Validation d'une méthode d'analyse GC/MSMS de la chlordécone dans les sols Antillais

Sébastien Bristeau, Laurence Amalric, Christophe Mouvet

▶ **To cite this version:**

Sébastien Bristeau, Laurence Amalric, Christophe Mouvet. Validation d'une méthode d'analyse GC/MSMS de la chlordécone dans les sols Antillais. 41ème Congrès du Groupe Français des Pesticides - Les pesticides : de la recherche à la gestion des bassins versants, May 2011, Orléans, France. hal-00640670

HAL Id: hal-00640670
https://brgm.hal.science/hal-00640670

Submitted on 14 Nov 2011

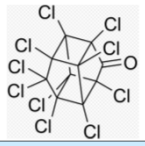
HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Géosciences pour une Terre durable

brgm

Validation d'une méthode d'analyse GC/MSMS de la chlordécone dans les sols Antillais.



Introduction

La problématique « Chlordécone aux Antilles » est un enjeu environnemental, social et économique majeur. La chlordécone (CLD), insecticide utilisé en bananeraies, persiste dans les sols et dans les eaux, engendrant une interdiction de la consommation de certains végétaux et poissons. Par ailleurs, un lien entre l'exposition à la CLD et le taux de cancer de la prostate a été mis en évidence (L.Multigner, JCO 2010).

Deux procédés de dépollution des sols sont testés au BRGM ; ils impliquent d'une part l'ajout de composte pour le procédé Biogénie (jusqu'à 30% en masse) et d'autre part l'ajout d'un mélange de Fer^0 (45%) et de matière organique végétal (jusqu'à 12% en masse) pour le procédé Daramend®. Les fortes teneurs naturelles en matière organique des sols notamment l'andosol (jusqu'à 13 – 15 %) et ces ajouts de matières organiques exogènes entrainent, après extraction des sols, une matrice très chargée.

Une méthode analytique a été développée pour l'analyse de la chlordécone dans les 3 principaux types de sols Antillais : Ferralsol (Frl), Andosol (And) et Nitosol (Nit) avec et sans ajout de matière organique exogène. La chromatographie en phase gazeuse est couplée à la spectrométrie de masse (GC-MS Triple quadripôle) et fait suite à une extraction par fluide pressurisé (PFE). Les différents paramètres comme le choix du traceur d'extraction, le choix du standard interne et des paramètres en spectrométrie de masse sont optimisés pour cette méthode.
Les différentes caractéristiques : étalonnage, répétabilité, reproductibilité, spécificité de la méthode sont validées en adaptant la norme NF EN T90210 (Mai 2009).

Tests préliminaires

Effet du séchage du sol Andosol

Le sol Andosol est particulier car il contient des allophanes dont la fermeture des pores par séchage à 40°c serait susceptible de rendre plus difficile l'extraction de la CLD.
Le taux d'humidité initial de le sol brut est approximativement de 60%.
La teneur en CLD dans le sol brut (corrigé de la teneur en eau) n'est pas significativement différente de celle dans le sol sec, compte tenu de l'incertitude (20%, k=2) estimée sur le sol sec.
Les extractions seront donc réalisées sur le sol séché à 40°c pour l'Andosol et les 2 autres sols.

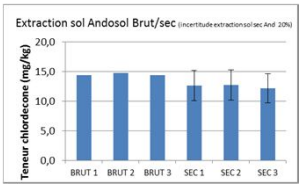


Figure 1 : Teneur en CLD dans le sol AND brute et après séchage (40°c) (n=3)

Choix du traceur

Un traceur d'extraction est ajouté à chaque échantillon prêt à l'analyse afin de pouvoir systématiquement vérifier le bon fonctionnement du procédé d'extraction.
Le composé transnonachlore (TNC) ($C_{10}H_5Cl_9$) est choisi.
Le taux de récupération du CLD après dopage des sols (n=22) est calculé avec et sans prise en compte du rendement du traceur.
Les teneurs en CLD avec correction par le traceur sont voisines de la valeur de dopage : 106% (±16%); sans la prise en compte du traceur, le taux de récupération moyen est de 68% (±15%).

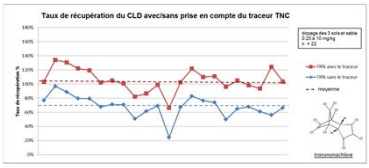


Figure 3: taux de récupération du CLD avec/sans prise en compte du traceur (TNC) (cf. formule du composé)

Le taux de récupération du traceur est pris en compte dans le calcul de la teneur en CLD.

Effet matrice : choix du standard interne

Le standard interne a pour objectif de mimer la molécule d'intérêt pour « supprimer » les effets éventuels lors de l'analyse, de s'affranchir des variations liées à l'injection et à des dérives de l'appareil.
Le PCB53 ($C_{12}H_5Cl_4$) est largement utilisé comme standard interne pour les composés chlorés.
Le meilleur choix de standard interne consiste à employer la molécule d'intérêt dont 1 ou plusieurs atomes sont différents de par leur substitution isotopique avec l'utilisation de la CLD marquée ^{13}C (sur 10 carbones).
Ces 2 standards internes sont évaluées en les ajoutant à différents extraits de sol (peu et très chargé en matière organique) et dans le solvant (standard).

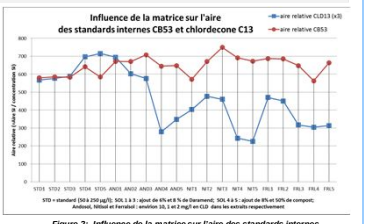


Figure 2: Influence de la matrice sur l'aire des standards internes

La chlordécone ^{13}C est utilisé en standard interne puisque le PCB53 ne prend pas en compte les effets de matrice.

GC/MS

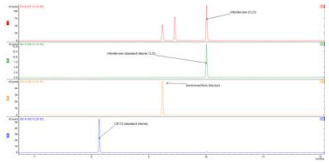


Figure 4 : chromatogramme GC/MSMS de la CLD (200µg/l), des standards internes et du traceur

Figure 5 : Triple quadripôle MS300 Bruker

Paramètres en spectrométrie de masse (triple quadripôle)

Le choix des masses m/z pour quantifier la CLD ^{13}C est à définir puisque certaines masses peuvent interférer avec les masses spécifiques de la CLD qui coélue avec son composé marqué.
Le fragment le plus intense (ionisation par impact électronique) pour la CLD et CLD^{13}C correspond au fragment $^{12}C_5Cl_6$ et $^{13}C_5Cl_6$, respectivement.

m/z $^{12}C_5Cl_6$ CHLORDECONE	Abondance%	Correspondance : m/z $^{13}C_5Cl_6$=m/z $^{12}C_5Cl_6$ + 5
270 $[M]^{+\cdot}$	52.085	275$[M]^{+\cdot}$
271	2.897	276
272	**100.000**	**277**
273	5.558	278
274	80.018	279
275	4.444	280
276	34.164	281
277	1.896	282
278	8.212	283
279	0.455	284
280	1.055	
281	0.058	

Tableau 1 : m/z caractéristiques du fragment C_5Cl_6 du ^{13}CLD et ^{12}CLD

Les transitions retenues pour la quantification et confirmation de la CLD ^{13}C et ^{12}C sont les suivantes :

Composé	Transition SRM de quantification (collision V, dwell time s)	Transitions SRM de confirmation (collision V, dwell time s)
chlordecone	272>237 (15, 0.02)	270>235 (15, 0.01)
		272>235 (15, 0.01)
chlordecone C13	281>246 (15, 0.02)	279>244 (15, 0.02)

Tableau 2 : Paramètres de détection en GC/MSMS (EI) (Rs Q1/Q2 1,5/1,2 ; CID Argon 1,5mTorr)

Validation de la méthode

Etalonnage

L'étalonnage est validé avec l'approche des EMA (écart maximal accepté) : 7 niveaux de concentrations pour la chlordecone sont injectés en cinq répétitions (préparées indépendamment). Le biais maximal observé est de 11%. Les EMA retenus pour le contrôle de l'étalonnage en routine sont de 15% (15 à 30 µg/l) et de 10% (50 à 250 µg/l).

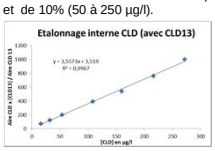


Figure 6 : Gamme d'étalonnage CLD

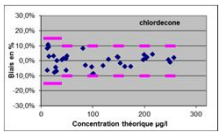


Figure 7: Biais% observés et biais retenus sur la gamme d'étalonnage CLD

Répétabilité / Reproductibilité et incertitude

Un plan d'expérience de type profil d'exactitude (Source Feinberg) est mis en place pour valider au mieux la répétabilité et reproductibilité dans 3 sols : Nitisol (1 mg/kg), Ferralsol (2 mg/kg) et Andosol (16 mg/kg).
La répétabilité est prise en compte en doublant l'extraction sur les 3 niveaux.
La reproductibilité est prise en compte en réalisant cette série d'extraction à 5 dates différentes. Les analyses sont faites de façons indépendantes.

	CLD en mg/kg		
	Niveau1_Nitisol	Niveau2_Ferralsol	Niveau3_Andosol
Moyenne niveau (n=5)	1.14	2.01	16.1
S_r / CV_r	0.05 / 4%	0.07 / 4%	1.3 / 8%
S_R / CV_R	0.08 / 7%	0.09 / 4%	0.7 / 4%
S_{FI} / CV_{FI}	0.09 / 8%	0.11 / 6%	1.5 / 9%

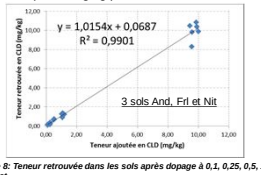
Avec : S_r, S_R et S_{FI} : écart-type de répétabilité, inter-série et de fidélité intermédiaire
CV_r, CV_R, CV_{FI} : coefficient de variation de répétabilité, reproductibilité et de fidélité intermédiaire en %

Tableau 3 : Résultats en chlordecone de l'étude de répétabilité et reproductibité

Les incertitudes (k=2) sont évaluées à partir de ces résultats et arrondies : 15%, 10% et 20% pour les sols Nit, Frl et And.

Efficacité extraction

L'efficacité de l'extraction est évaluée par dopage de 3 sols caractéristiques prélevés dans une zone non contaminée (<0,05 mg/kg pour le Nitisol et Andosol et 0,23 mg/kg pour le Ferralsol).



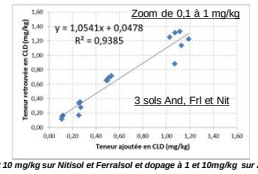
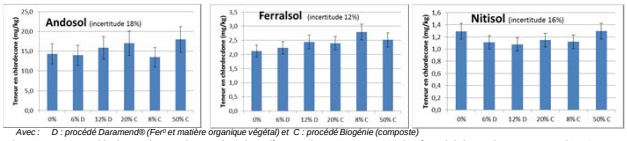


Figure 8: Teneur retrouvée dans les sols après dopage à 0,1, 0,25, 0,5, 1 et 10 mg/kg sur Nitisol et Ferralsol et dopage à 1 et 10mg/kg sur Andosol en duplicat.

L'efficacité est validée de 0,1 à 10 mg/kg; elle est identique sur un domaine plus restreint (pentes pour les dopages de 0,1 à 10 mg/kg et de 0,1 à 1 mg/kg similaires : 1,01 et 1,05).

Spécificité



Avec : D : procédé Daramend® (Fer⁰ et matière organique végétal) et C : procédé Biogénie (composte)

Figure 9: Teneurs en chlordecone dans 3 sols avec ajout de matière organique : 6%, 12% et 20% (pesée sec) de l'amendement Daramend ® et 8%, 50% (volume/volume) d'ajout du procédé Biogénie (composte).

L'influence de l'ajout de matière organique du aux procédés de traitement (Biogénie 8 et 50% en compost et Daramend® 6%, 12% et 20%) est vérifiée pour 3 sols.
Les teneurs en CLD dans les 3 sols sont similaires quelque soit l'ajout de matière organique. La prise en compte du standard interne CLD ^{13}C permet de corriger les effets de la matrice.
La méthode pourra être appliquée tout au long du procédé de traitement.

Conclusion

Le développement réalisé sur les 3 sols a permis de définir une méthode d'analyse du chlordecone dans les sols avec une extraction par fluide pressurisée et analyse par GC/MS avec l'emploi de la chlordécone C13.

Cette méthode d'analyse est validée en adaptant la norme NFR 90-210 :

- la linéarité : le domaine d'étalonnage suit un modèle de régression linéaire (pondéré 1/x),
- répétabilité / reproductibilité : les coefficients de variation de la fidélité intermédiaire sont évaluées pour les 3 sols et permettent de déterminer les incertitudes (k=2) : 10%, 15% et 20% pour les sols Frl, Nit et And pour le domaine 1 à 15 mg/kg,
- efficacité de l'extraction : la méthode est efficace de 0,1 à 10 mg/kg dans les 3 sols,
- spécificité : validé pour les 3 sols avec les ajouts de matière organique du procédé Daramend® et Biogénie,
- limite de quantification : ce paramètre est pour le moment évalué dans le solvant. La limite de quantification instrumentale est de 0,05 mg/kg,
- la justesse : aucun matériau de référence et essai inter laboratoire ne sont disponibles; la justesse est estimée par l'étude de l'efficacité de l'extraction (dopage des sols). La réalisation d'EIL sol est une priorité à promouvoir auprès des pouvoirs publics.

S.Bristeau, L.Amalric, C.Mouvet
E-mail : s.bristeau@brgm.fr, l.amalric@brgm.fr, c.mouvet@brgm.fr
BRGM, Service Métrologie, Monitoring et Analyse
Unité chimie environnementale (MMA/ENV)
BP6009, 45060 Orléans, Cedex 02, France

www.brgm.fr