

UNE NOUVELLE THÈSE FINALISÉE À L'IDAC

Couplage avancé de type HPLC avec préconcentration en ligne et spectrométrie de masse (SPE-LC-MS/MS) : identification et quantification de micropolluants organiques dans les eaux - Effets de la matrice.

Thèse de doctorat préparée à l'IDAC (Division Environnement/Santé) présentée le 26 mars 2010 par Yvan Gru à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes

Jugée par

Valérie PICHON

Maître de conférences, HDR, Laboratoire Environnement et Chimie Analytique (LECA, ESPCI, Paris) / Rapporteur

Karine VALLEE-REHEL

Professeur, Laboratoire de Biotechnologie et Chimie Marine (UBS, Lorient) / Rapporteur

Philippe GARRIGUES

Professeur, Institut des Sciences Moléculaires (Université de Bordeaux I) / Examineur

Jean-Pierre Bazureau

Professeur, Ingénierie Chimique et Molécules pour le Vivant (Université de Rennes 1) / Examineur

Ronan COLIN

Docteur, Responsable adjoint Laboratoire Chimie Environnement Santé (IDAC, Nantes) / Co-directeur de thèse

Pierre LE CLOIREC

Professeur, Directeur de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Rennes / Directeur de thèse

De nombreux composés chimiques d'origine anthropique sont détectés dans l'environnement, dans les eaux résiduaires ou dans les eaux de surface utilisées comme ressource. Ces molécules bien qu'elles soient parfois présentes à de très faibles concentrations, peuvent causer des dommages sanitaires ou environnementaux. Il paraît donc nécessaire de comprendre le comportement de ces composés afin d'améliorer les procédés de traitement et ainsi limiter leur action sur des organismes non cibles. Ces mêmes composés risquent de se retrouver à l'entrée des usines de traitement d'eau potable. Il convient donc de vérifier si les étapes de traitements installées permettent d'éviter que l'homme soit exposé à ces substances via l'eau de consommation. Parallèlement, le développement de méthodes analytiques adaptées et fiables, au sein des laboratoires d'analyses environnementales, pour identifier et doser ce qu'il conviendrait désormais d'appeler « nano-polluants » est primordial. Cela constitue en effet une

première étape indispensable pour l'observation du comportement de tels polluants en épuration et en traitement des eaux qui doit permettre de confirmer leur rejet dans l'environnement et aussi d'approcher les mécanismes régissant leur élimination.

CONTEXTE / ENJEUX : ENVIRONNEMENT ET SANTÉ

La directive cadre européenne 2000/60/CE établissant une liste de substances dites prioritaires et/ou dangereuses et donnant aux états membres l'objectif 2015 d'un bon état écologique pour une majorité des milieux aquatiques est désormais transcrite en droit français par la Loi n° 2006-1772 du 30 décembre 2006 sur l'eau et les milieux aquatiques (se substituant à celle du 3 janvier 1992). La directive affirme notamment l'obligation aux donneurs d'ordre institutionnels de développer la connaissance que nous avons de l'état de la ressource aquatique d'un point de vue chimique et biologique. Cela se traduit par l'élaboration d'un programme national d'action contre la pollution des milieux aquatiques par certaines substances dangereuses et la mobilisation des laboratoires environnementaux pour la réalisation des analyses.

Il s'agit, parmi les substances dangereuses, d'une majorité de micropolluants organiques dont les pesticides, pour lesquels les méthodes d'analyses ne sont pas développées ou sont inadaptées aux exigences d'identification et de quantification. On mesure alors bien l'enjeu, pour le laboratoire, de se préparer à ces nouveaux défis.

Notons que la préparation de l'échantillon et la méthode analytique sont les deux points critiques de la qualité d'un dosage. L'extraction demeure particulièrement une étape fastidieuse qui génère des problèmes de récupération. Pour les réduire, une technique de chromatographie liquide avec préconcentration en ligne (SPE-LC) couplée à un spectromètre de masse de type trappe ionique linéaire (MS²) semble adaptée. Les critères de performances retenus sont les suivants : exactitude, reproductibilité, sélectivité et sensibilité afin d'atteindre aisément des limites de quantification (LQ) au niveau 10 ng/l, pour un grand nombre de molécules.

Il faut noter également que les effets matrice sont souvent négligés lors de l'analyse d'un composé, bien que certains auteurs donnent une évaluation juste de ces effets. La question de l'exactitude (justesse et reproductibilité) des méthodes existantes peut donc se poser au regard de cette négligence : risque de surestimer ou sous-estimer un résultat de manière significative, risque d'annoncer des limites de quantification présomptueuses ou usurpées et enfin risque de méprise sur l'identité du composé détecté. La sûreté d'identification est en effet un paramètre à prendre en considération au regard du nombre de composés à doser et des interférences possibles.

OBJECTIFS

L'objectif de ce programme de recherche était triple :

- **Approche méthodes multi-résidus** satisfaisant les exigences de limite de quantification et de sûreté d'identification.
- **Approche méthode spécifique** pour les substance posant des problématiques analytiques particulières (ammonium quaternaires, aminotriazole,..).
- **Investigation des effets matrice** : compréhension et minimisation.

PROGRAMME DE RECHERCHE

Ces travaux de thèse, définis en collaboration avec l'Ecole Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR) ont été entièrement menés dans les locaux de l'IDAC. Ils s'appuyaient notamment sur les moyens analytiques de type LC/MS/MS (couplage hybride quadripôle-trappe ionique).

Le programme de travail était divisé en 4 phases principales :

Phase 1 : Bibliographie

Il convenait de recenser et d'interpréter les travaux antérieurs réalisés relatifs aux stratégies analytiques pour le dosage de micropolluants organiques dans les eaux avec mise en œuvre selon une approche de type multi-résidus et évaluation des effets matrice.

A partir de cette approche bibliographique des techniques analytiques à mettre en œuvre ont été choisies.

Phase 2 : Mise au point analytique et validation de méthode par approche multi-résidus

L'issue d'un dosage dépend principalement de deux facteurs : la préparation de l'échantillon et la méthode analytique. L'extraction demeure particulièrement une étape fastidieuse qui génère des problèmes de récupération. Pour les réduire, une technique de chromatographie liquide avec préconcentration en ligne (SPE-LC) couplée à un spectromètre de masse de type trappe ionique linéaire (MS²) a été privilégiée. Les critères de performances retenus étaient les suivants : exactitude, reproductibilité, sélectivité et sensibilité afin d'atteindre aisément des limites de quantification (LQ) au niveau sub-10 ng/l, pour un grand nombre de molécules.

Phase 3 : Investigation des effets matrice

Constatant qu'il faut tenir compte des effets matrice pour maîtriser l'erreur sur le résultat quantitatif, il s'agissait de conduire des études pour déterminer, d'une part, la contribution principale des effets matrices (étape d'extraction ? source d'ionisation ? séparation ?), d'autre part de minimiser ces effets par des corrections adaptées, notamment en analyse multi-résidus.

Phase 4 : Approche méthode spécifique

Aucune méthode n'est universelle. Partant de ce constat, cette dernière phase continue à être développée sur les problématiques analytiques non résolues en approche multi-résidus. Il s'agit

notamment de développer et valider des protocoles d'analyse spécifiques certains micropolluants. Les mécanismes spécifiques d'interactions de type solide-liquide ont été ici étudiés.

PERSONNEL

- Doctorant : Yvan Gru, Chargé de projets R&D Chimie Environnement, IDAC, titulaire d'un Master 2 Analyses et Caractérisations Physico-Chimiques ;
- Encadrement opérationnel, co-directeur de thèse : Ronan Colin, Responsable Adjoint Laboratoire Chimie Environnement, Responsable R&D Chimie Environnement, IDAC ;
- Directeur de thèse : Professeur Pierre Le Cloirec, directeur de l'Ecole Nationale de Chimie de Rennes.