

APPLICATION DES MEMBRANES EN POLYETHYLENE BASSE DENSITE (LDPE) POUR LA QUANTIFICATION DES CONTAMINANTS ORGANIQUES HYDROPHOBES DISSOUS LIBRES DANS L'EAU

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de(s) la publication(s) suivante(s)	<p>Booij, K.; Hoedemaker, J. R.; Bakker, J. F., Dissolved PCBs, PAHs, and HCB in pore waters and overlaying waters of contaminated harbor sediments. <i>Environmental Science and Technology</i> 2003, 37, 4213-4220</p> <p>Adams, R. G.; Lohmann, R.; Fernandez, L. A.; MacFarlane, J. K., Polyethylene Devices: Passive Samplers for Measuring Dissolved Hydrophobic Organic Compounds in Aquatic Environments. <i>Environmental Science & Technology</i> 2007, 41, (4), 1317-1323.</p>
--	---

Généralités

Nom de la famille de substances	Méthode utilisée pour une série de HAP et de PCB présentant un log Kow compris entre 4 et 7,8. Méthode applicable à d'autres familles de contaminants organiques hydrophobes.
Codes SANDRE des substances	Exemples : Acenaphtene : 1453 Acenaphtylene : 1622 Anthracene : 1458 Fluorene : 1623 Phenanthrene : 1524 Fluoranthene : 1191 Pyrene : 1537 Benzo(a)anthracene : 1082 Benzo(a)pyrene : 1115 Benzo(b)fluoranthene : 1116 Benzo(g,h,i)perylene : 1118 Benzo(k)fluoranthene : 1117 Chrysene : 1476 Dibenzo(a,h)anthracene : 1621 Indeno (123cd) pyrene : 1204 CB 28 :1239 CB 52 : 1241 CB 101 : 1242 CB 118 : 1243 CB 138 : 1244 CB 153 : 1245 CB 180 : 1246
Type de dispositif	Membrane en polyéthylène basse densité (LDPE, Low density PolyEthylene)
Matrice analysée	Eaux marines et eaux douces

Fraction échantillonnée

Fraction dissous libre (diffusion sélective à travers la membrane des contaminants de taille inférieure à 10 \AA)¹

Principe et Théorie

Principe et théorie similaires à ceux développés pour SPMD¹

L'accumulation des contaminants dans une membrane LDPE exposée à un réservoir infini d'eau suit une loi cinétique de premier ordre :

$$C_{LDPE}(t) = C_{LDPE}^{eq} [1 - \exp(-k_e \cdot t)] \quad \text{Equation 1}$$

avec C_{LDPE}^{eq} (ng/g) la concentration en contaminant dans la membrane LDPE à l'équilibre et k_e (j^{-1}) la constante de vitesse d'élimination.

La concentration dans la membrane à l'équilibre C_{LDPE}^{eq} est reliée à la concentration en contaminant dans l'eau, C_{eau} , par le coefficient de partage membrane LDPE/eau, K_{LDPE_eau} (L/g^{-1}) selon :

$$C_{LDPE}^{eq} = K_{LDPE_eau} \cdot C_{eau}^{eq} \quad \text{Equation 2}$$

L'équation 1 peut donc s'écrire :

$$C_{LDPE}(t) = K_{LDPE_eau} C_{eau}^{eq} [1 - \exp(-k_e \cdot t)]$$

La concentration en contaminant dans l'eau peut donc être calculée à partir de la concentration dans la membrane LDPE en connaissant pour chaque contaminant et pour les conditions d'exposition les valeurs de K_{LDPE_eau} et de k_e .

Des **valeurs de K_{LDPE_eau}** sont disponibles dans la littérature pour les HAP et les PCB^{2,3,4}.

Détermination de la constante de vitesse d'élimination k_e :

La constante de vitesse d'échange k_e dépend du contaminant considéré et des conditions d'exposition (hydrodynamique, température,...). Pour évaluer les conditions cinétiques d'échantillonnage *in situ*, les membranes sont dopées avant exposition par des Composés de Références de Performance (CRP ou PRC) dont on va suivre la dissipation dans le milieu. Les PRC sont des composés ayant des propriétés physico-chimiques proches des molécules d'intérêt et étant naturellement absents du milieu (généralement des homologues deutérés ou marqués). Ces composés vont diffuser vers le milieu environnant selon une loi cinétique de premier ordre :

$$C_{LDPE}^{PRC}(t) = C_{LDPE}^{PRC,t=0} \cdot \exp(-k_e^{PRC} \cdot t) \quad \text{avec } C_{LDPE}^{PRC} \text{ et } C_{LDPE}^{PRC,t=0} \text{ respectivement la concentration en PRC dans la membrane à l'instant } t \text{ et avant exposition.}$$

A partir des concentrations dans la membrane avant exposition et à un instant t , il est alors possible de déterminer pour chaque PRC une constante de vitesse d'élimination, k_e^{PRC} et donc une vitesse d'échantillonnage, R_s^{PRC} définie par :

$$R_s^{PRC} = k_e^{PRC} \cdot M_{LDPE} \cdot K_{LDPE_eau}^{PRC} \quad \text{où } M_{LDPE} \text{ est la masse de la membrane et } K_{LDPE_eau}^{PRC} \text{ le coefficient de partage membrane/eau pour un PRC donné.}$$

Cette vitesse d'échantillonnage déterminée pour un PRC est considérée comme représentative de la vitesse d'échantillonnage des contaminants cibles présentant des propriétés physico-chimiques similaires.

Pour chaque contaminant (i), la vitesse d'échantillonnage est donc calculée à partir de la vitesse d'échantillonnage des PRC selon^{2,5} :

$$R_s^i = R_s^P \cdot \left(\frac{M_P}{M_i} \right)^0$$

où M_{PRC} et M_i correspondent respectivement à la masse moléculaire du PRC et du

contaminant i.

Protocole analytique

Préparation, exposition et conservation des dispositifs et des échantillons

Conditionnement, et préparation des échantillonneurs

- Nature la phase réceptrice

- PRC utilisé(s)

- Préparation et conservation avant exposition

polyéthylène basse densité

anthracène-d₁₀, fluoranthène-d₁₀, chrysène-d₁₂, benzo[a]pyrène-d₁₂, dibenz[a,h]anthracène-d₁₄
CB10, CB14, CB 29, CB 204

Les membranes LDPE de 2,5 cm de large sont découpées à la dimension souhaitée à partir de tubes en polyéthylène (sans additif) utilisés pour la préparation des SPMD et fournis par Brentwood plastics (USA). Une boucle est réalisée à chaque extrémité en repliant la membrane sur elle-même sur environ 2 cm et en soudant avec un soude-sac La dimension finale recommandée est de 95 cm (soit 91 cm entre les deux soudures des boucles), ce qui permet d'utiliser pour le mouillage les mêmes supports que ceux commercialisés pour les SPMD.

Les membranes sont ensuite lavées dans deux bains successifs de cyclohexane (durant la nuit) afin d'éliminer toutes traces de monomères qui pourraient gêner l'analyse ultérieurement.

Dopage en PRC (méthode décrite par K. Booij *et al.* ⁶) :

Les membranes sont placées dans un bain méthanol/eau (80/20) contenant les PRC. La quantité de PRC contenue dans le bain est fonction de la masse de polyéthylène à pré-contaminer, du volume du bain et du coefficient de partage entre le polyéthylène et le bain pour chaque PRC. Afin de déterminer la quantité précise de PRC présente dans les membranes après dopage, des membranes sont extraites et analysées juste à la sortie du bain. Les concentrations en PRC sont d'environ 300-800 ng/g pour les HAP et de 30 à 60 ng/g pour les PCB. Cette étape de précontamination est très reproductible (RSD entre membranes d'un même bain : de 2 à 8 % suivant le PRC)

A la sortie du bain, les membranes sont séchées avec un tissu non pelucheux.

Conservation

Les membranes LDPE ainsi préparées sont conservées dans un pot hermétique (verre calciné) au congélateur jusqu'à l'utilisation.

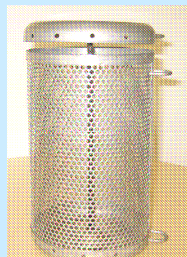
Exposition des échantillonneurs

- Durée

- Disposition (colonne d'eau ou sédiment, description du dispositif contenant les échantillonneurs)

Généralement de 2 à 4 semaines en milieu marin ou eaux douces.

Utilisation du dispositif commercial disponible pour les SPMD : panier cylindrique en inox de 16 cm de diamètre et de 30 cm de hauteur, contenant 5 supports sur lesquels la membrane est enroulée



<http://www.mamut.net/exposmeter/subdet59.htm>

Ce dispositif est positionné dans la colonne d'eau

- Conditions (vitesse du courant, T°, conductivité, etc.)

Celles de tous les types de milieux aquatiques continentaux et marins

- Contrôle qualité (blancs d'exposition)	Analyse d'un blanc de terrain (membrane LDPE dopée transportée dans les mêmes conditions et extraite de retour au laboratoire) et un blanc de laboratoire (témoin de précontamination avec les PRC : membrane LDPE dopée et extraite le jour de l'exposition)
- Précautions particulières	Eviter les expositions prolongées à l'air au cours de la manipulation sur le terrain.
Récupération et élution/dialyse de la phase réceptrice	
- Récupération	Après exposition, transport des membranes dans des pots hermétiques (verre calciné) placés dans des glacières ou un congélateur Stockage et conservation des membranes au congélateur jusqu'à l'extraction.
- Extraction	Nettoyage de la surface des membranes en frottant avec un tissu non pelucheux humidifié. Deux extractions successives en plaçant les membranes une nuit dans un bain de cyclohexane (100 ml). Ajout d'étalons de rendement (interne) au moment de ces extractions. Extraits combinés et concentrés.
- Elution - Dialyse - Purification (cartouche, nature et volume du solvant d'élution, évaporation) - Autres	Clean-up sur colonne silice/alumine (méthode générale d'analyse des HAP ou PCB) ⁷ .

Analyse

Technique analytique utilisée (Référence de la publication, de la norme ou de la fiche méthodologique Aquaref utilisée)	L'analyse des HAP et des PCB dans l'extrait de LDPE purifié peut se faire par différentes techniques de chromatographie : par exemple la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (comme dans les normes XP X33-012 ou NF ISO 18287) pour les HAP et la chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à capture d'électrons pour les PCB indicateurs (comme dans les normes ISO 17858, NF EN ISO 6468 ou référence ⁷) .
Correction par les rendements	Non
Effets de matrice	Non observés
Dilution(s)	
- Autres	

Etalonnage et validation

Etalonnage des échantillonneurs en laboratoire	Méthode utilisée « in situ » - Etalonnage en laboratoire en cours (2009-2010)
- Schéma et fonctionnement du dispositif d'étalonnage	référence 8 : Jacquet <i>et al.</i> 2009
- Taux d'échantillonnage et constantes d'équilibre	Valeurs de K_{LDPE_Eau} disponibles dans la littérature pour les HAPs et les PCBs ^{2,3,4} .

- Coefficients de diffusion	
Evaluation des paramètres d'étalonnage in situ	Détermination de la constante de vitesse d'élimination k_e basée sur l'utilisation de Composés de Références de Performance (CRP ou PRC) : cf paragraphe sur « Principe et théorie » de cette fiche
Intercalibration - Calculs d'incertitude	Prévue en 2010 (cf projets Norman et EIL Aquaref) A venir
Limites et développements ultérieurs	Peu de valeurs de $K_{LDPE\ eau}$ sont disponibles dans la littérature et les valeurs disponibles correspondent essentiellement aux HAP et PCB.

Contacts

Auteur(s)	Céline TIXIER
Institut	IFREMER
Adresse(s) mail	celine.tixier@ifremer.fr

Références

- Huckins, J. N.; Petty, J. D.; Booij, K., *Monitors of Organic Chemicals in the Environment: Semipermeable Membrane Devices*. Springer Science: New York, NY (USA), 2006; p 223.
- Booij, K.; Hofmans, H. E.; Fischer, C. V.; van Weerlee, E. M., Temperature-dependant uptake rates of nonpolar organic compounds by semipermeable membrane devices and low-density polyethylene membranes. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 361-366.
- Adams, R. G.; Lohmann, R.; Fernandez, L. A.; MacFarlane, J. K., Polyethylene Devices: Passive Samplers for Measuring Dissolved Hydrophobic Organic Compounds in Aquatic Environments. *Environ. Sci. Technol.* **2007**, 41, (4), 1317.
- Smedes F; Geertsma RW; van der Zande T; Booij K. Polymer-water partition coefficients of hydrophobic compounds for passive sampling: application of cosolvent models for validation. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 7047-7054.
- Booij, K.; Hoedemaker, J. R.; Bakker, J. F., Dissolved PCBs, PAHs, and HCB in pore waters and overlaying waters of contaminated harbor sediments. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, 37, 4213-4220.
- Booij, K.; Smedes, F.; van Weerlee, E. M., Spiking of performance reference compounds in low density polyethylene and silicone passive water samplers. *Chemosphere* 2002, 46, (8), 1157-1161.
- Tronczyński J.; Munsch C.; Héas-Moisan K.; Guiot N.; Truquet I.. *Analyse de contaminants organiques (PCB, OCP, HAP) dans les sédiments marins*. Ed. Ifremer, méthodes d'analyse en milieu marin, 2005, 44p.
- Jacquet R., *et al.* Integrative samplers for the monitoring of PCBs in the dissolved phase of aquatic media: the ECLIPSE project. IPSW 2009, 3rd International Passive Sampling Workshop, **2009**, Prague, République Tchèque. (poster)