

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



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

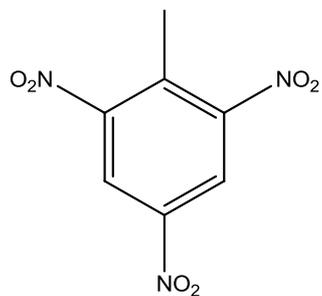
Limites de détections : 0,05-0,5 µg/L

Couteuse en temps, difficilement automatisable

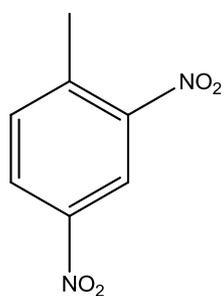
Peu sélectif : deux injections sur deux colonnes chromatographiques différentes

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

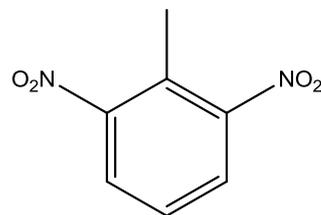
Nitro-aromatiques



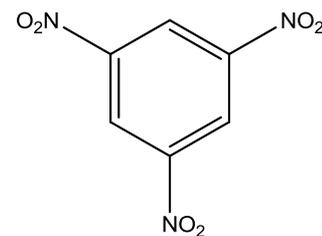
TNT



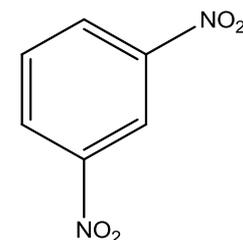
24DNT



26DNT

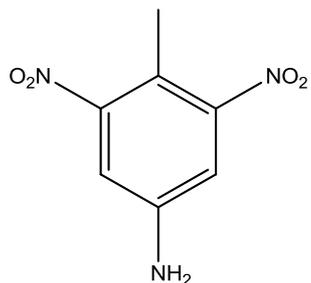


TNB

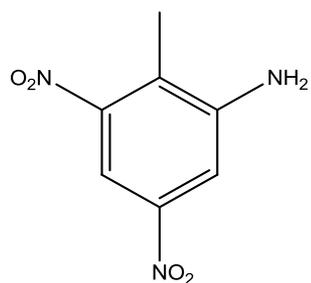


DNB

Amino-Nitro-aromatiques

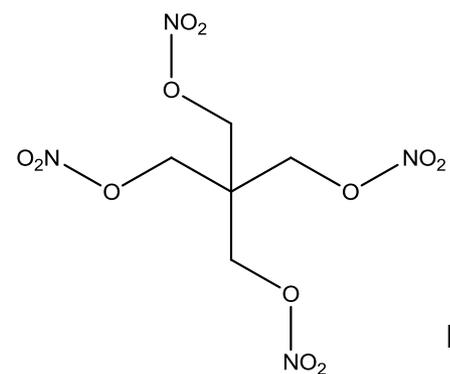


4A26DNT



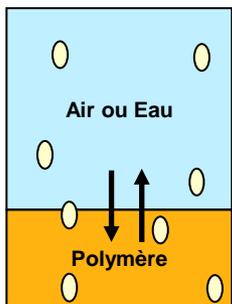
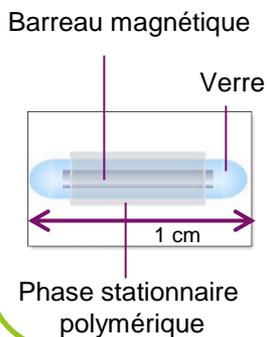
2A46DNT

Esters nitriques



PETN

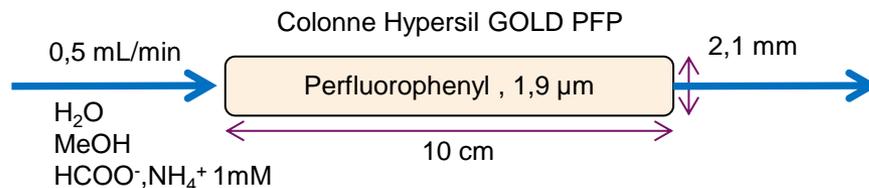
L'extraction SBSE:



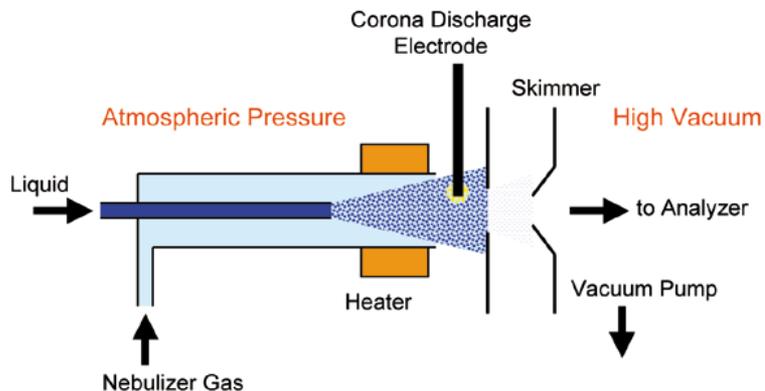
- 1) Extraction
- 2) Désorption
- 3) Analyse

Séparation chromatographique :

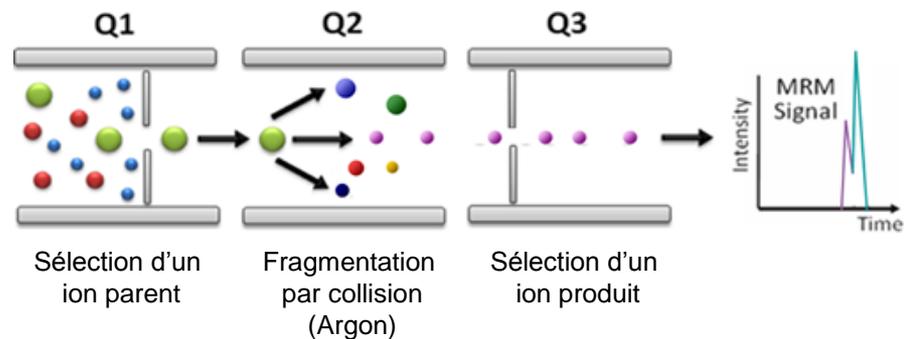
Injection : 20 μ L
 T échantillon : 5°C
 T colonne : 30 °C



Ionisation APCI en mode négatif :



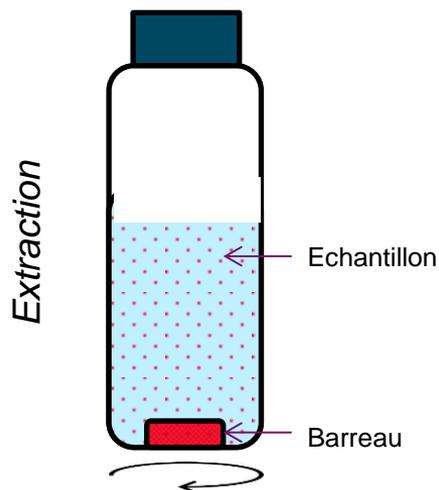
La spectrométrie de masse en tandem en mode MRM



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

FACTEURS À OPTIMISER

Objectif : améliorer les performances analytiques (sensibilité, robustesse)

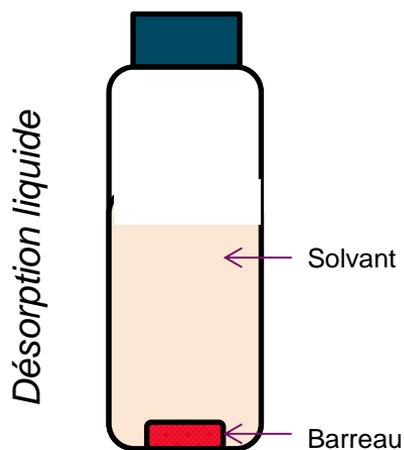


⇒ Type de barreau



⇒ 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 (H₂O/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

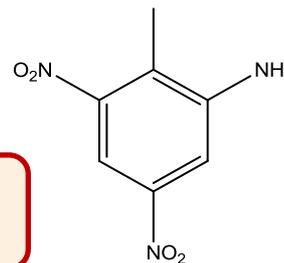
Désorption liquide + type de barreau :

- 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)

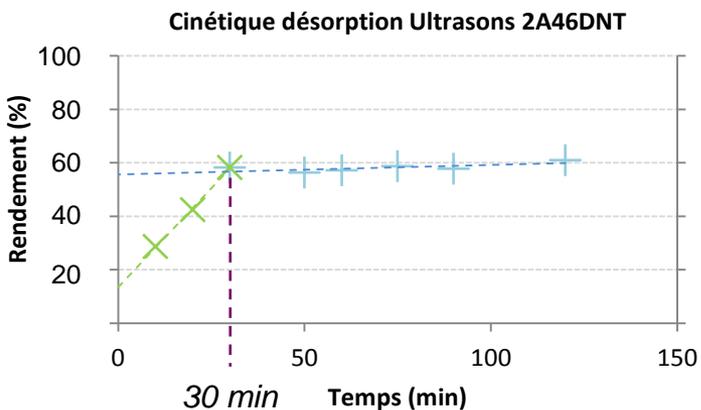
Facteur	unité	N°	Niv -	Niv +	Réponse	unité
Désorption	/	1	Agitation	Ultrasons	Rendement	%
Barreau		2	PDMS	PEG		
%H2O	%	3	0	50		

➤ Meilleurs résultats sur barreau PEG

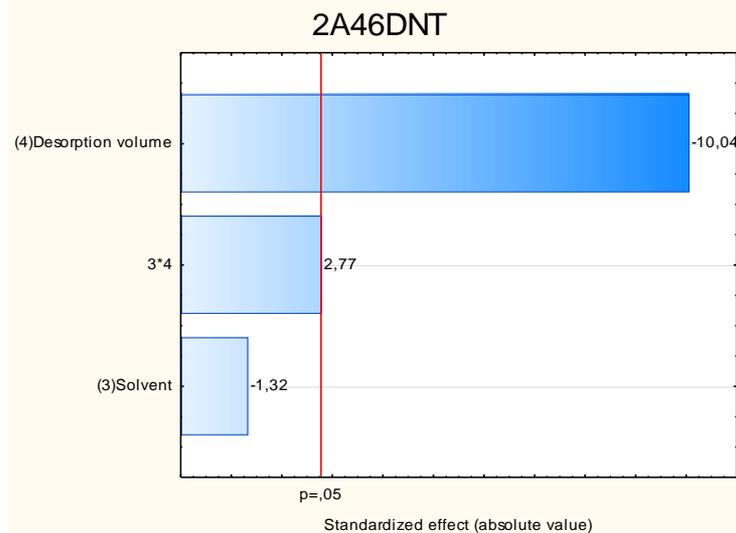
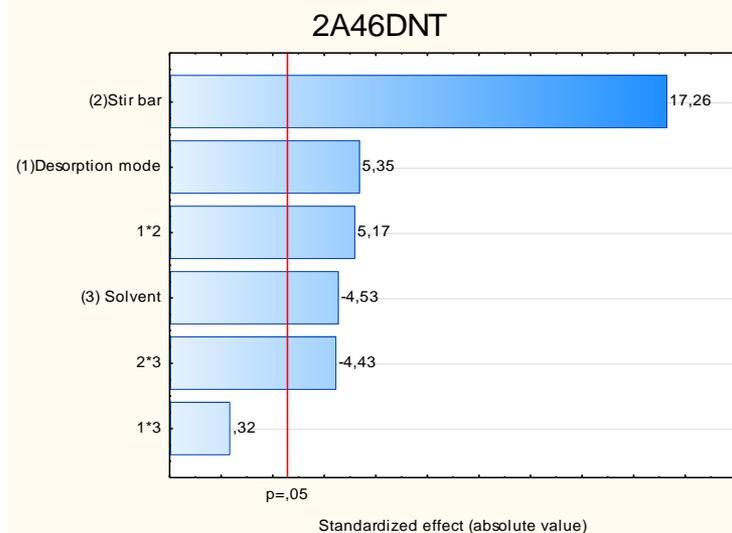
➤ Désorption plus efficace dans 100% MeOH

➤ Désorption plus efficace aux ultrasons

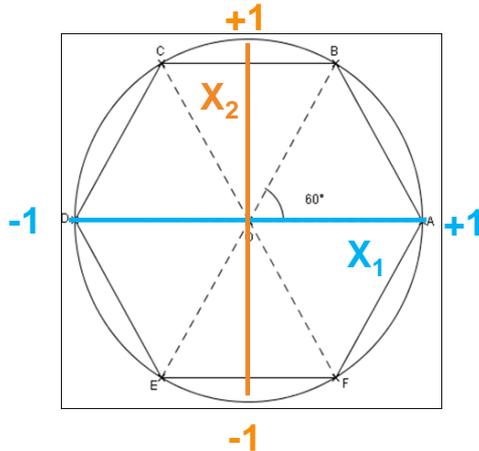
Facteur	unité	Niv -	Niv +	Réponse	unité
V désorption	μL	400	2000	Enrichissement	/
%H2O	%	0	50		



- 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)

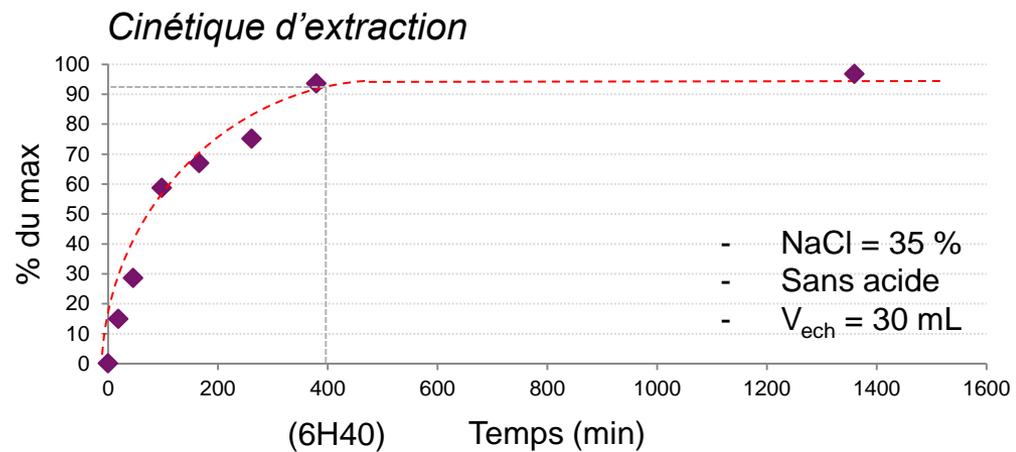
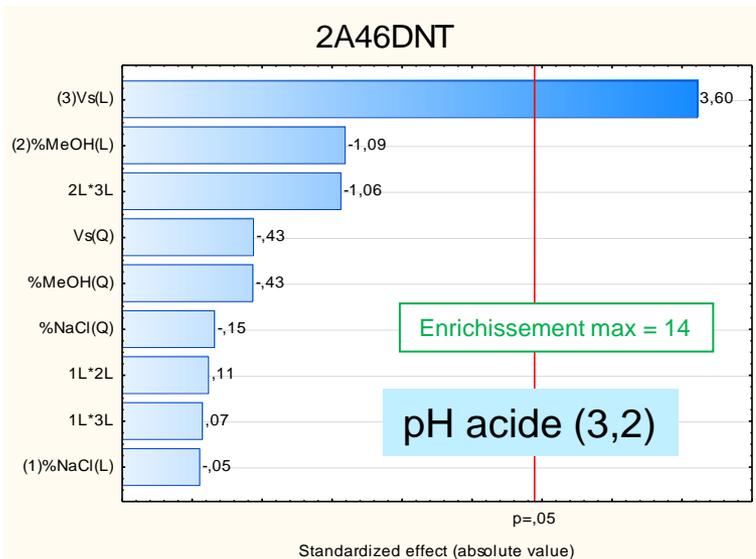
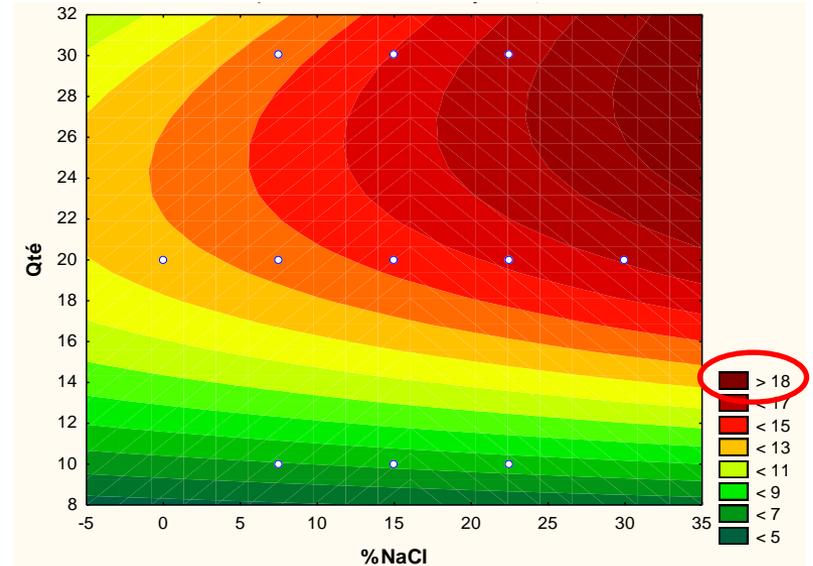
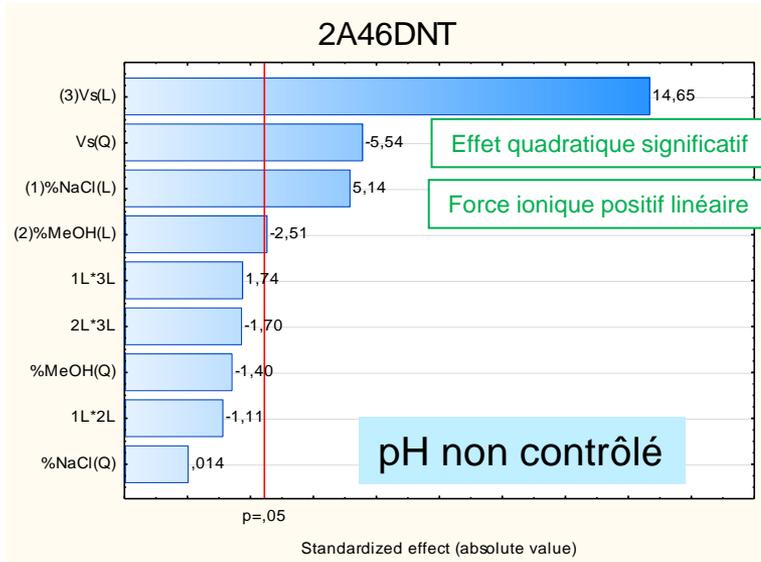
➤ Détermination des facteurs influents

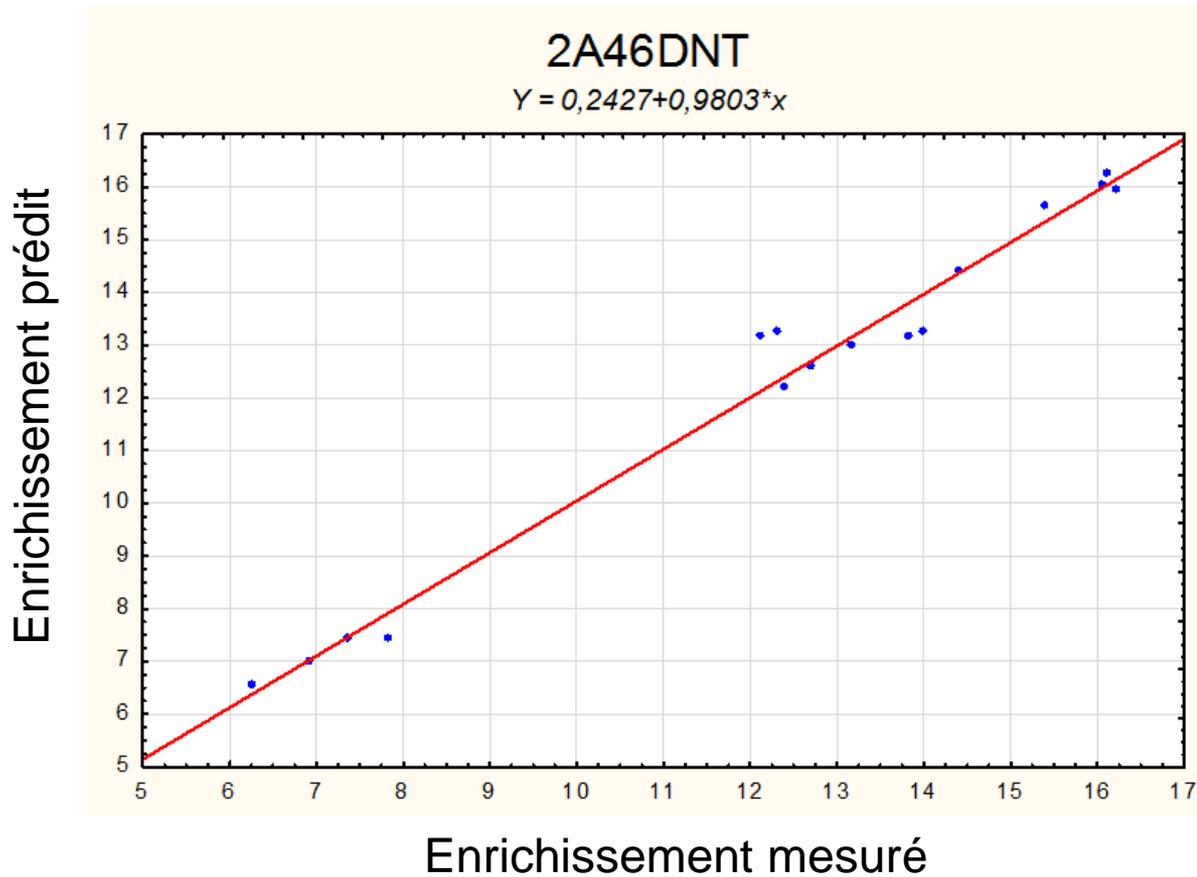
➤ Détermination des optimums

➤ Etude cinétique

➤ Validation du modèle de prédiction

ETUDE DE L'EXTRACTION : FACTEURS INFLUENTS





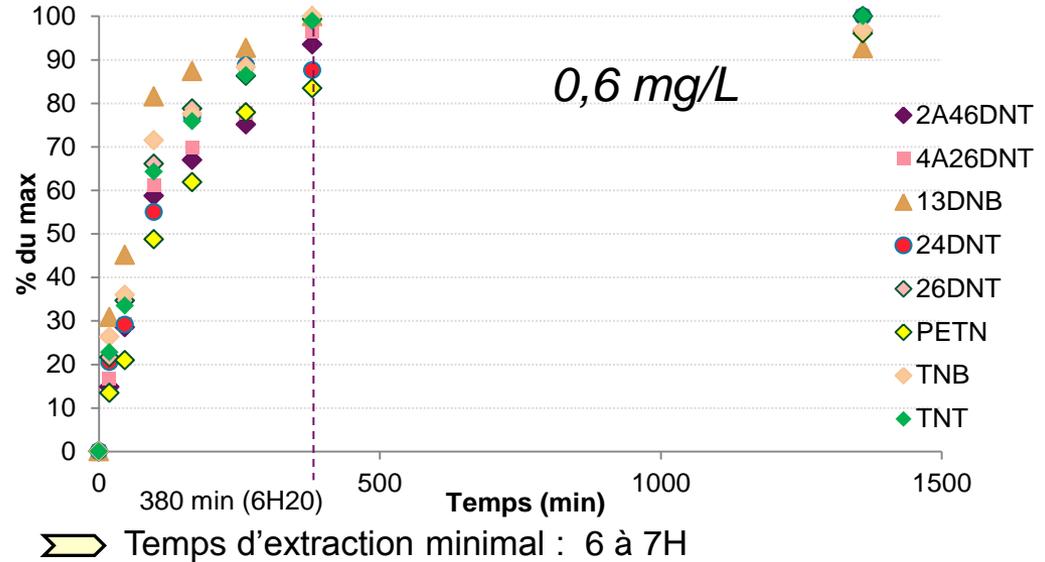
RÉSUMÉ DES AUTRES MOLÉCULES

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

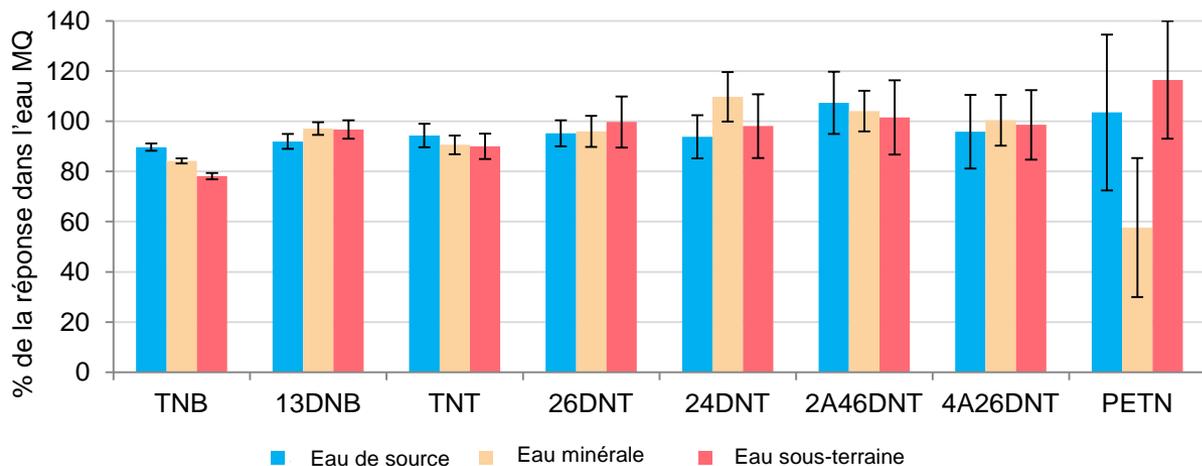
	2A46DNT	4A26DNT	13DNB	24DNT	26DNT	PETN	TNT	TNB
Enrichissement calculé	21,2±6,6	22,7±4,3	6,0±1,5	11,0±5,0	20,6±3,4	28,9±10,4	11,3±2,7	2,8±0,6
Enrichissement mesuré	22,5	19,5	4,6	13,0	18,6	28,1	9,2	1,7
RSD (%; N=3)	3,7	4,6	6,3	16,6	4,7	14,4	8,5	8,9

➤ 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