

Méthode de dosage du CVM dans l'eau
et dans les matériaux des canalisations
en PVC

*Analyse critique des facteurs
d'incertitude*

Delphine PELLE

Marie Jeanne GOURMAUD

26 juin 2018





Sommaire

- 1) Présentation du LERES**
- 2) Méthode de dosage du CVM dans l'eau**
 - a) Le prélèvement
 - b) La mesure
 - c) Principe de validation de méthode
- 3) Présentation de IANESCO**
- 4) Méthode de dosage du CVM dans les matériaux des canalisations en PVC**
 - a) Evolutions réglementaires
 - b) Méthode - performance
- 5) Conclusion**
- 6) Analyse critique des facteurs d'incertitude**





1) Le LERES: <https://leres.ehesp.fr>

- ✓ Laboratoire d'analyse chimique et microbiologique de l'EHESP
 - Large gamme d'analyse des paramètres de qualités des milieux: eaux, airs poussières, sols... (accréditation COFRAC, agrément du ministère)
 - 60 personnes
 - 1200 paramètres, 17 000 échantillons, 300 000 résultats, 1 600 m2 de surface
- ✓ Laboratoire de recherche
 - Développements d'outils adaptés (prélèvement, analyse...)
 - pour évaluer la contamination des milieux (eaux et environnements intérieurs) dans une perspective d'évaluation de l'exposition des populations → *mesure de l'exposition externe*
 - Pour la mesure de biomarqueurs d'expositions dans les matrices biologiques (urines, sang, cheveux...) → *mesure de l'exposition interne*

Synergie production- recherche
- ✓ Plate-forme de l'IRSET (UMR Inserm 1085)
 - Un des plus grands pôles nationaux de recherche interdisciplinaire sur les risques liés à l'environnement et au travail d'ambition internationale
 - Objectif : mieux comprendre les effets des facteurs environnementaux chimiques, biologiques et physiques sur la santé humaine





2) Méthode de dosage du CVM dans l'eau

a) Le prélèvement

Protocole établi pour conserver l'intégrité de l'échantillon

- *Eviter la contamination et l'adsorption du CVM par contact avec des équipements en plastique*
 - ☞ *Prélèvement dans un flacon **en verre**, préalablement rincé avec l'eau à analyser*
 - ☞ *Prélèvement par immersion dans le milieu, ou par écoulement dans le flacon (pas d'utilisation de seau, pipette ou tuyau en plastique)*

- *Eviter la volatilisation du CVM*
 - ☞ *Flacon muni d'une **fermeture étanche** (bouchon en verre rôdé, ou septum revêtu de PTFE et d'une capsule métallique sertissable)*
 - ☞ *Prélèvement limitant les perturbations (remous, bulles) dans l'échantillon*
 - ☞ *Acheminement de l'échantillon au laboratoire le jour même du prélèvement, sans réchauffement*





2) Méthode de dosage du CVM dans l'eau

b) La mesure

Technique : Désorption par espace de tête et dosage par chromatographie gazeuse couplé à la spectrométrie de masse.

➤ *Espace de tête ou Head space (HS)*



espace
de tête

Equilibre → $K_h = C_l / C_g$

C_l : concentration phase liquide

C_g : concentration dans la phase gazeuse

Modification de l'équilibre: température, durée d'agitation et de chauffage

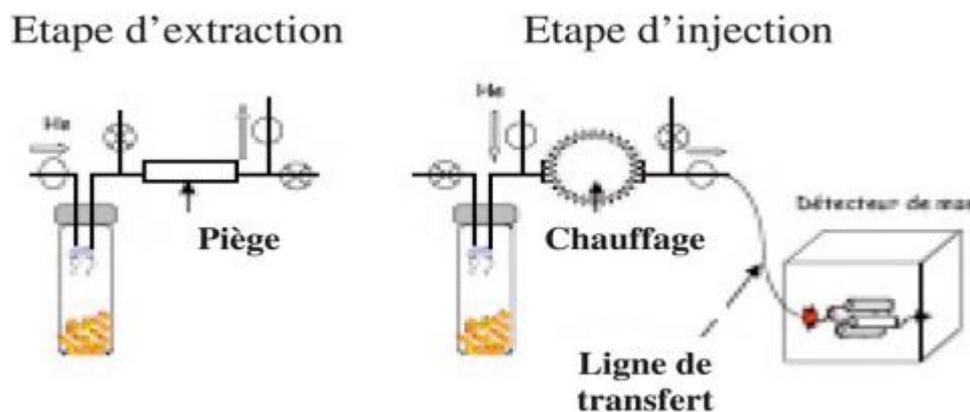




2) Méthode de dosage du CVM dans l'eau

2 modes pour la technique par espace de tête:

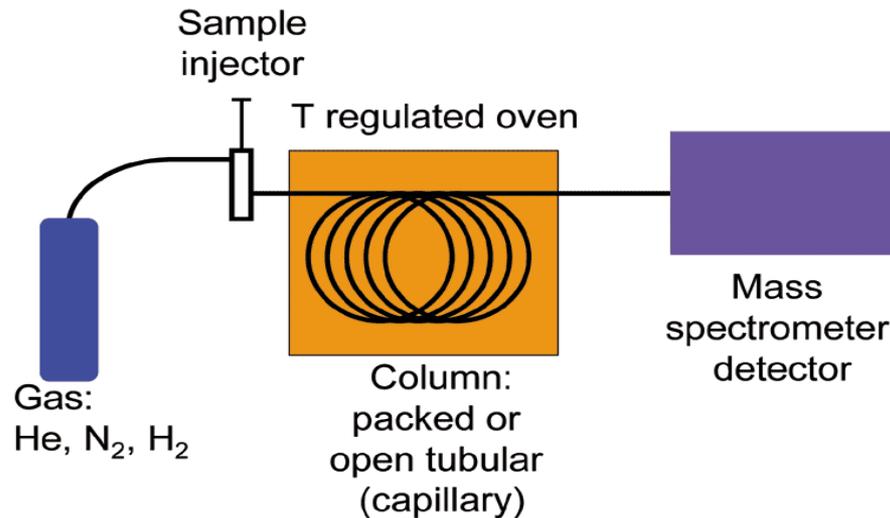
- *Mode statique* : volume d'eau → temps d'équilibre thermodynamique → prélèvement volume fixe dans l'espace de tête → injection chromatographique
- *Mode dynamique* : même principe générale que le mode statique avec en plus un piégeage et une désorption thermique





2) Méthode de dosage du CVM dans l'eau

- *Principe de la chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse*



Réalisation d'une gamme d'étalonnage à chaque série d'analyse dans les mêmes conditions que les échantillons → détermination de la concentration en CVM dans la matrice eau = Concentration dans l'espace de tête.





2) Méthode de dosage du CVM dans l'eau

système complet : HS-GC/MS





2) Méthode de dosage du CVM dans l'eau

c) Le principe de validation de méthode

Dosage du CVM dans le cadre du contrôle sanitaire:

- Accréditation COFRAC
- Agrément du ministère de la santé

→ *Evaluation rigoureuse des performance de la méthode et des incertitudes*

- **Mesure** : L'évaluation des performances d'une méthode d'analyse dans le domaine de l'eau suit 2 référentiels:
 - COFRAC: LAB REF 08 et LAB GTA 05
 - Normatif : NF EN ISO CEI 17025 et NF T 90210

Réglementairement, l'annexe I de l'Arrêté du 11/01/2007 fixe une limite de qualité à **0,5 µg/L pour le CVM.**





2) Méthode de dosage du CVM dans l'eau

- ***Incertitudes*** : norme NF ISO 352- *qualité de l'eau- estimation de l'incertitude de mesure basée sur des données de validation et de contrôle qualité.*

3 sources pour déterminer l'incertitude:

- Evaluation des performances de la méthode (NF T 90210) : Les essais d'exactitude permettent d'évaluer les données de performance initiales de la méthode, soit le biais et l'écart-type de fidélité intermédiaire
- Essais inter-laboratoires : Les résultats de ces essais permettent d'évaluer, le cas échéant, le biais et l'écart-type interlaboratoire
- Cartes de contrôles internes : L'analyse d'échantillon de contrôle permet d'évaluer les données de performance en continu de la méthode, soit le biais et l'écart-type inter-séries.

Evaluation de performances et de l'incertitude de la méthode =
Robustesse de la méthode + qualité et fiabilité des résultats analytiques





2) Méthode de dosage du CVM dans l'eau

Exemple de méthode mise en œuvre au LERES:

• **Prélèvement:**

Prélèvement dans un flacon 100 ml en verre brun avec bouchon en verre rôdé :



- le flacon et son bouchon sont rincés 3 fois avec l'eau à analyser
- 10mg de thiosulfate de sodium sont introduits dans le flacon pour neutraliser le chlore
- le flacon est rempli à ras bord, par écoulement d'un filet d'eau le long de la paroi intérieure du flacon, en évitant la création de perturbations dans le flacon
- le flacon est immédiatement fermé (la fermeture du flacon doit induire un léger débordement, il ne doit pas rester de bulles d'air à l'intérieur du flacon)

Transport et conservation de l'échantillon :

- l'échantillon est acheminé vers le laboratoire dans les 8 heures qui suivent le prélèvement, en glacière avec pains de glace.
- l'échantillon est conservé en chambre froide, à 5°C, maximum 48h

Mise en analyse :

- l'échantillon est mis en vials (5 mL) pour analyse





2) Méthode de dosage du CVM dans l'eau

Exemple de méthode mise en œuvre au LERES:

- **Mesure:**

Head space : Temps de mise à l'équilibre thermique : 30 min à 60°C- ligne de transfert à 95°C

GC - Injection : mode split - Séparation : colonne capillaire DB-624, Gaz vecteur : hélium gamme 2, débit dans la colonne : 0,9 mL/min

Détection : spectromètre de masse : (température interface : 260 °C, température source : 230 °C, température quadripôle : 150°C)

Quantification : les ions 62 et 64.

Limite de détection : 0,2 µg/L.

Limite de quantification : 0,5 µg/L.

Des **blancs** sont réalisés au laboratoire et des étalons internes sont ajoutés pour vérifier le bon déroulement de la procédure et s'affranchir des effets de matrice. Préparation d'une **gamme d'étalonnage** dans les mêmes conditions que les échantillons à chaque série d'analyse.





3) Présentation de IANESCO



IANESCO c'est :

- Une association loi 1901 jusqu'à juin 2016
- Une SAS depuis juin 2016
- Une expérience reconnue (65 ans d'existence)
- Une équipe d'experts scientifiques et d'un personnel qualifié (70 ingénieurs et techniciens)
- Un plateau technique de 2500 m² avec des équipements très performants (LC/MS/MS, GC/MS/MS, ICP-MS.)



Domaines

Environnement

Matériaux et emballages

Prestations

- Prélèvements
- Analyses
- Etudes de traitement
- Expertises

- Analyses
- Expertises

Matrices

Eau	Air
Sols/boues	Produits indus.

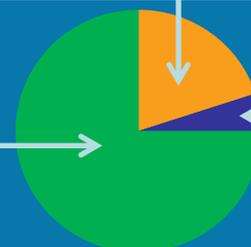
Caoutchoucs	Papier
Céramique	Plastique

Clients

Industriels / Collectivités /
Etablissements de santé / Bureaux
d'études / Traiteurs d'eau / Bureaux de
contrôles / Organismes d'états ...

Industries du papier / du plastique / du
caoutchoucs /

Cadre

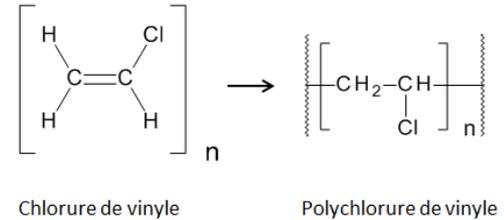




4) Méthode de dosage du CVM les matériaux

a) Evolutions réglementaire

- Développement intensif des matières plastiques pour le conditionnement des aliments à partir de 1950
- Mise en place par les pouvoirs Publics d'un règlement d'usage par voie de circulaires dès 1950 puis des règlements français et européens (décret du 12 février 1973, directive-cadre européenne (76/893/CEE), directive 82/711/CEE)
- La directive 78/142/CEE du 30 janvier 1978 limite la concentration résiduelle en chlorure de vinyle dans les matériaux au contact des aliments à 1 mg/kg de matériau fini (**QM ≤ 1 mg/kg**) et la limite de migration spécifique dans les aliments à 0,01 mg/kg (**LMS = 0,01 mg/kg**)
- Depuis 1997, les matériaux utilisés dans les installations fixes de distribution d'eau doivent disposer d'une preuve de leur conformité sanitaire au regard des dispositions de l'arrêté du 29 mai 1997 modifié (ACS)





4) Méthode de dosage du CVM les matériaux

b) Méthode et performances

Selon la directive européenne (80/766/CEE) : méthode qui permet de déterminer la teneur des matériaux et objets en chlorure de vinyle monomère

- Découpe d'1 morceau de plastique réfrigéré
- Dissolution dans le DMA
- Désorption en milieu clos selon la technique de l'espace de tête statique : 2 heures à 60 °C
- Analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GC/MS)





4) Méthode de dosage du CVM les matériaux

CHLORURE DE VINYLE = gaz à température ambiante

Matériaux à conserver à 5 ° C +/- 3 ° C

Prélèvements de morceaux (broyage = perte)

Prélèvements pour analyse réalisés en double

Ajout d'un étalon interne (contrôle de la procédure)

Réalisation d'un blanc

Etalonnage selon la procédure à l'aide de solutions commerciales certifiées et vérifiées périodiquement

Limite de quantification : 0,05 mg/kg

Incertitude de mesure élargie : 30 % max





5) Conclusion

- Limite de qualité dans l'eau potable pour le chlorure de vinyle : **0,5 µg/L** (selon la directive européenne 98/83/CE)
- Mise en évidence de cas de dépassement jusqu'alors inconnus
- Pour chaque département, définition des **réseaux concernés** et des mesures à prendre
- **Solutions plus ou moins coûteuses et radicales** qui vont de la mise en place de purges automatiques, à optimiser pour éviter de grosses pertes d'eau, jusqu'au remplacement des conduites





6) Analyse critique des facteurs d'incertitude

Lors de la mise en place d'une méthode de mesure, identifier les différentes composantes de l'incertitude est essentiel pour établir des protocoles assurant fiabilité et robustesse.

Les méthodes d'analyses avec le processus de validation de méthode et tous les contrôles imposés par l'accréditation COFRAC garantissent une bonne maîtrise des incertitudes.

Comme pour tous les dosages, les incertitudes relatives varient en fonction de la valeur obtenue. Pour le paramètre CVM, l'incertitude de la mesure dans l'eau est de l'ordre de 25% à 0,5 µg/L alors qu'elle n'est plus que de 15% à 5µg/L.

Cependant, l'étape de prélèvement induit une incertitude sur la mesure qui s'ajoute à l'incertitude liée à la méthode d'analyse. Il est donc important que le protocole de prélèvement soit lui aussi validé et contrôlé pour assurer la maîtrise de l'incertitude globale de la mesure.

Ainsi, la réalisation des prélèvements sous couvert de l'accréditation **COFRAC** impose un strict respect des protocoles établis permettant, comme pour la méthode d'analyse, de **maîtriser** les différentes sources d'**incertitudes**.





Merci de votre attention