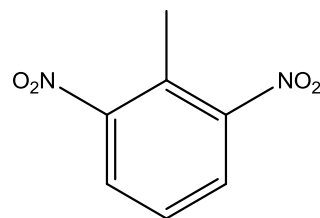
## Nitro-aromatiques



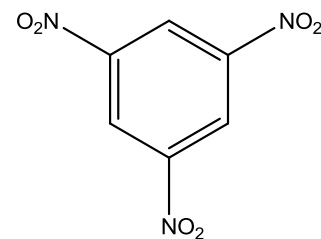
TNT



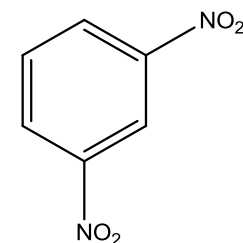
24DNT



26DNT

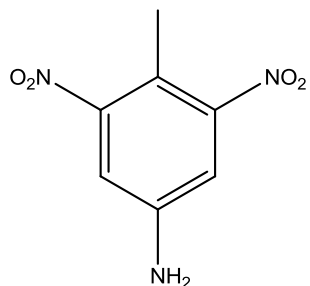


TNB

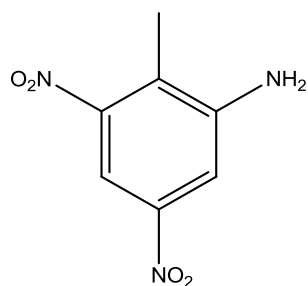


DNB

## Amino-Nitro-aromatiques

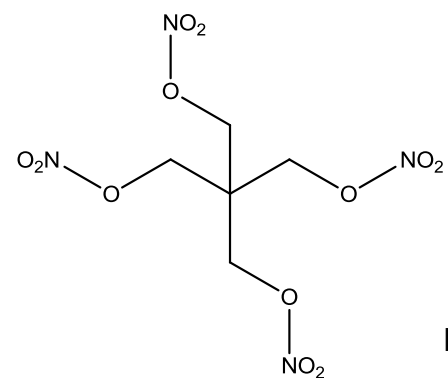


4A26DNT



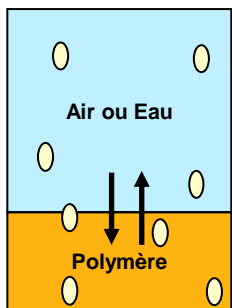
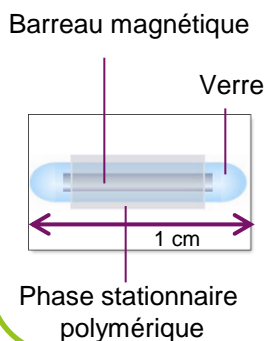
2A46DNT

## Esters nitriques



PETN

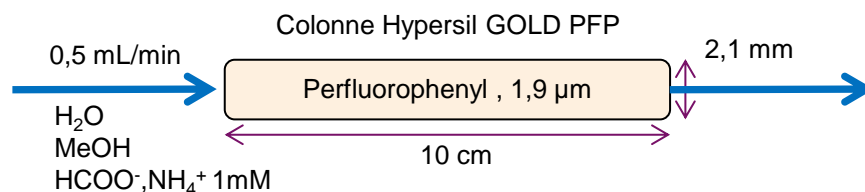
## L'extraction SBSE:



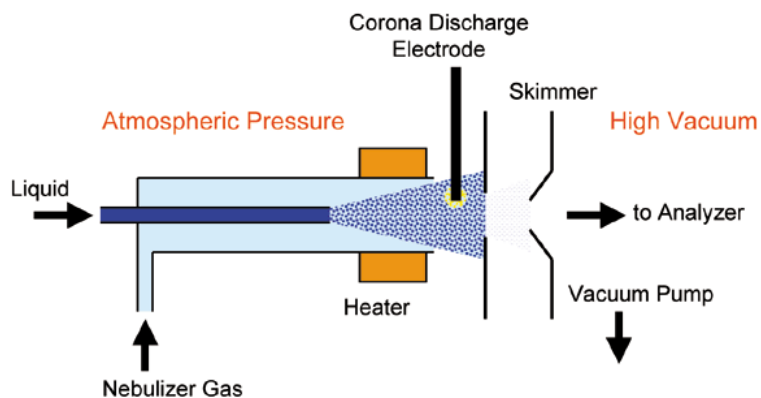
- 1) Extraction
- 2) Désorption
- 3) Analyse

## Séparation chromatographique :

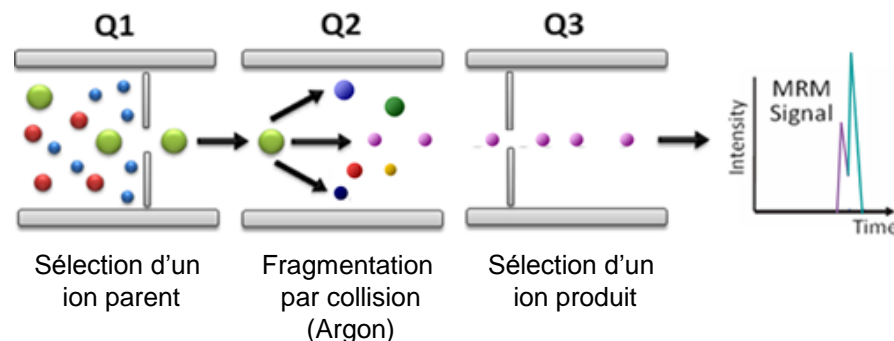
Injection : 20  $\mu$ L  
 T échantillon : 5°C  
 T colonne : 30 °C



## Ionisation APCI en mode négatif :



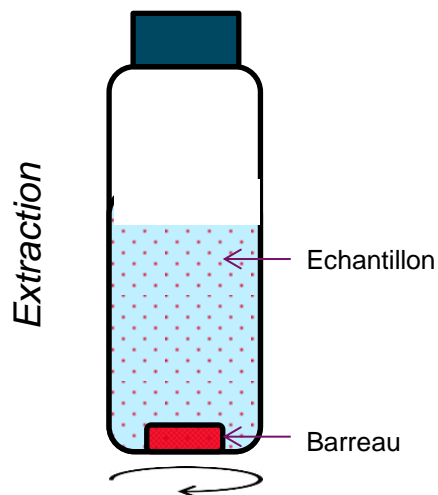
## La spectrométrie de masse en tandem en mode MRM



⇒ Optimisation de le procédure SBSE par les plans d'expériences

# FACTEURS À OPTIMISER

Objectif : améliorer les performances analytiques (sensibilité, robustesse)

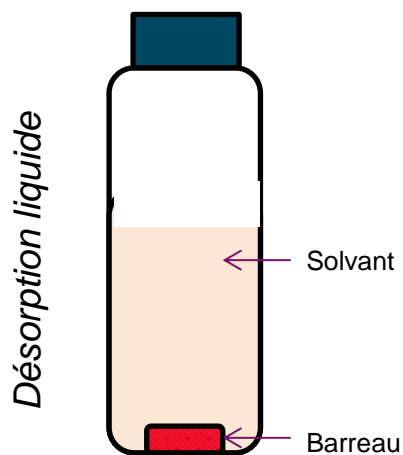


⇒ Type de barreau



⇒ Extraction des analytes de l'échantillon vers le barreau

- Volume d'échantillon
- Force ionique
- % Solvant organique
- pH
- Temps



⇒ Désorption dans un Solvant des analytes piégés dans le barreau

- % Solvant organique (H<sub>2</sub>O/MeOH)
- Volume de désorption
- Type de désorption (agitation ou ultrasons)
- Temps

## ⇒ Grandeurs à optimiser

Rendement (R ; %)

$$\text{Enrichissement (E ; sans unité)} \quad E = \frac{R}{100} \times \frac{V_{\text{Echantillon}}}{V_{\text{Solvent}} + V_{\text{Eau}}}$$

## ⇒ Optimisations individuelles de l'extraction et de la désorption par la méthode des plans d'expériences

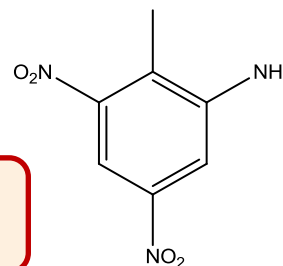
Désorption liquide + type de barreau :

- Dopage « sécuritaire » des barreaux (4 mL; 2,5 mg/L en explosif; extraction de 24H à l'abris de la lumière)
- Plans factoriels complets à 2 niveaux sur 4 facteurs (type de barreau, type de désorption, composition solvant, volume de désorption)
- Etude cinétique de la désorption pour les conditions optimisées

Extraction :

- Dopage en explosif à 20 µg par volume d'essai
- 2 plans de Doehlert sur 3 facteurs (%NaCl ; % MeOH ; Volume d'échantillon) à deux pH différents
- Désorption avec le mode opératoire optimisé
- Etude cinétique de l'extraction pour les conditions optimisées.
- Etablissement et validation d'un modèle de prédiction

*Exemple du 2A46DNT*

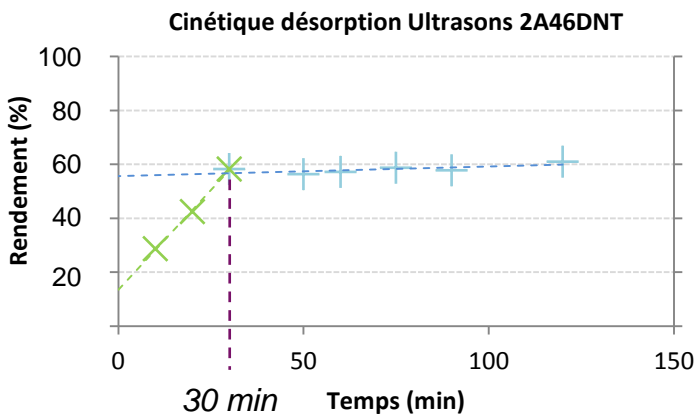


# ETUDE DE LA DÉSORPTION (2A46DNT)

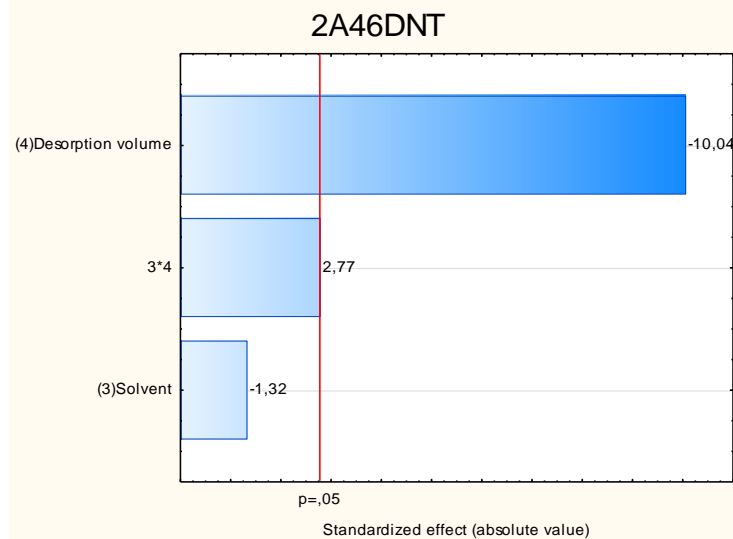
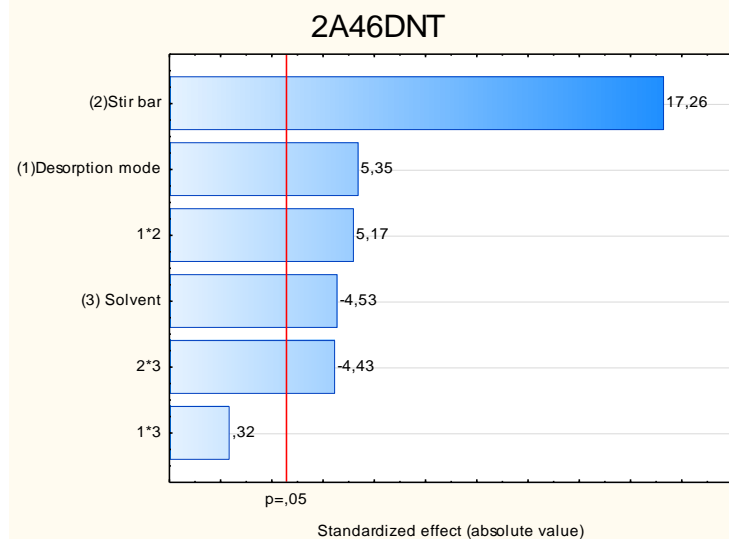
Facteur	unité	N°	Niv -	Niv +	Réponse	unité
Désorption	/	1	Agitation	Ultrasons	Rendement	%
Barreau		2	PDMS	PEG		
%H2O	%	3	0	50		

- Meilleurs résultats sur barreau PEG
- Désorption plus efficace dans 100% MeOH
- Désorption plus efficace aux ultrasons

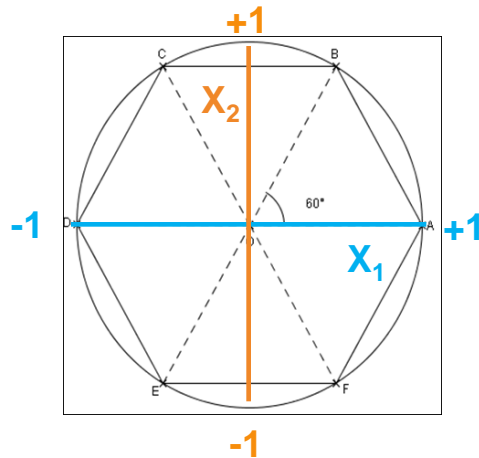
Facteur	unité	Niv -	Niv +	Réponse	unité
V désorption	μL	400	2000	Enrichissement	/
%H2O	%	0	50		



- Barreau PEG
- 400 μL MeOH
- 30 min
- Ultrasons



## Les plans de Doehlert



Point expérimentaux équidistants dans le domaine d'étude

Modèle « à priori »

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_{12}X_1X_2 + a_{13}X_1X_3 + a_{23}X_2X_3 + a_{11}X_1^2 + a_{22}X_2^2 + a_{33}X_3^2$$

Estimation des effets quadratiques avec un minimum d'essais  
(13 essais pour trois facteurs)

## Déroulement des expériences

### ➤ Plan à pH « non contrôlé »

- %NaCl (0-30% m/m)
- %MeOH (0-5% v/v)
- V échantillon (10-30 mL)

### ➤ Plan à pH acide (0,2% v/v acide acétique, pH 3,2)

- %NaCl (0-30% m/m)
- %MeOH (0-5% v/v)
- V échantillon (10-30 mL)

➤ Détermination des facteurs influents

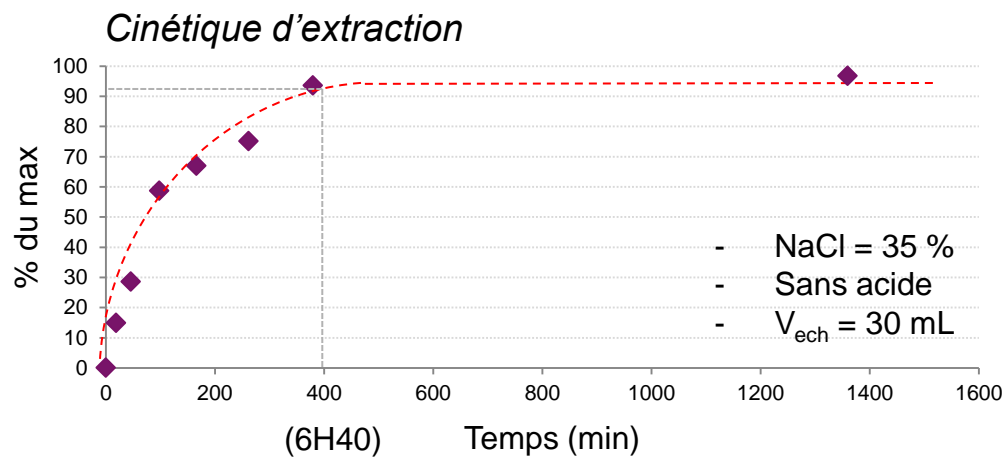
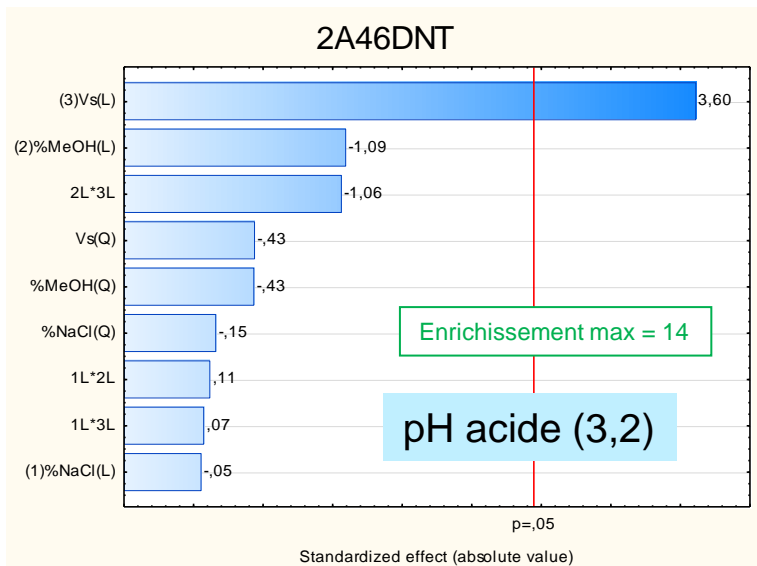
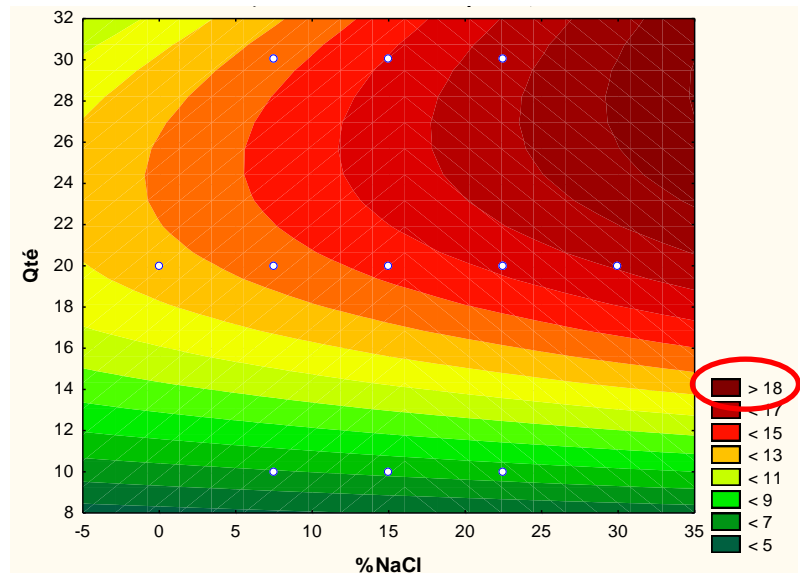
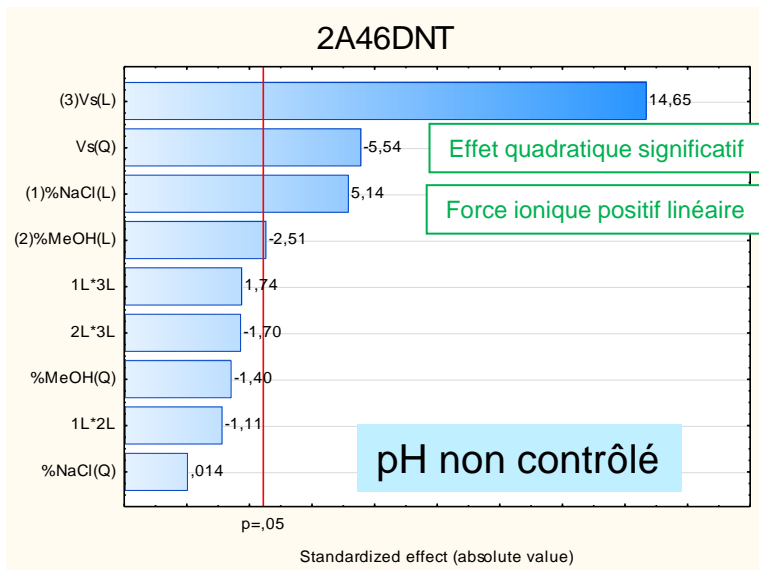
➤ Détermination des optimums

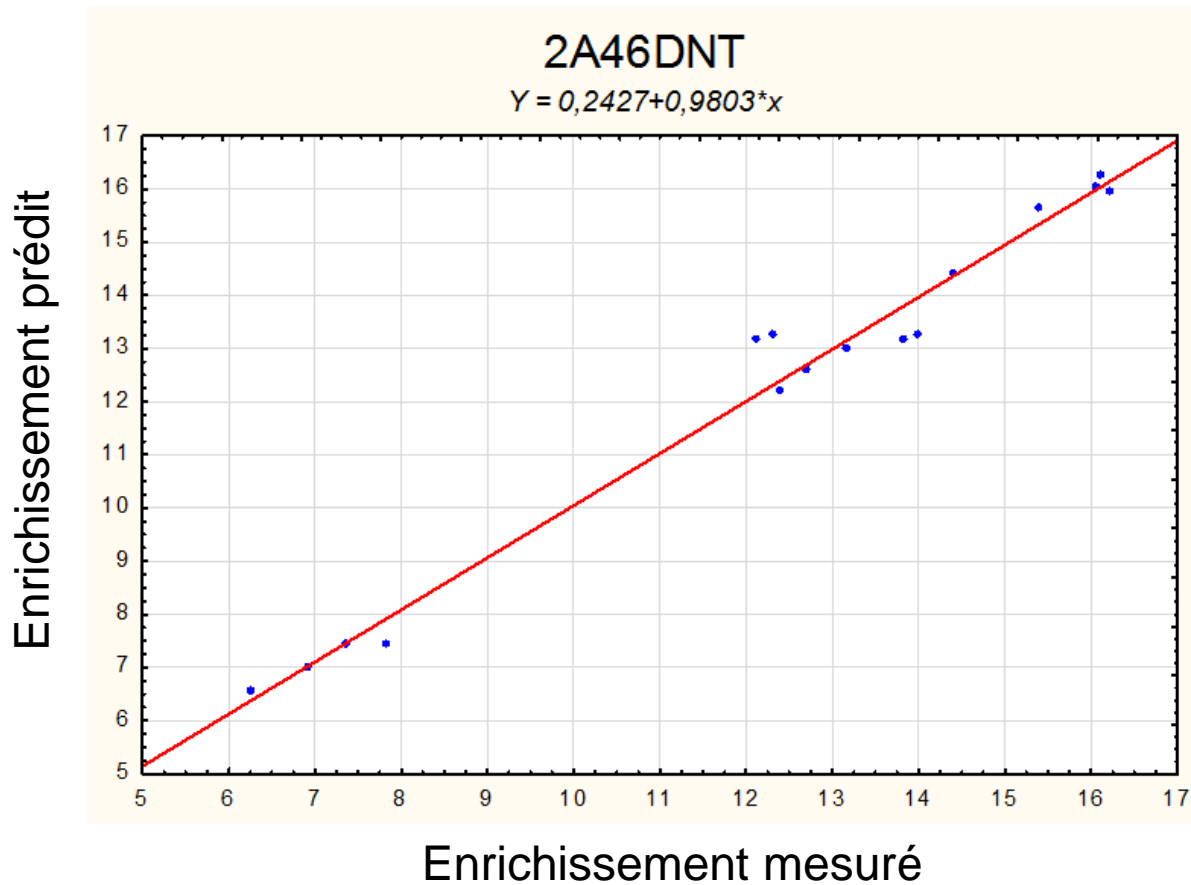
➤ Etude cinétique

➤ Validation du modèle de prédiction



# ETUDE DE L'EXTRACTION : FACTEURS INFLUENTS





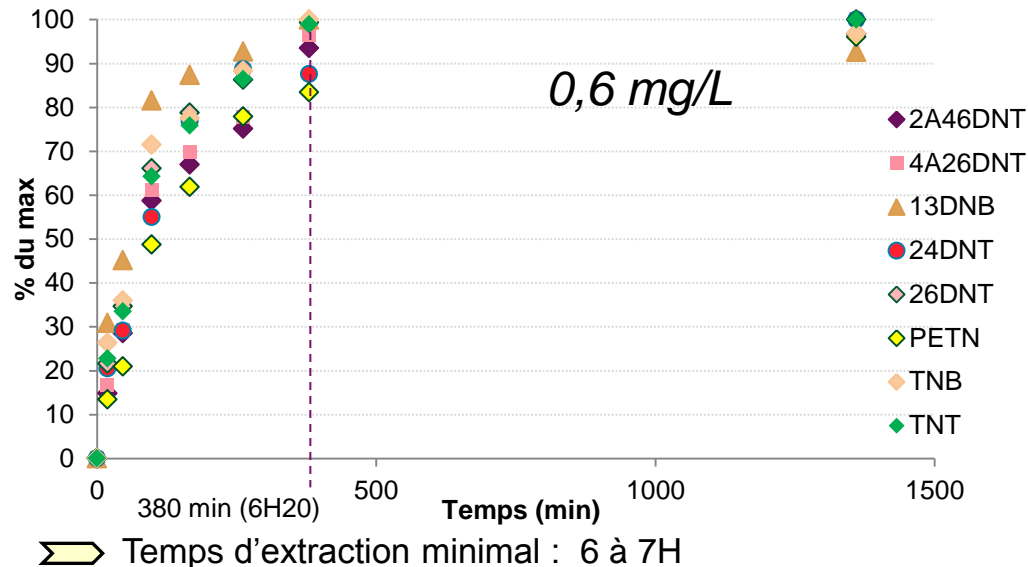
# RÉSUMÉ DES AUTRES MOLÉCULES

	V Ech	%NaCl	%MeOH
<b>PETN</b>	L+	L+	NS
<b>2A46DNT</b>	L+ ; Q-	L+	NS
<b>4A26DNT</b>	L+ ; Q-	L+	L-
<b>26DNT</b>	L+ ; Q-	L+	L-
<b>24DNT</b>	L+	L+	NS
<b>TNT</b>	L+ ; Q-	L+	L-
<b>13DNB</b>	L+	L+ ; Q+	L-
<b>TNB</b>	L+ ; Q-	L+ ; Q+	L-

L : Linéaire  
 Q : Quadratique  
 + : Positif  
 - : Négatif  
 NS : Non Significatif

➤ Comportement similaire pour toutes les molécules

Etude cinétique Extraction SBSE Explo



Prédictions à pH non contrôlé				
Molécules	V (mL)	MeOH (%)	NaCl (%)	Enrichissement
2A46DNT	30 mL	0 %	35 %	18
4A26DNT				17
PETN				28
TNT				8
26DNT				16
24DNT				11
13DNB				5
TNB				3

## Validation du modèle à 10 µg/L par explosif dans l'eau

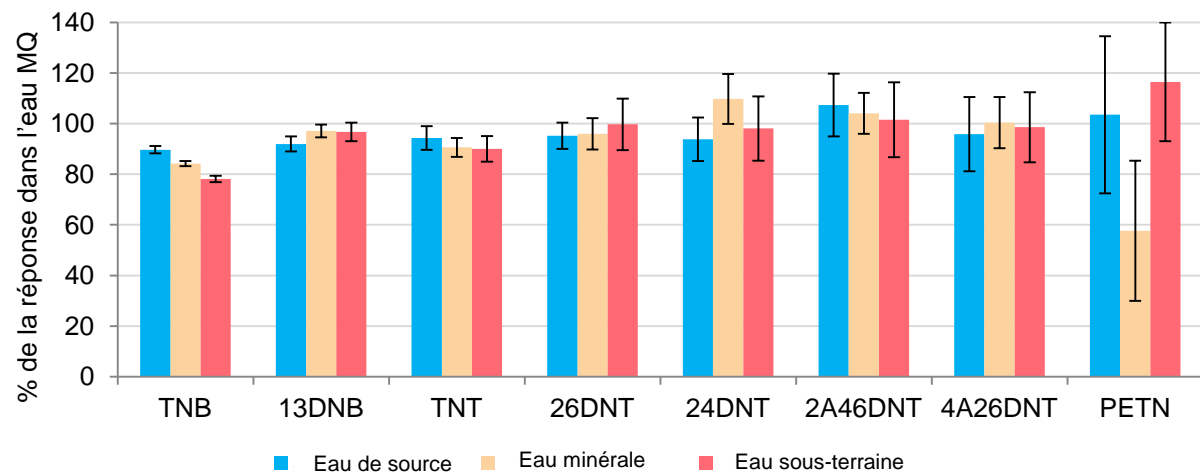
	2A46DNT	4A26DNT	13DNB	24DNT	26DNT	PETN	TNT	TNB
Enrichissement calculé	21,2±6,6	22,7±4,3	6,0±1,5	11,0±5,0	20,6±3,4	28,9±10,4	11,3±2,7	2,8±0,6
Enrichissement mesuré	22,5	19,5	4,6	13,0	18,6	28,1	9,2	1,7
RSD (%; N=3)	3,7	4,6	6,3	16,6	4,7	14,4	8,5	8,9

➤ Modèle validé à faible concentration

pas d'effet de concentration sur l'enrichissement (pas de saturation du barreau à haute concentration)

➤ Bonne répétabilité

RSD SBSE-LC-MS/MS proche des RSD LC-MS/MS



Molécules	LOD (µg/L) LC-MS/MS	LOD (µg/L) SBSE-LC-MS/MS
2A46DNT	0,15	0,008
4A26DNT	0,5	0,03
PETN	20	0,7
TNT	0,02	0,003
26DNT	0,15	0,01
24DNT	0,5	0,05
13DNB	0,5	0,1
TNB	0,02	0,007

➤ Amélioration des limites de détection

➤ Peu d'effets des matrices

## Mise en place et validation d'une méthode SBSE-LC-APCI-MS/MS pour la quantification de traces d'explosifs

- ⇒ Optimisation de chaque étape de mode opératoire par la méthode des plans d'expériences  
*8 molécules différentes testées*
- ⇒ Enrichissement considérable des échantillons  
*Amélioration des LOD (de l'ordre de la dizaine de ng/L)*
- ⇒ Modèle de prédiction validé à des teneurs environnementales (10 µg/L)
- ⇒ Bonne répétabilité de la méthode (RSD<15%)
- ⇒ Peu d'effets matrices

# CHIMIOMETRIE XVII



Namur, Belgique

du 17 au 20 Janvier 2016

*Merci de votre attention*