

Développement d'une méthode d'analyse des microplastiques par Pyr-CG-SM et application environnementale

Nadia Bouzid

Encadrement de thèse :

S. Derenne (DR CNRS)

B. Tassin (DR Ecole des Ponts)

J. Gasperi (DR Université Gustave Eiffel)

R. Dris (MCF UPEC)

Soutien technique :

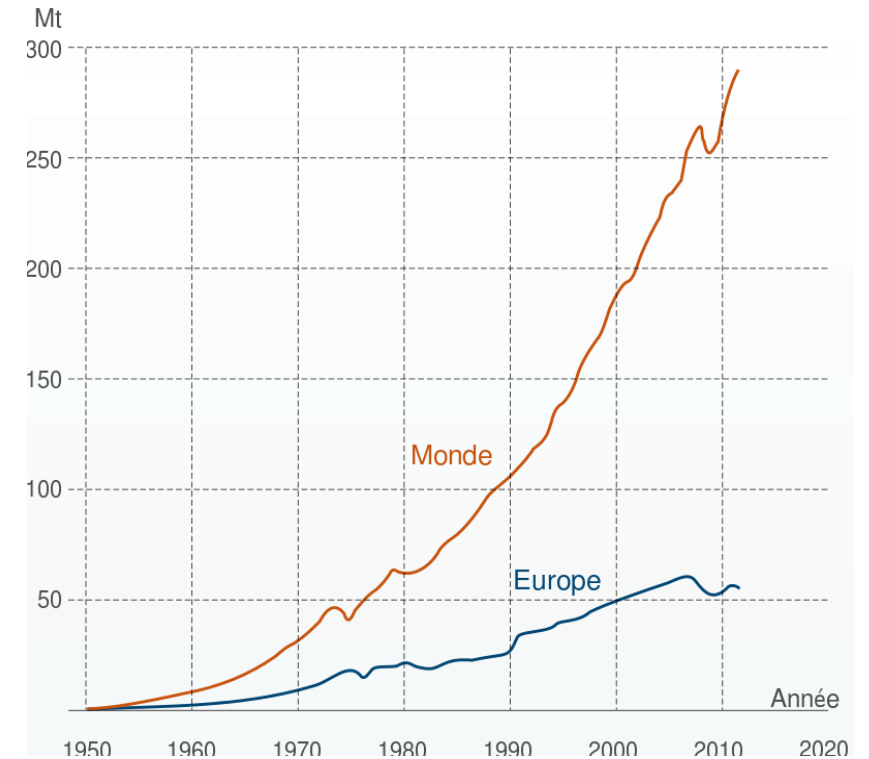
C. Anquetil (IE CNRS)

Sommaire

- Contexte autour de la contamination MP
- Pyr-CG-SM pour l'analyse des MP
- Matériel et méthodes
 - Optimisation du protocole d'isolement des MP
 - Calibration
 - Quantification des MP dans un échantillon de sédiment
- Résultats
- Conclusions et perspectives

Contexte

- Depuis 1950 production croissante de plastique
- Accumulation dans l'environnement
 - Fragmentation
 - Rejet direct de particules de taille millimétrique
- **Microplastiques (MP) < 5 mm** Arthur et al., 2008
- Risque écotoxicologique : ingestion, additifs toxiques, vecteurs de polluants et pathogènes Anbumani et Kakkar, 2018 ; Watt et al., 2014 ; Von Moos et al., 2012



Production de plastiques depuis 1950
(Plastic Europe 2017)

Sédi-Plast

Milieux continentaux de plus en plus étudiés...

Sédi-Plast : MP dans les sédiments continentaux et les archives sédimentaires

Microspectroscopie IRTF, Raman : limite de taille (20 μm), évolution spectrales...

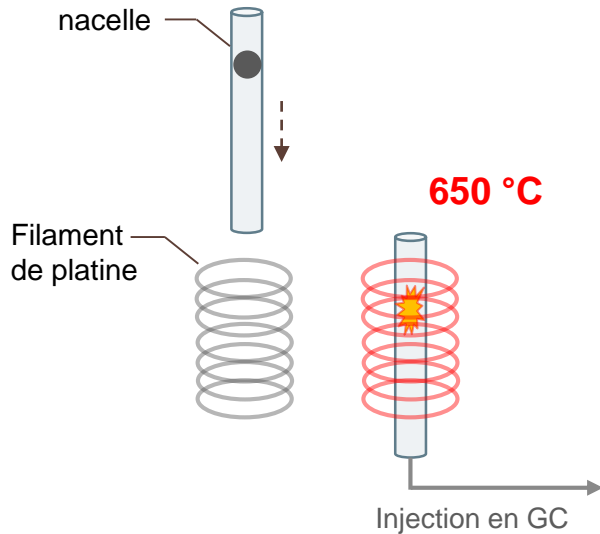
Développement méthodologique **Pyr-GC-MS** pour la **quantification** des microplastiques dans les **sédiments**

- Caractérisation moléculaire
- Sans limite de taille,
- Estimation teneur en MP ($\mu\text{g}/\text{kg}$ sédiment)

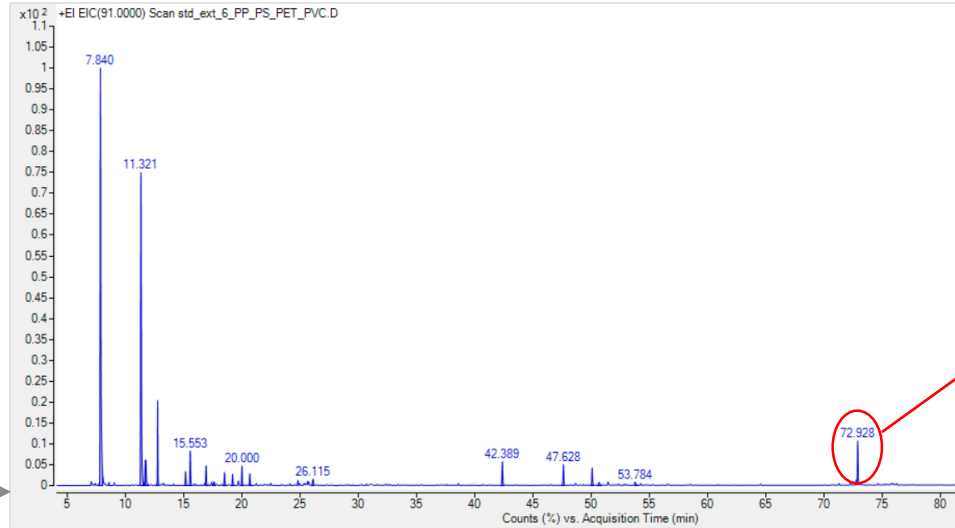


Pyr-GC-MS

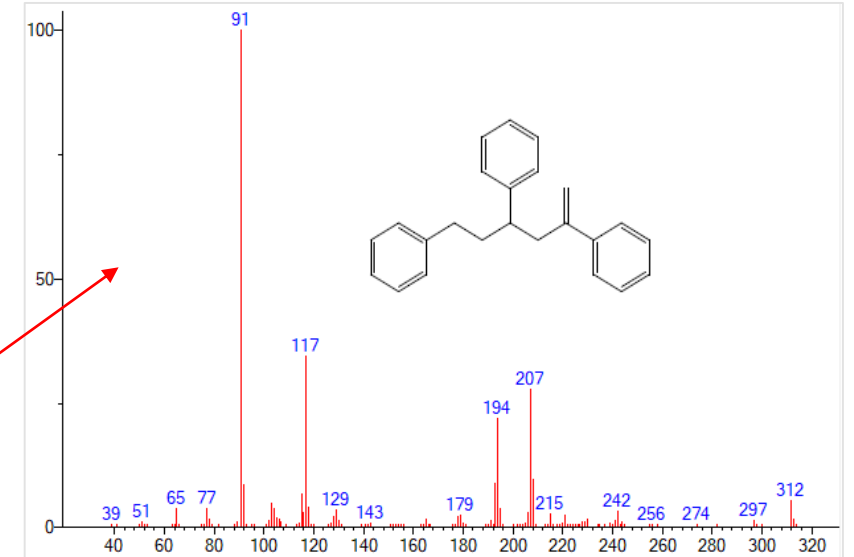
Pyrolyse



Chromatographie gazeuse



Spectrométrie de masse



Décomposition des polymères
Température élevée
Atmosphère inerte

Produits de pyrolyse
Séparés selon leur volatilité

Ionisation
Séparation des ions fragments
selon m/z

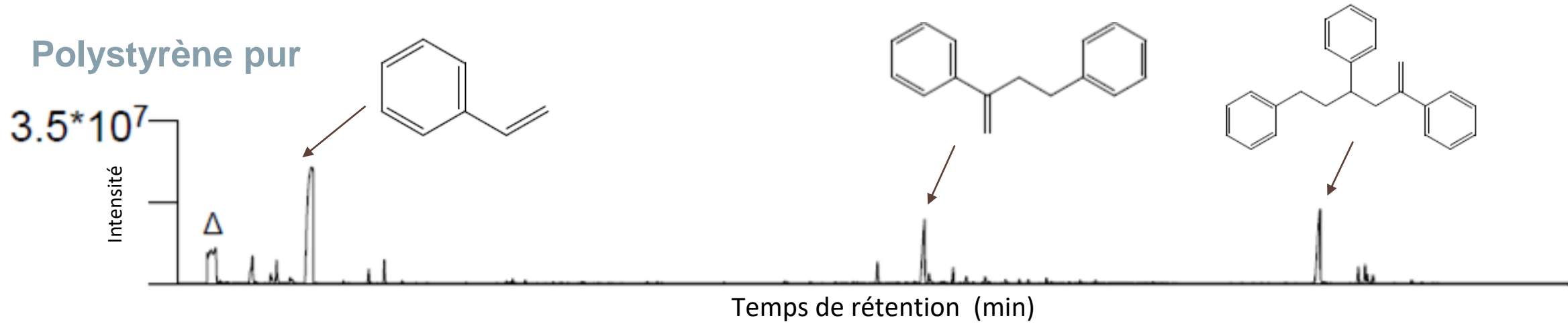
TMAH : Hydroxyde de tétraméthylammonium, pour les polymère ayant des produits de pyrolyse polaires
méthylation des fonctions OH, NH₂ → OCH₃, N(CH₃)₂

Pyr-CG-SM

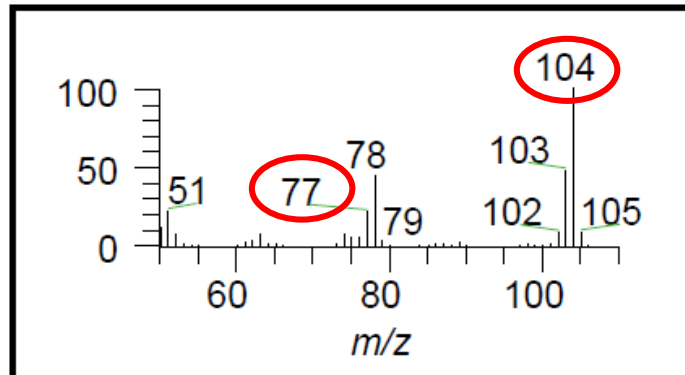
Fischer et Scholz-Böttcher, 2017

Produits de pyrolyse
caractéristiques

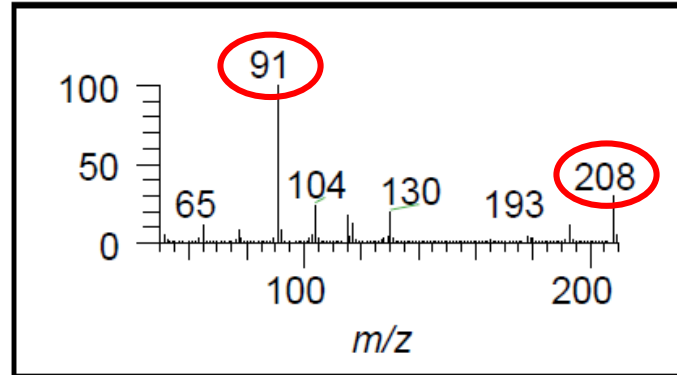
Fragments
indicateurs



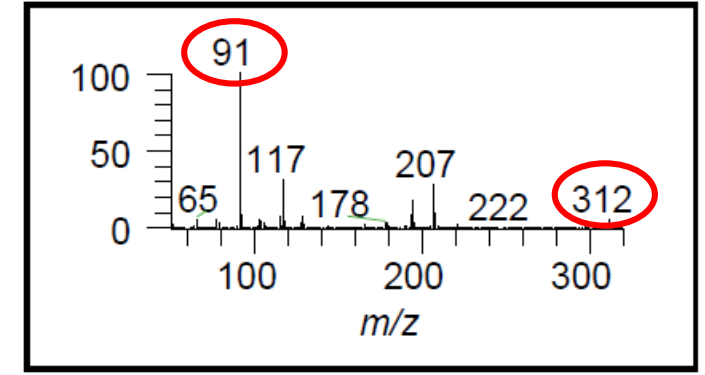
P1 - styrene



P2 - 3-butene-1,3-diylidibenzene



P3 - 5-hexene-1,3,5-triyltribenzene



Mais méthode peu développée pour la **quantification**
→ **difficultés liées aux interférences matricielles** (Lam, 2019)

Objectif

Limiter les interférences et effet de matrice

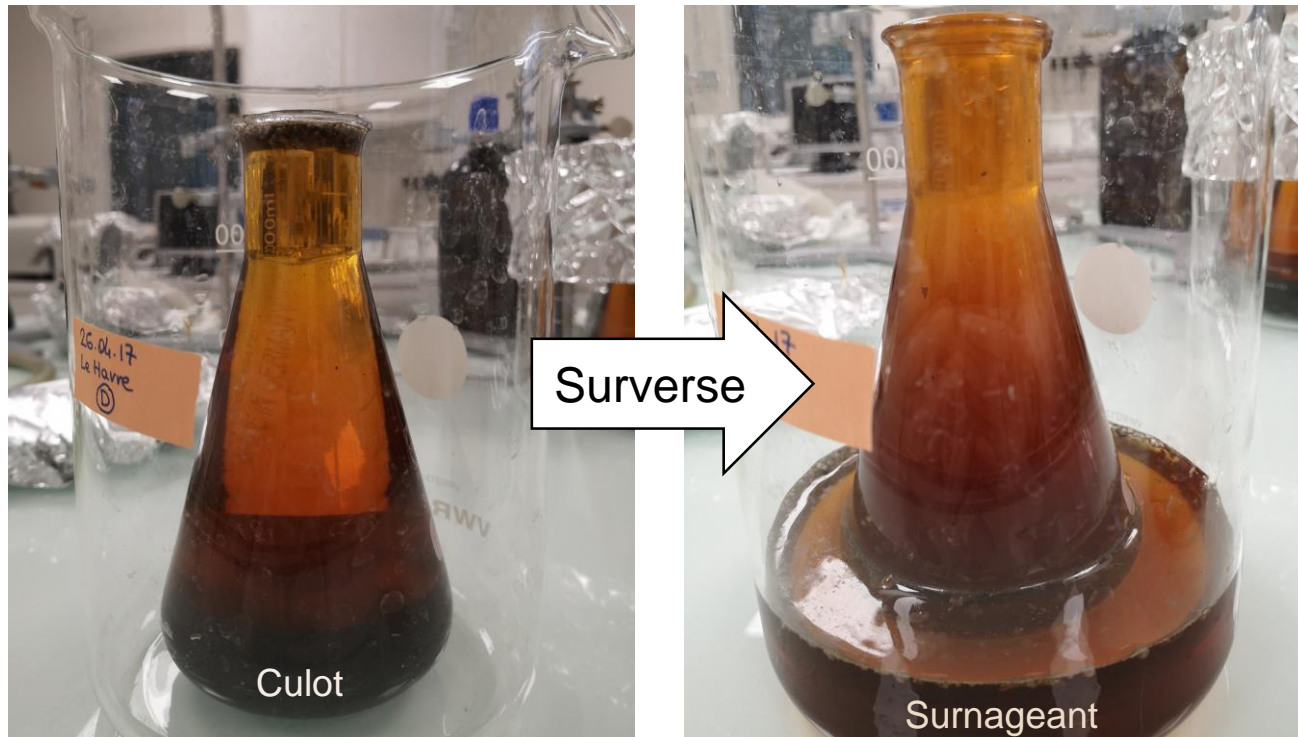
- Optimisation du protocole d'isolement des MP
- Calibration

Optimisation de la séparation densimétrique

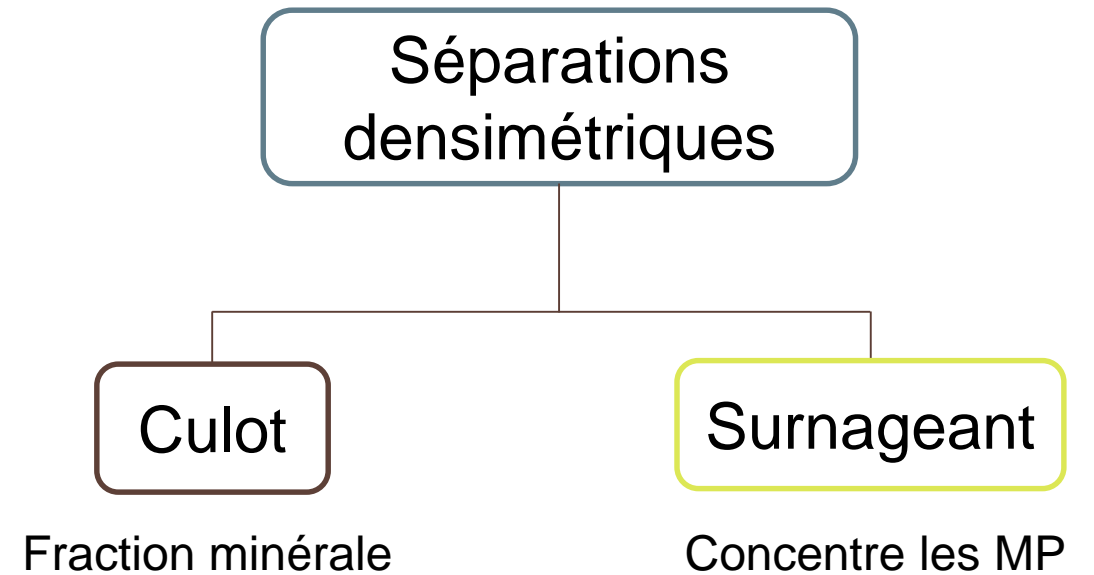
→ Isolement des MP de la matrice minérale par **séparation densimétrique**

Elaboration d'un nouveau dispositif

Trois séparations densimétriques successives



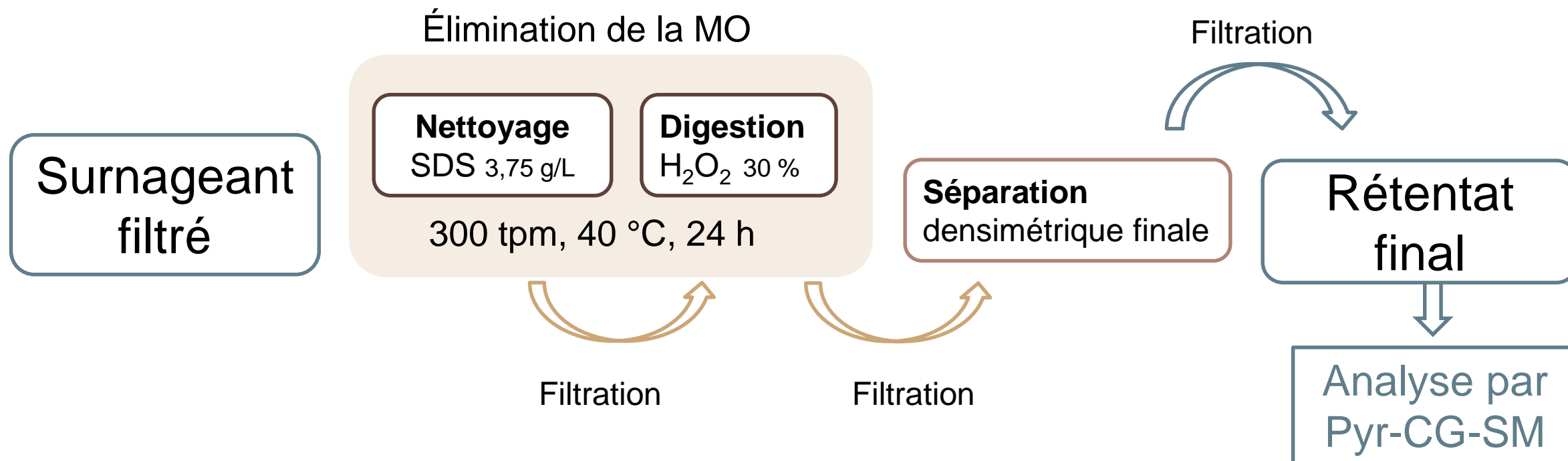
$\text{NaI } 1,8 \text{ g/cm}^3$



Filtration $14 \mu\text{m}$



Élimination de la matière organique



Préparation des nacelles de pyrolyse

- Fraction $> 500 \mu\text{m}$
 - Limiter la quantité (capacité de la nacelle)
 - Fraction $> 500 \mu\text{m}$, pas d'effet de matrice donc peut être quantifiée avec une gamme de calibration externe (polymère pur)

- Fraction $< 500 \mu\text{m}$

→ Filtration sur un filtre en fibre de verre de $\varnothing 18 \text{ mm}$



Fraction $> 500 \mu\text{m}$ issue de 100 g de sédiment



Nacelles de pyrolyse $\varnothing 2 \text{ mm}$

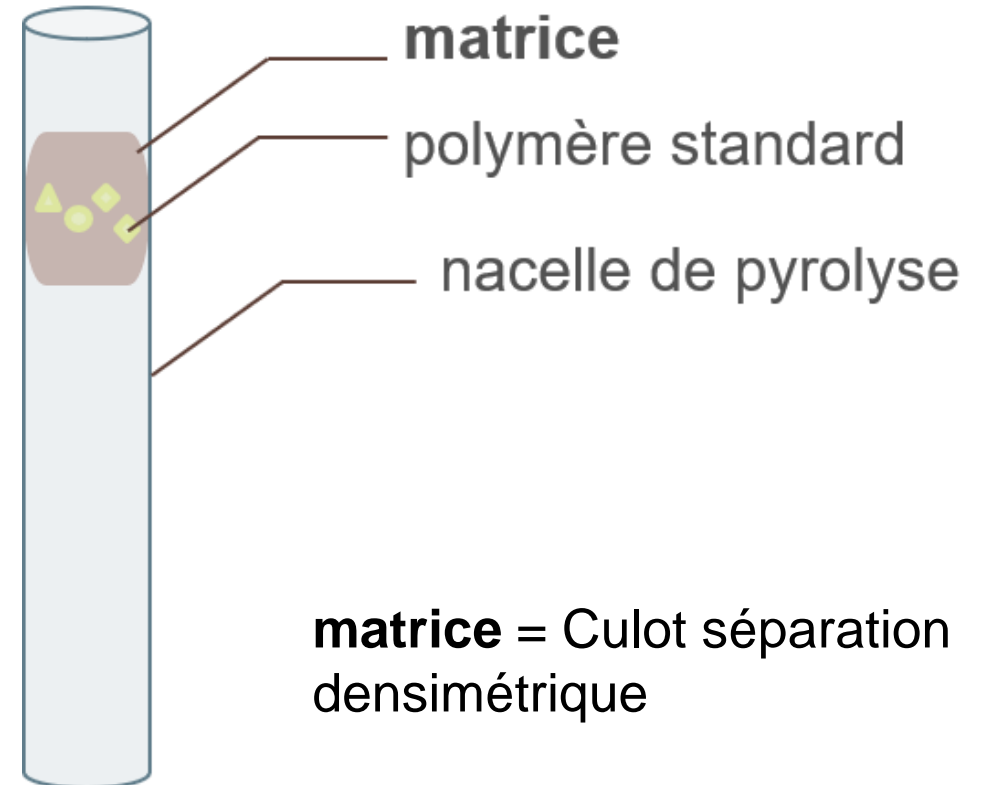


Fraction minérale ++

Préparation de la gamme d'étalonnage

Standard pur et en présence de matrice

- Standard multi-polymère : PP, PS, PET et PVC
- Dopage **1 à 60 μg** de polymère sauf PVC **100 à 1000 μg** + 3 μL TMAH



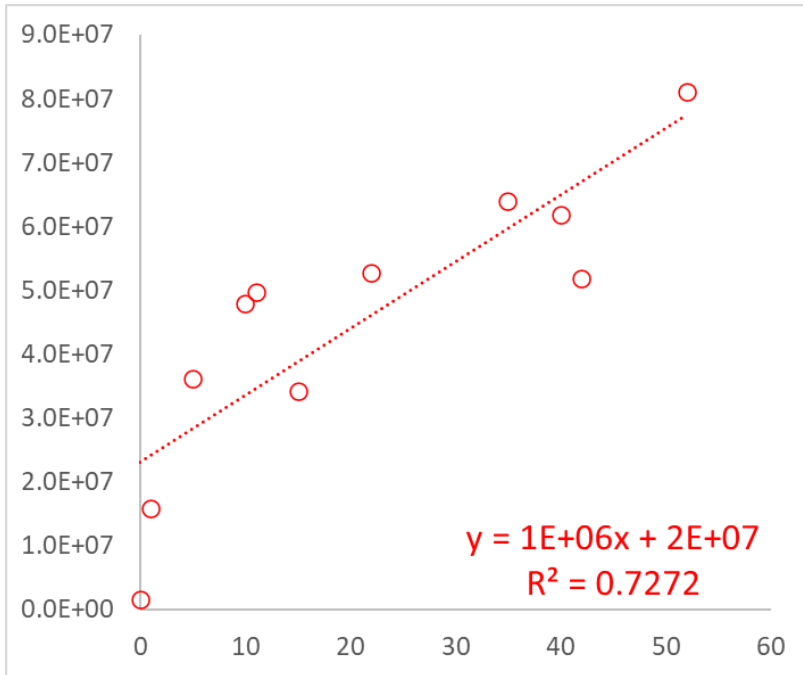
- ✓ Blancs de pyrolyse : 1 μL de TMAH et filtre en fibre de quartz
- ✓ Contrôle : « Culot sédiment Le Havre » non dopé

Calibration PS

En présence de matrice

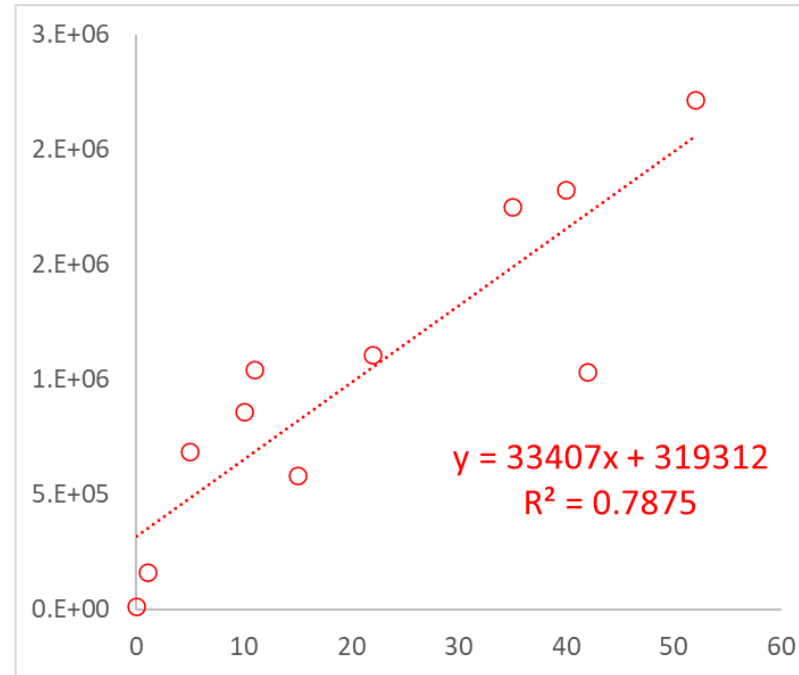
PS-P1

Styrène m/z 104



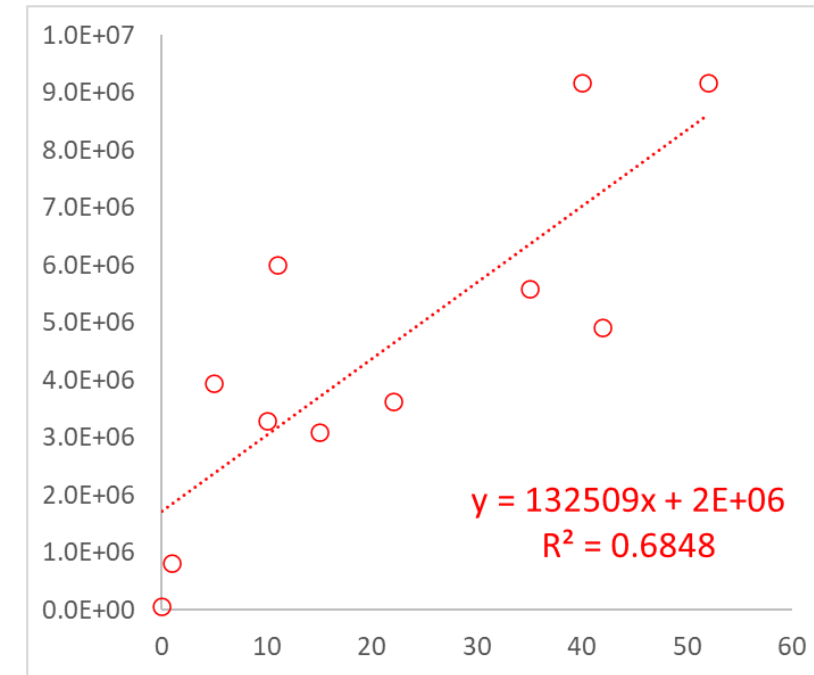
PS-P2

3-butène-1,3-diyltribenzène m/z 91



PS-P3

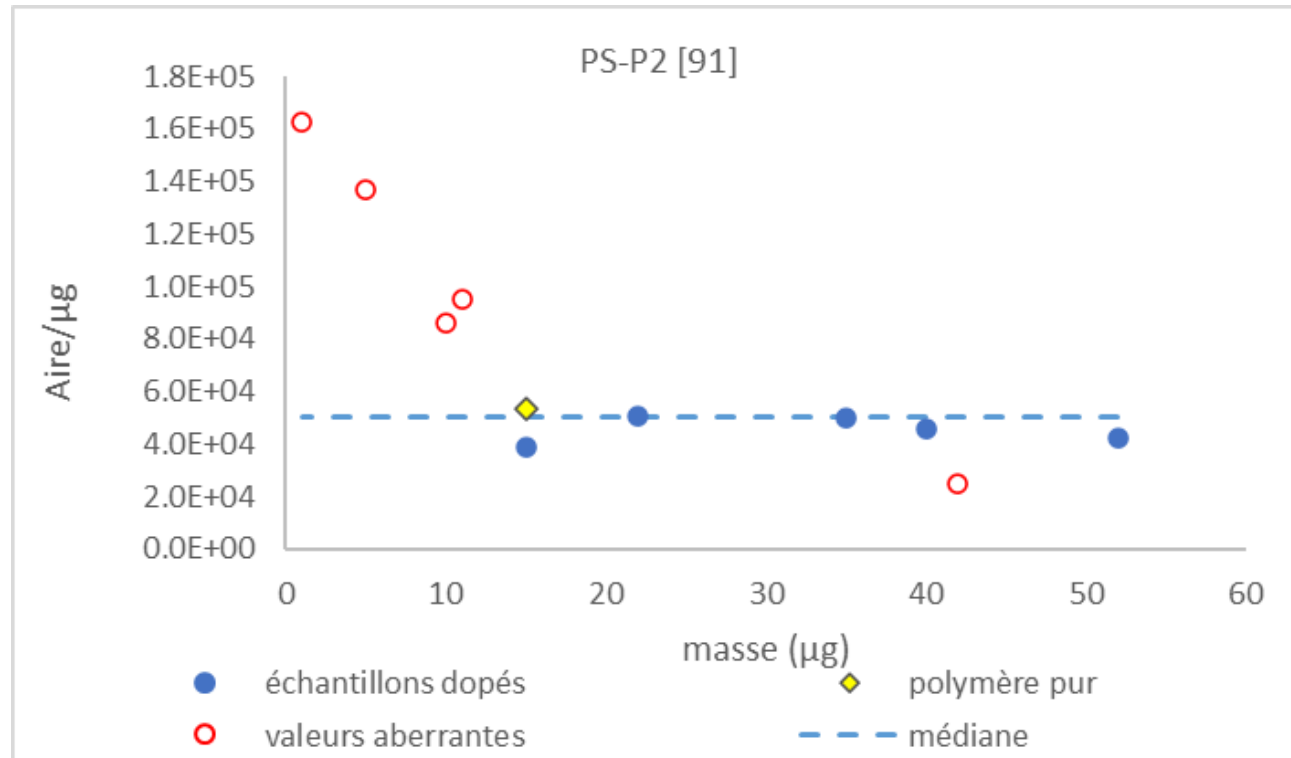
5-hexène-1,3,5-triyltribenzène m/z 91



Masse (µg)

Calibration PS

Déterminer les valeurs aberrantes



Aire des pics rapportée à la masse de polymère introduite dans la nacelle en fonction de la masse introduite dans la nacelle

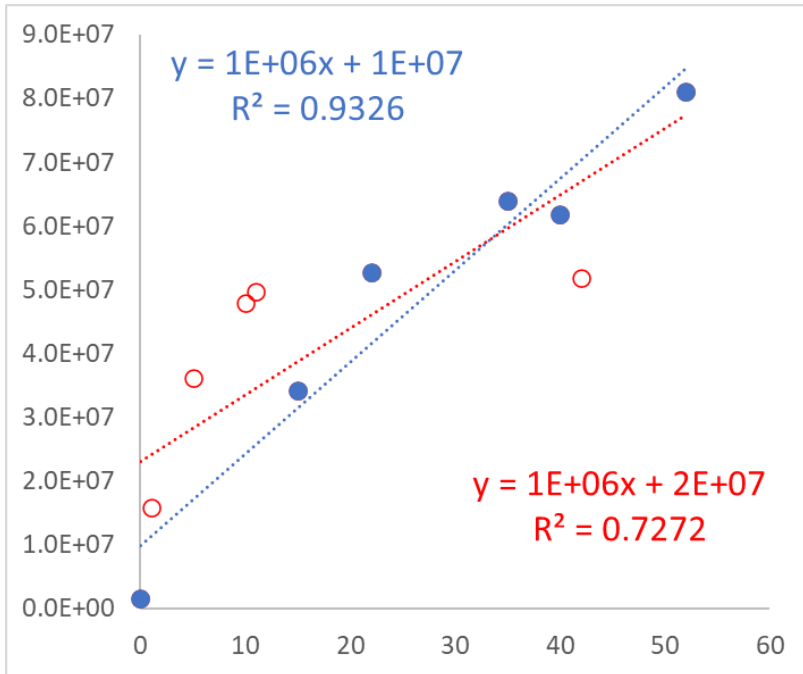
- Incertitude sur les pesées pour le dopage < 15 μg
- Interférences matricielles : contrôle 10 % de l'échantillon dopé à 1 μg

Calibration PS

En présence de matrice

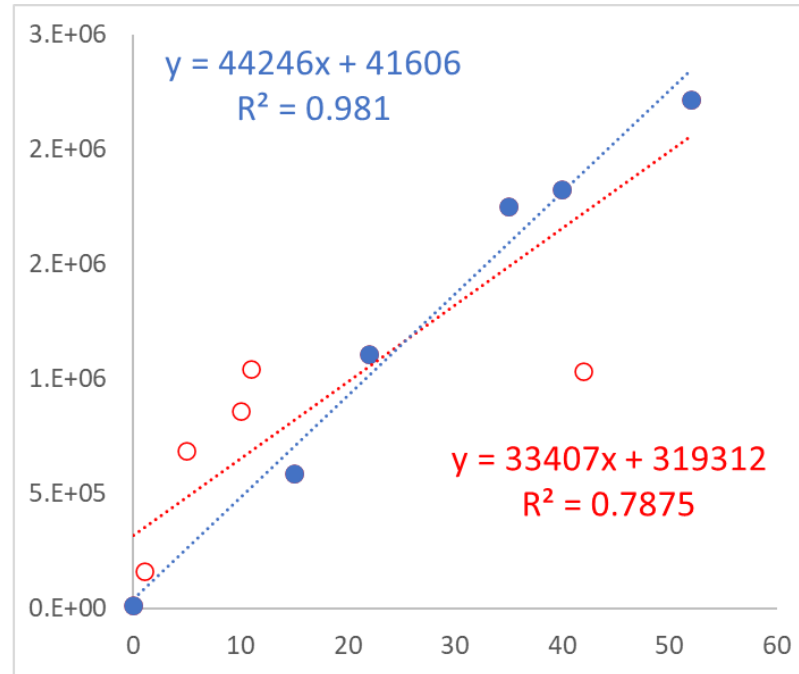
PS-P1

Styrène m/z 104



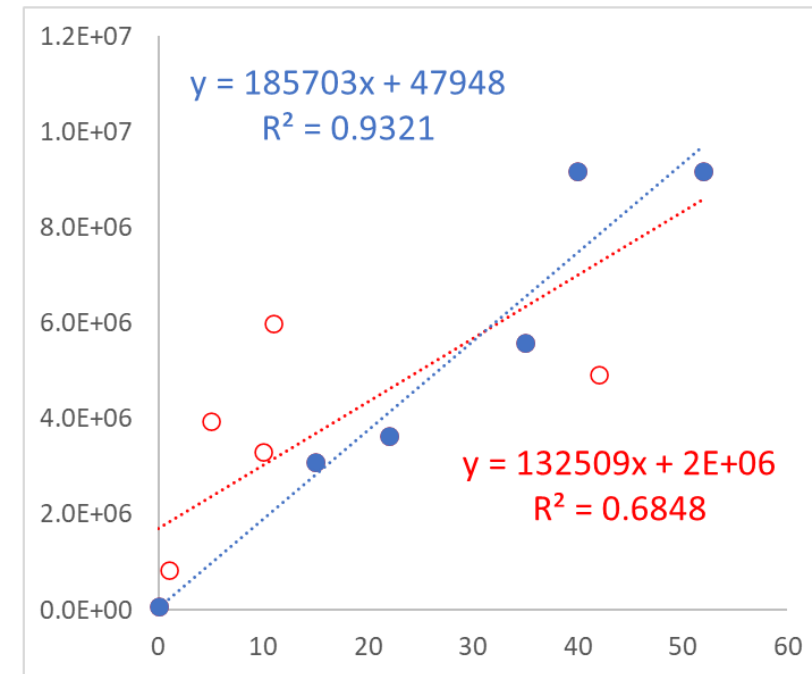
PS-P2

3-butène-1,3-diyltribenzène m/z 91



PS-P3

5-hexène-1,3,5-triyltribenzène m/z 91



Masse (µg)

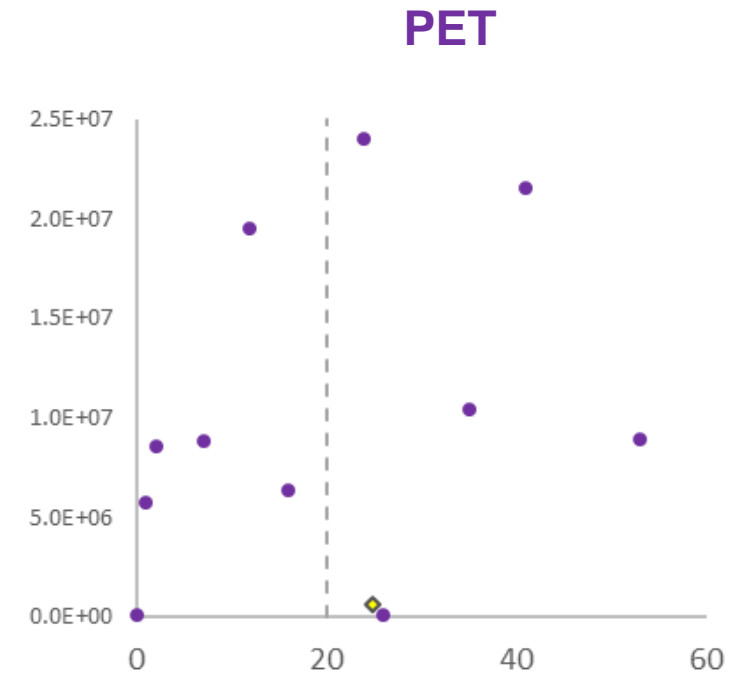
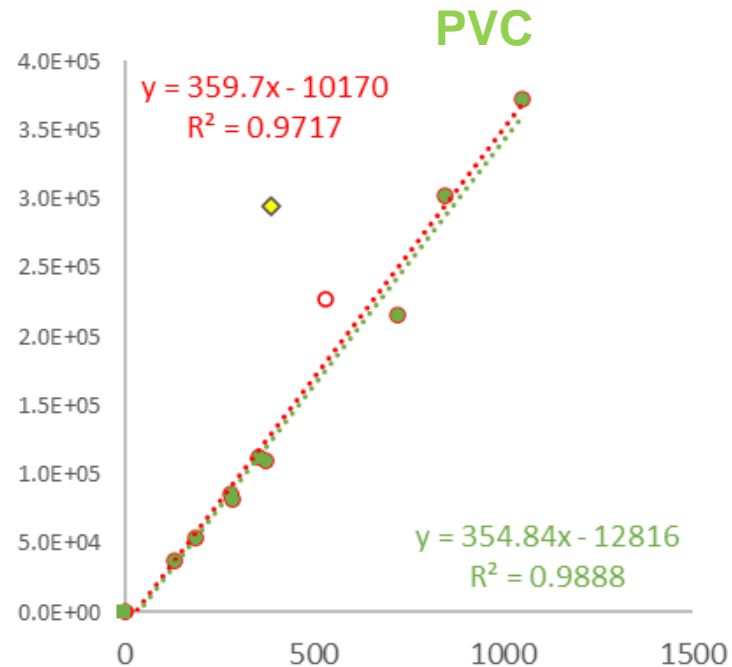
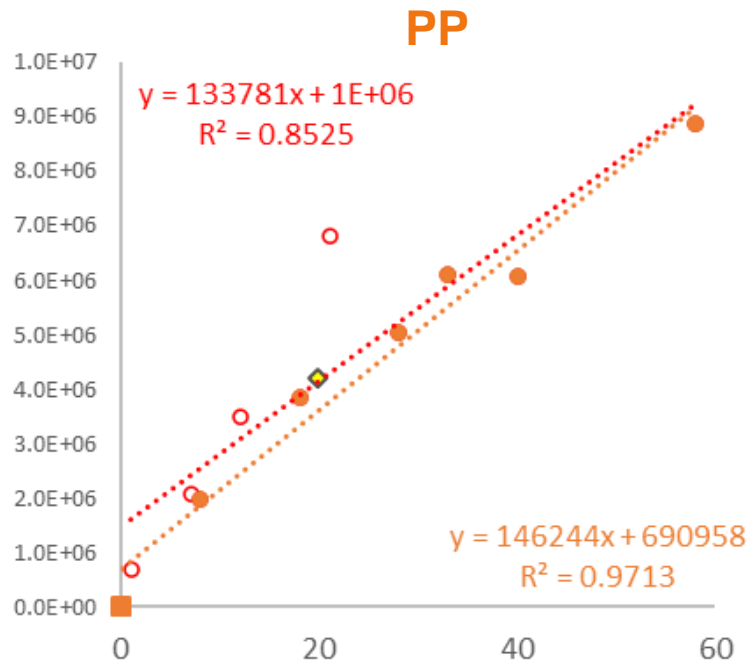
Droites sans les valeurs aberrantes
Meilleure corrélation avec PS-P2

○ valeurs aberrantes

● échantillons dopés

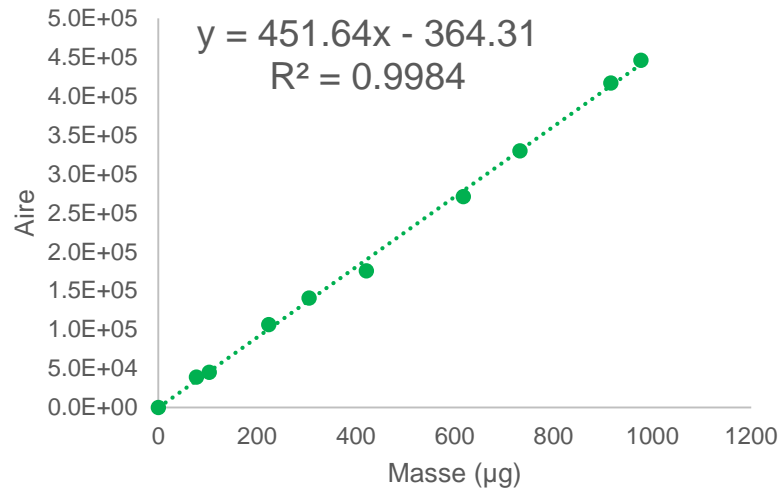
Calibration en présence de matrice

- PP et PVC
- Pas de calibration pour le PET

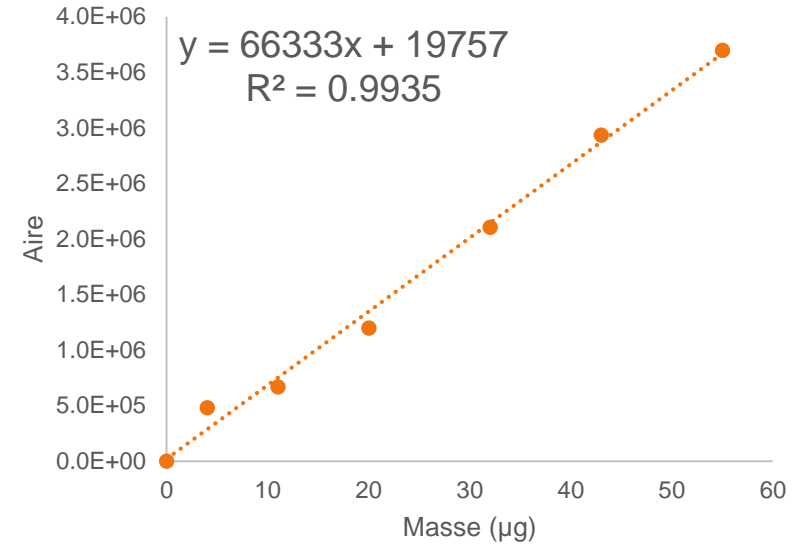


Calibration standards purs

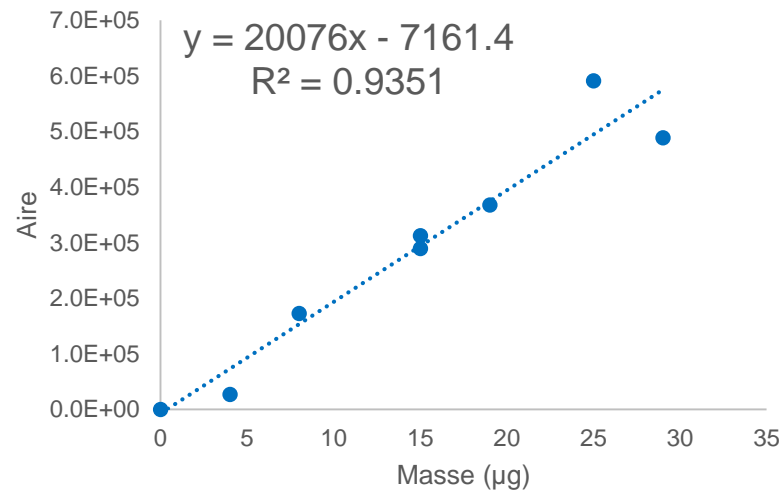
PVC – chlorobenzène m/z 112



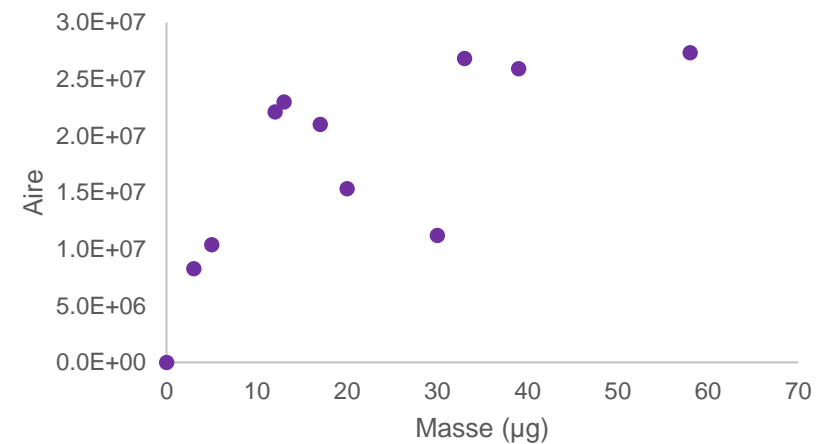
PP – 2,4 diméthylheptène m/z 70



PS - dimère styrène m/z 91



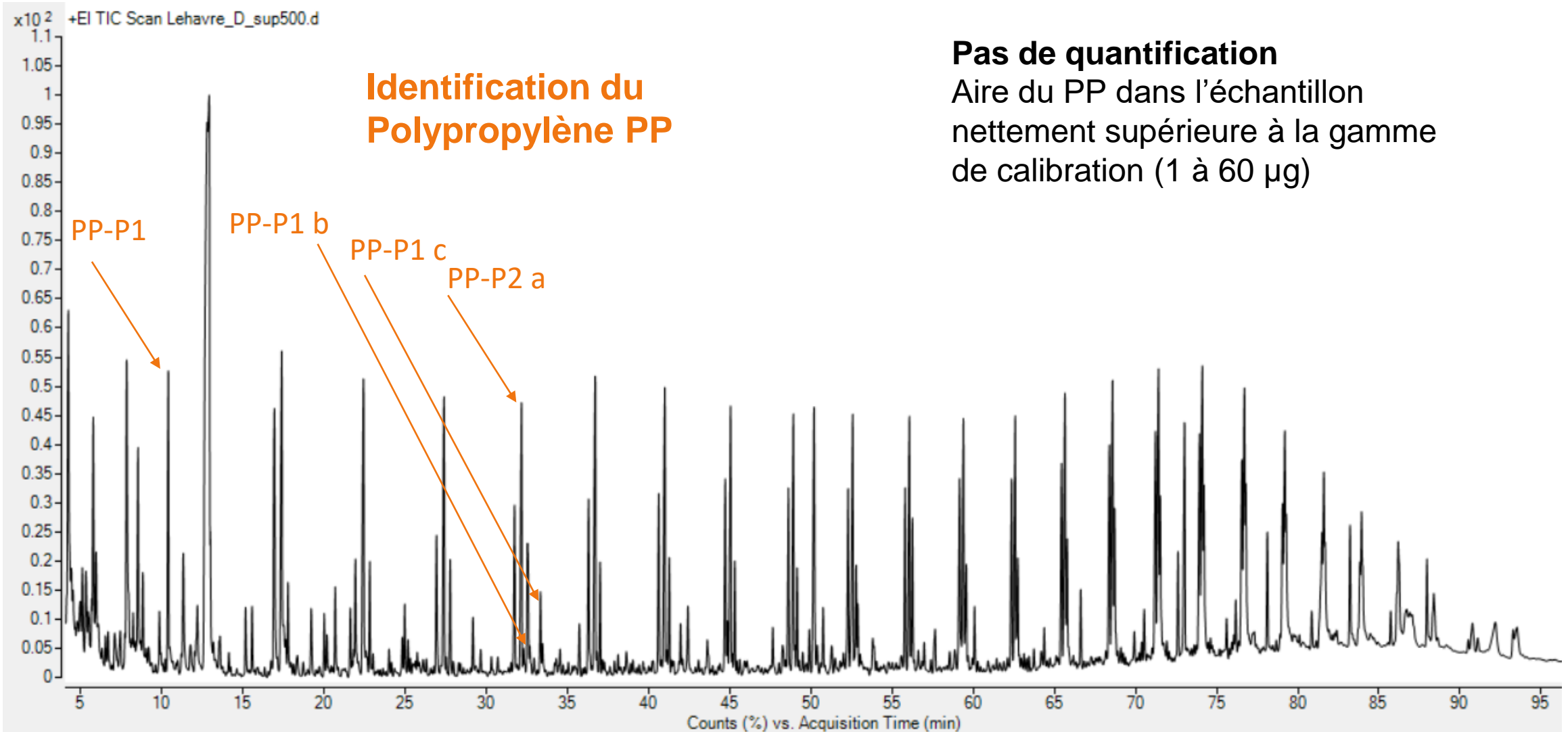
PET - Diméthyltéréphtalate
m/z 163



Échantillon sédiment

Fraction > 500 µm

8 polymères recherchés
PE, PP, PS, PVC, PET, PA 6, PMMA, PC

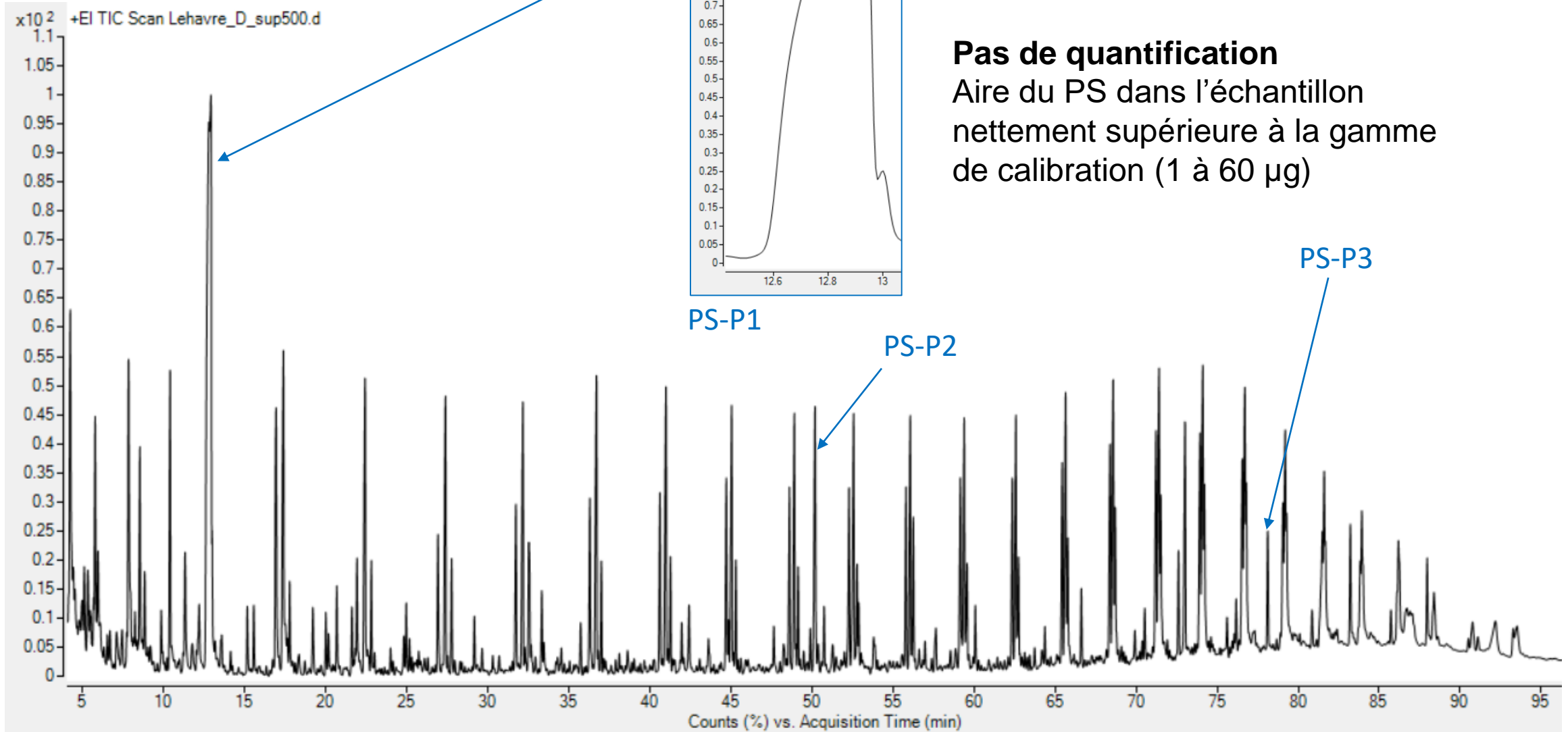


Pas de quantification

Aire du PP dans l'échantillon
nettement supérieure à la gamme
de calibration (1 à 60 µg)

Échantillon sédiment

Fraction > 500 μm



Identification du Polystyrène PS

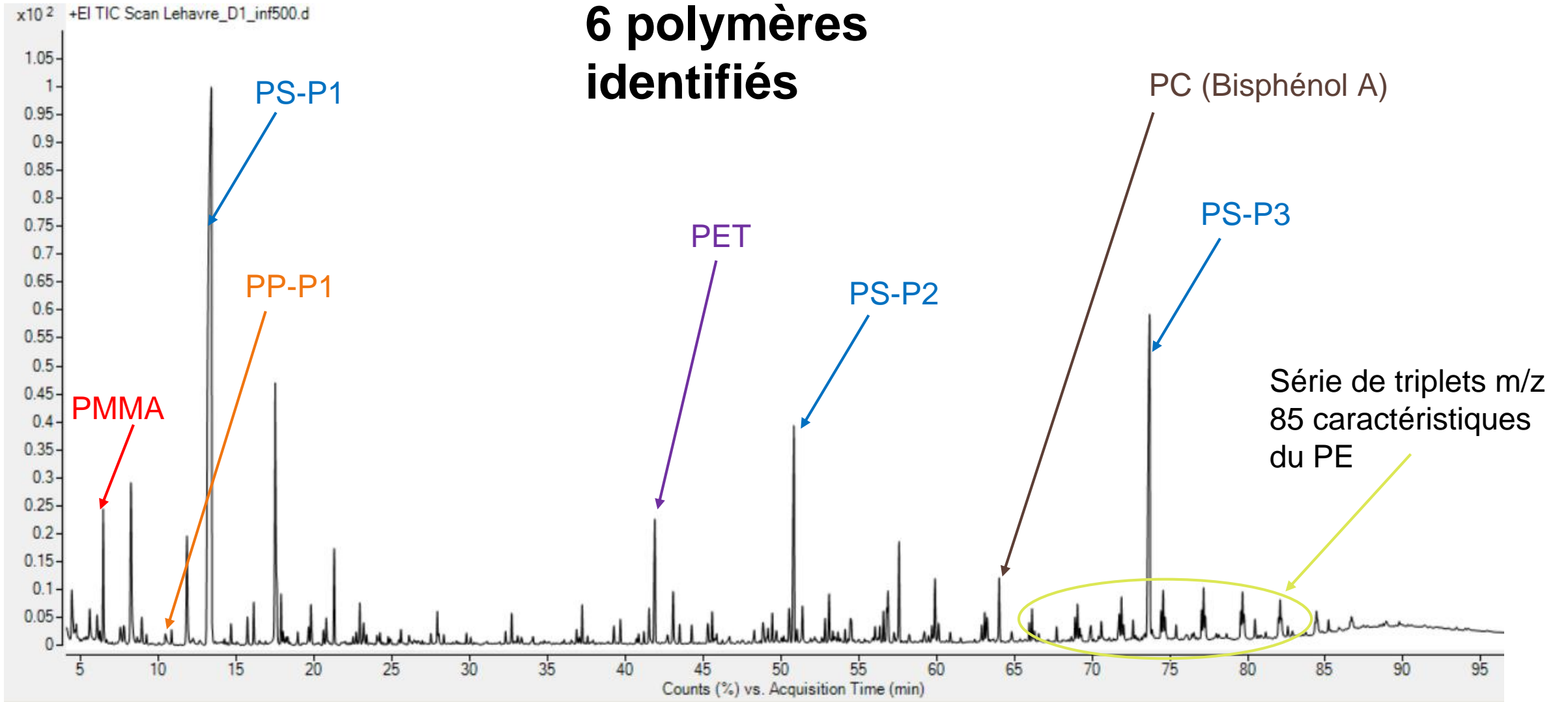
Pas de quantification
Aire du PS dans l'échantillon nettement supérieure à la gamme de calibration (1 à 60 μg)

Échantillon sédiment

Fraction < 500 µm

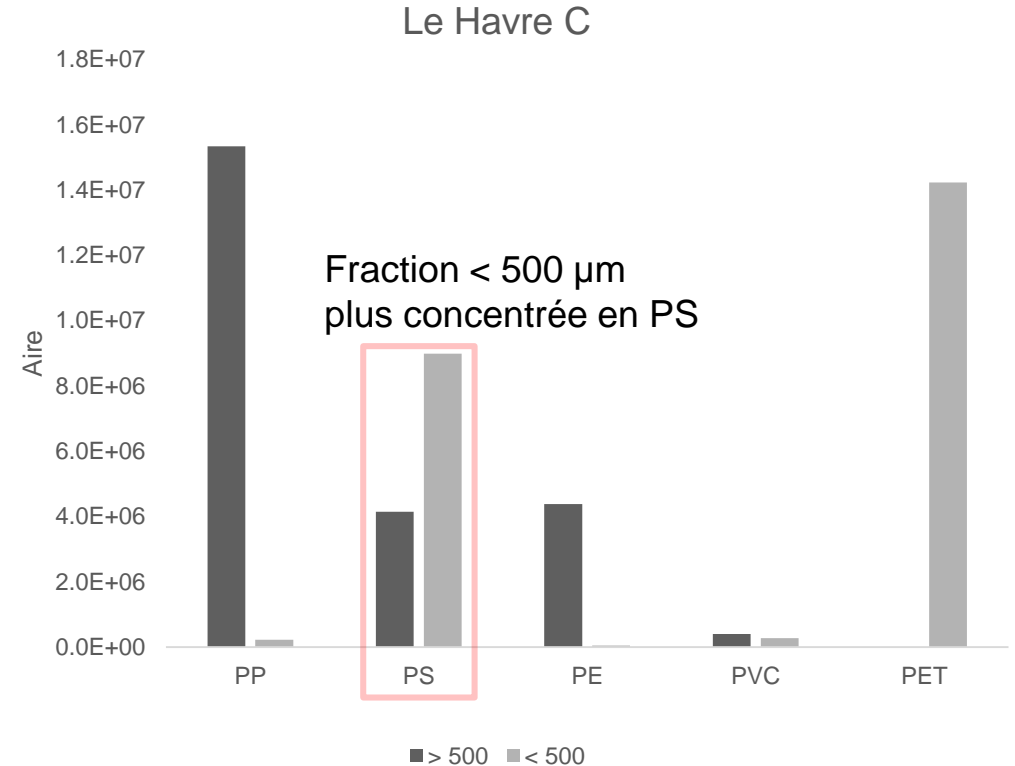
8 polymères recherchés

6 polymères identifiés



Conclusions

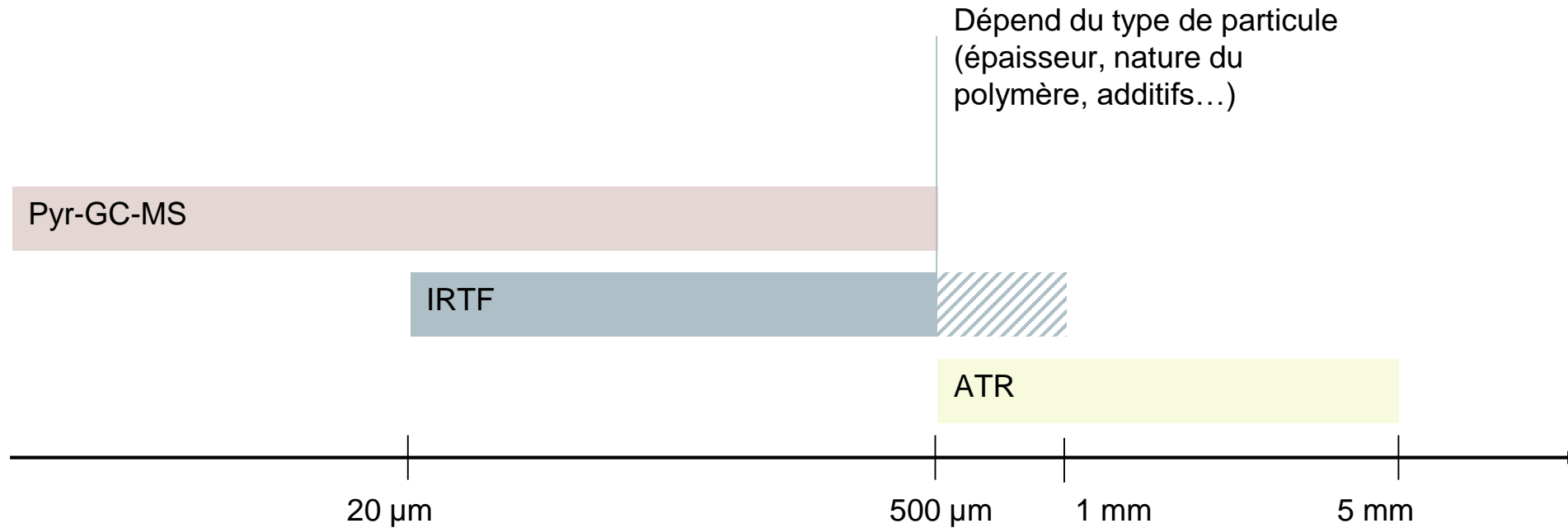
- Préparation gamme de calibration
Imprécision des pesées
- Analyse des échantillons
 - Saturation du système de Pyr-GC-MS
 - Diversité dans la fraction fine ++
 - Fraction > 500 μm pas toujours plus concentrée que fraction < 500 μm



Perspectives

- Analyse du sédiment brut
Prochaine manip : broyer échantillon de sédiment finement, traiter MO, analyser quelques mg en Pyr-GC-MS
- Calibration
→ Etalonnage par méthode des ajouts dosés
Tester l'homogénéité de l'échantillon
- « Automatisation » de la séparation densimétrique
→ Fabrication d'un dispositif pour la séparation densimétrique pour améliorer la récupération du surnageant
- Méthode de préparation des échantillon et analyse à adapter selon la taille des MP

Classe de taille et méthode d'analyse



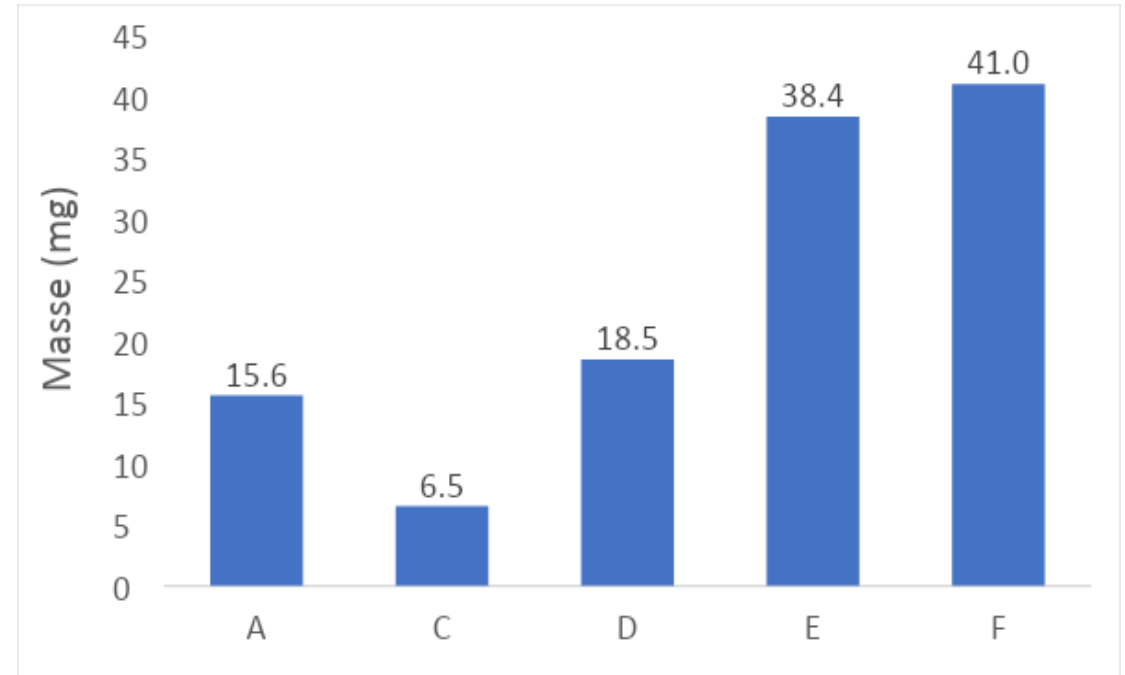
Echantillons de sédiment

5 échantillons de 100 g de sédiment

Séparations densimétriques
Traitements élimination MO

Masses de rétentat variables

- Hétérogénéité de la matrice
- Répétabilité



Masse de rétentats finaux

Nouveau dispositif de séparation densimétrique

- Demande OSU

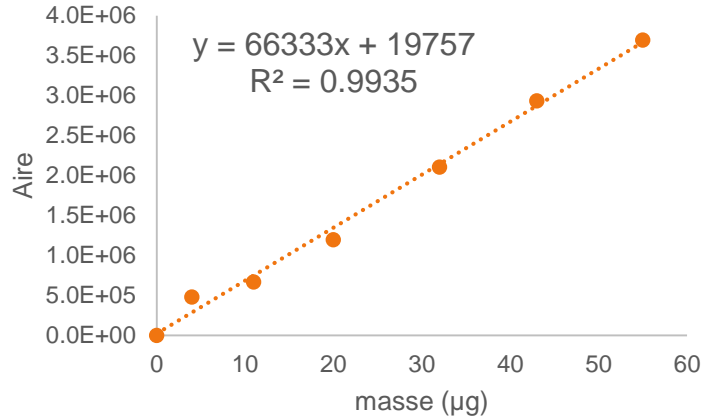


Calibration PP

Gamme pure

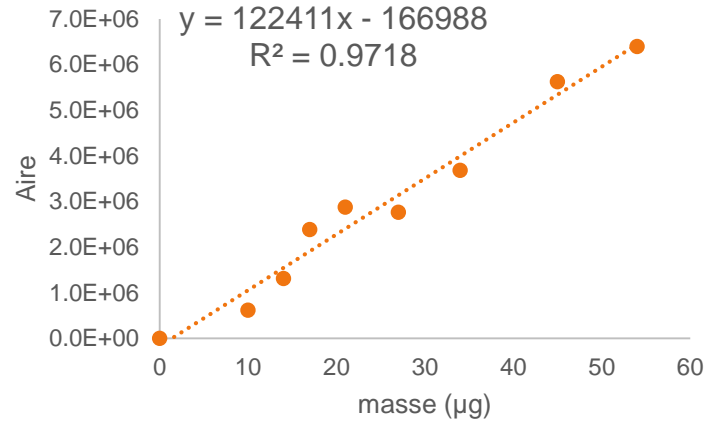
Sans TMAH

m/z 70



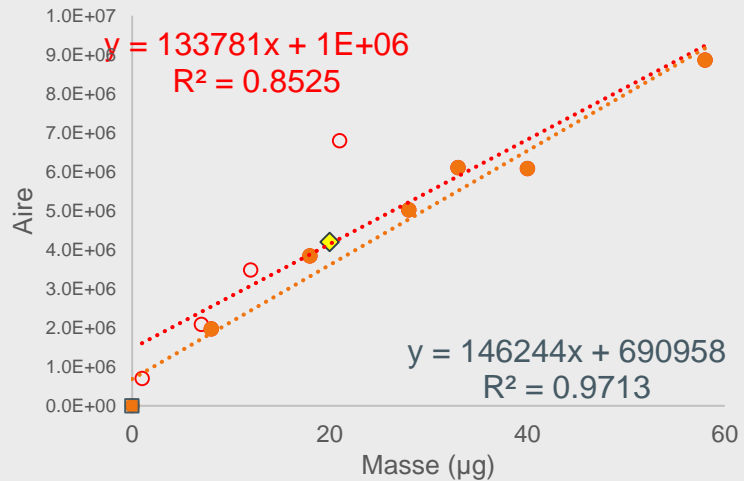
Avec TMAH

m/z 70



Gamme avec matrice

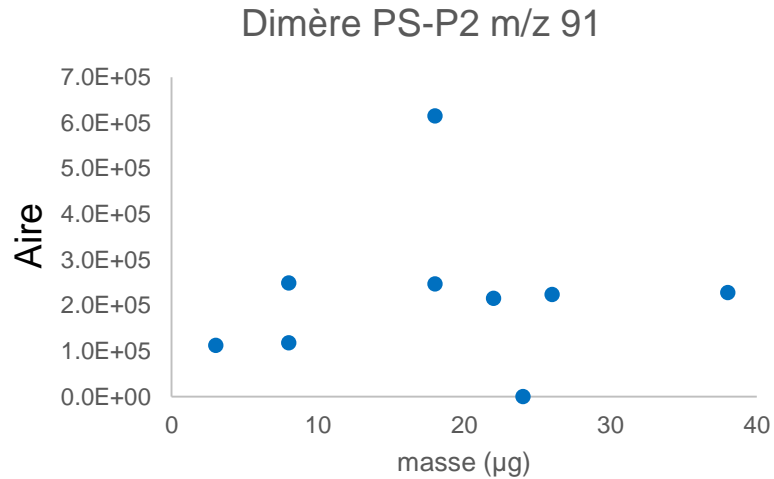
m/z [70]



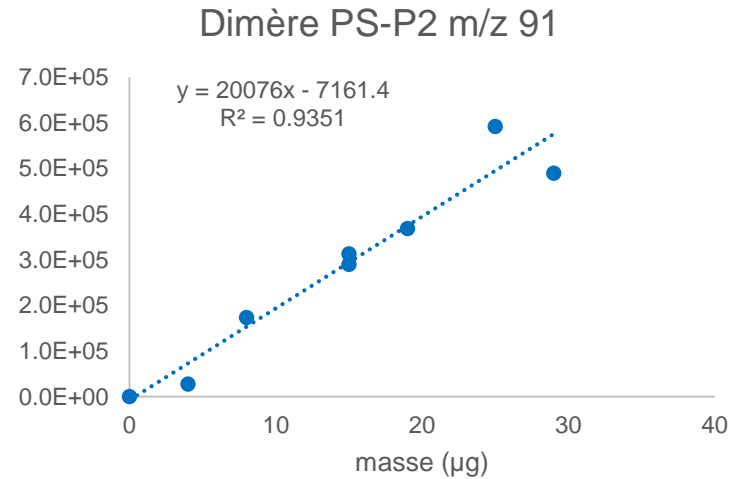
- Produits de pyrolyse spécifiques
 - ✓ pas d'interférences matricielles
- Produits de pyrolyse identiques avec et sans TMAH

Calibration PS

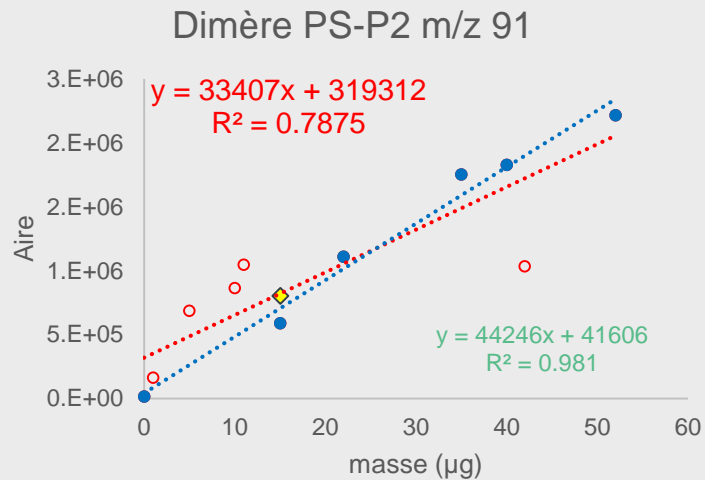
Gamme pure
Sans TMAH



Avec TMAH



Gamme avec
matrice



- Dimère de styrène identifié produit de pyrolyse le plus spécifique

Présente moins d'interférences matricielles

Meilleure corrélation

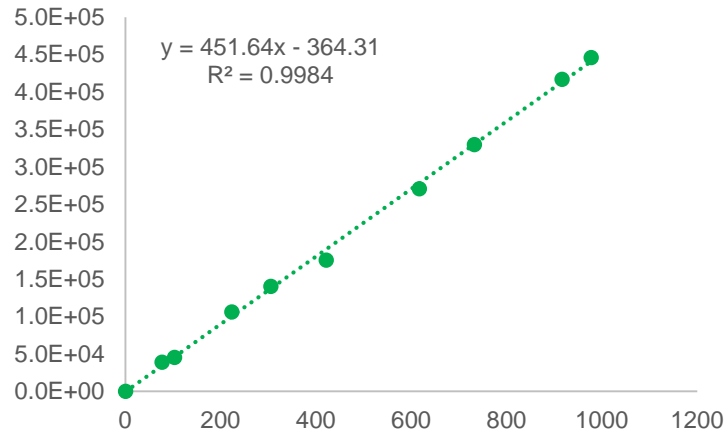
- Pas de corrélation pour la gamme sans TMAH

Calibration PVC

gamme pure

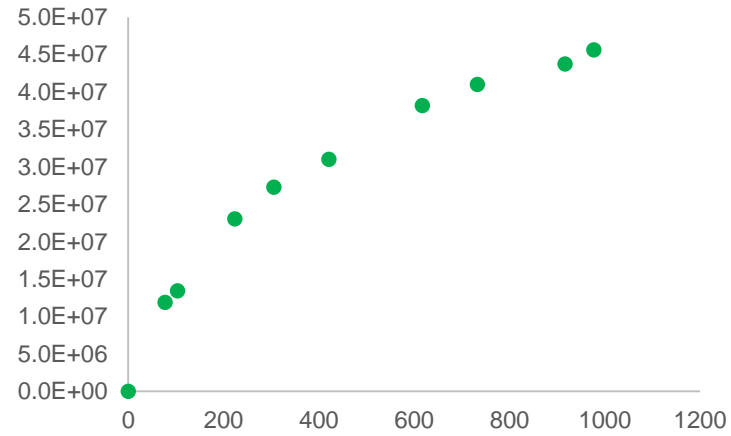
Chlorobenzène

m/z 112



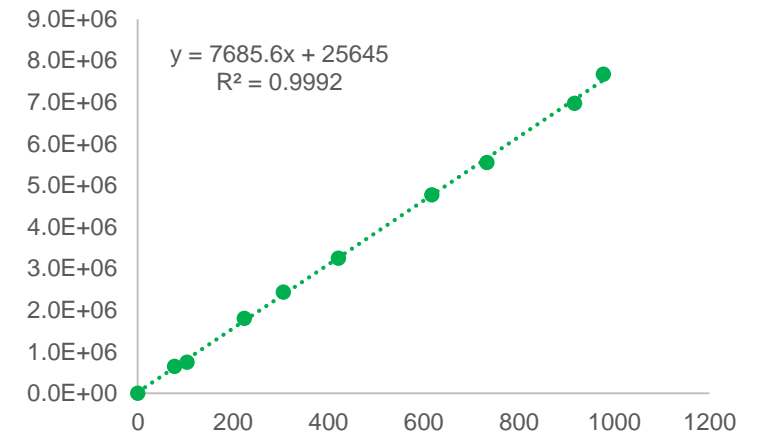
Benzène

m/z 78

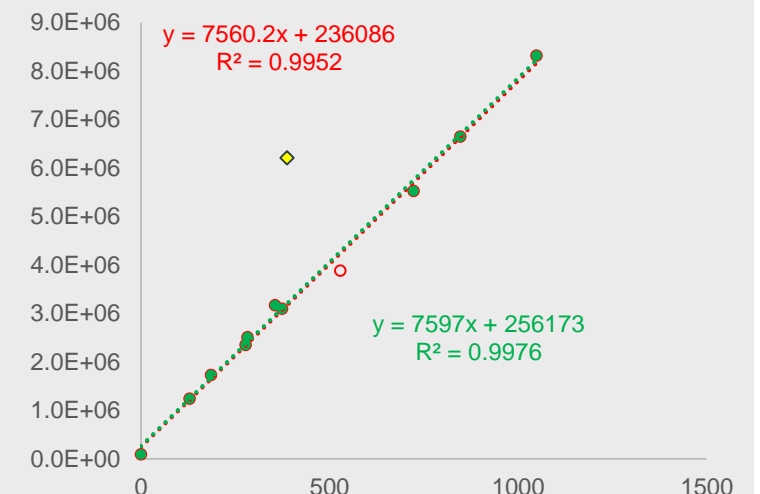
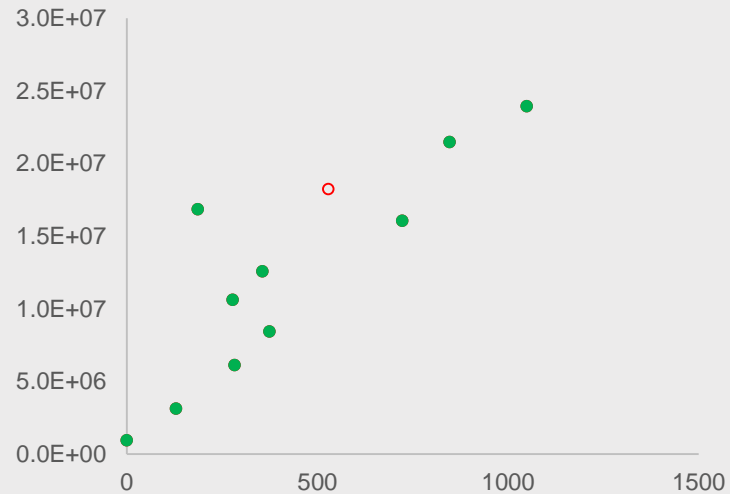
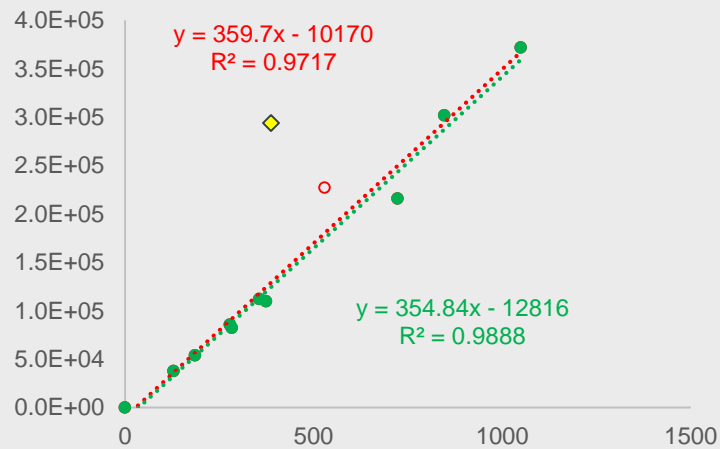


1-méthylnaphtalène

m/z 142



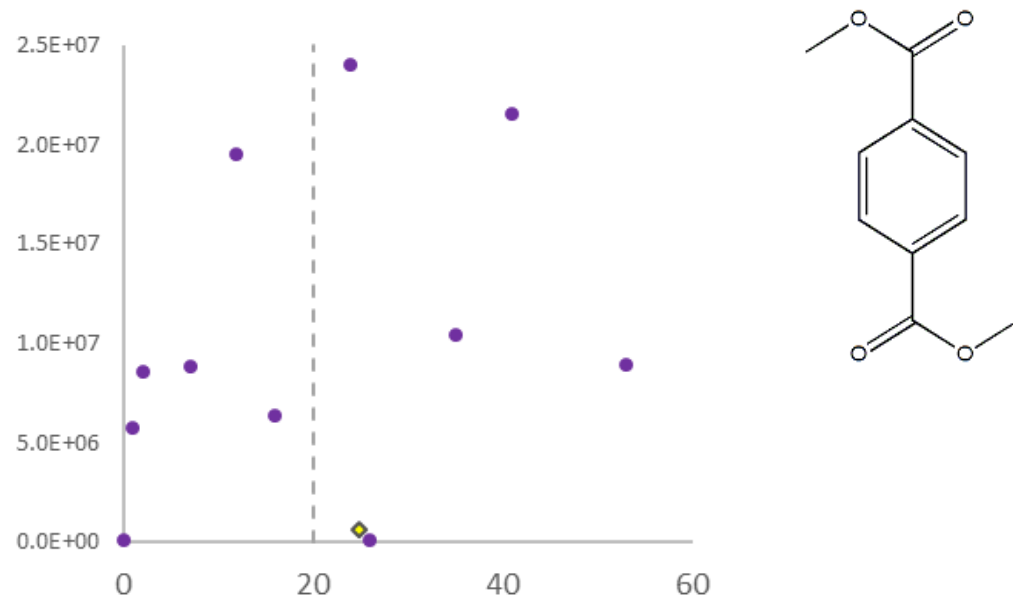
gamme 4 mg de matrice



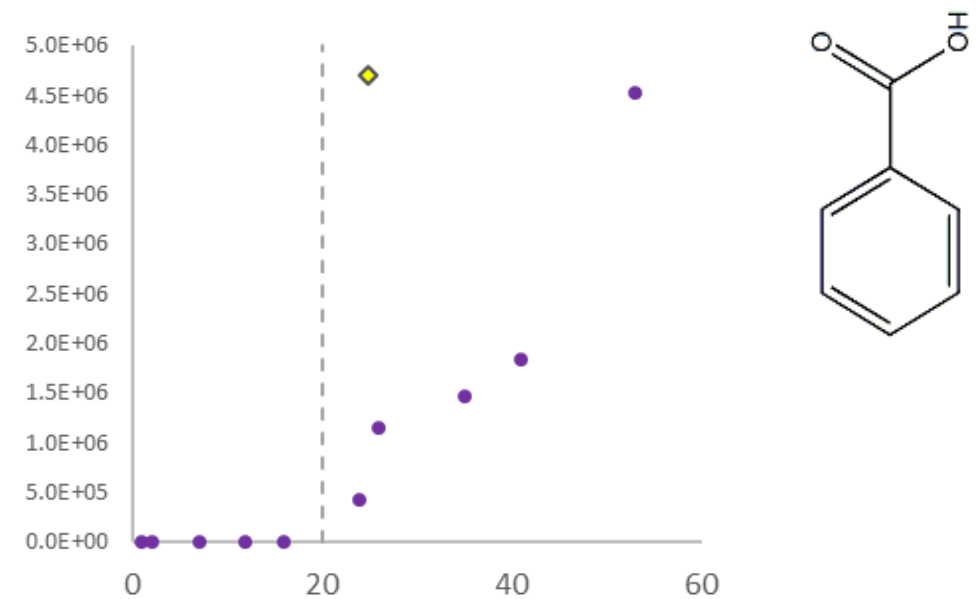
Masse (μg)

PET

- PET-T1 : diméthyle téréphtalate



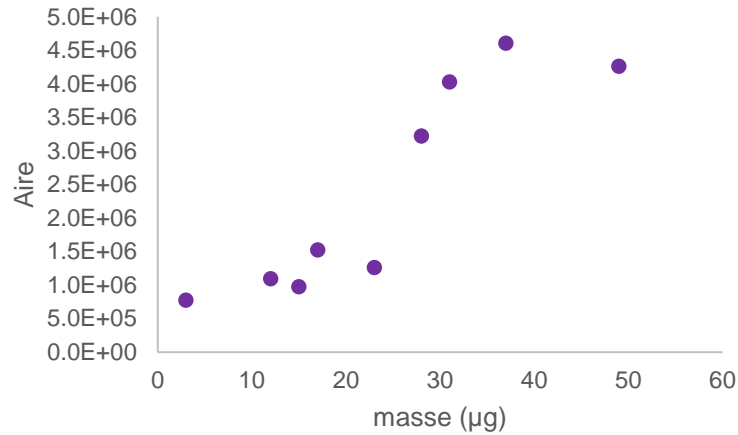
- PET-D1 : acide benzoïque



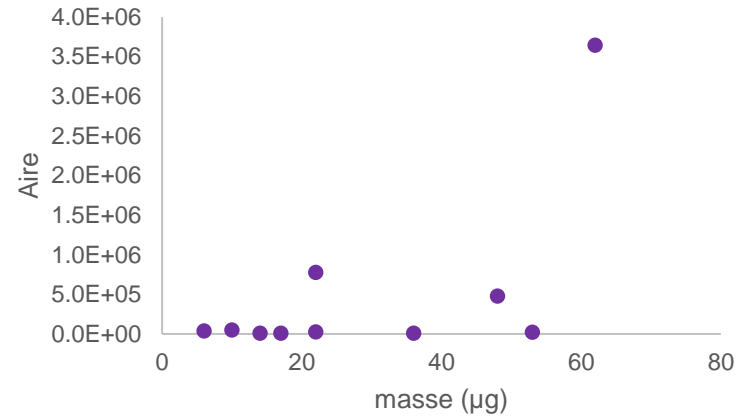
- Dérivatisation incomplète à partir de 20 μg
- Incertitudes sur les pesées

Calibration PET

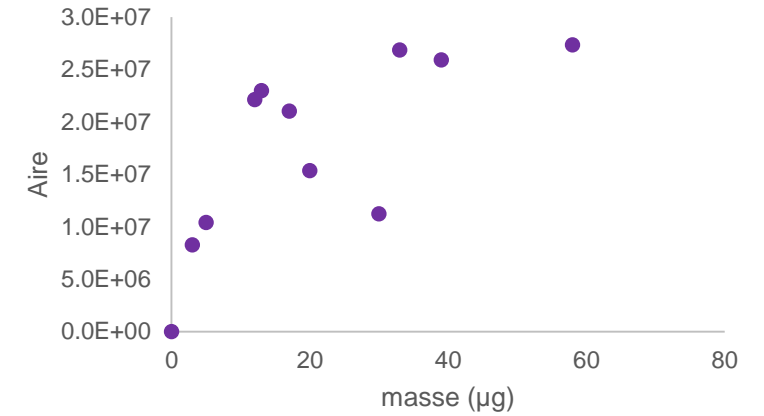
Sans TMAH Acide benzoïque
m/z 122



2-3 µl TMAH Diméthyltéréphtalate
m/z 163

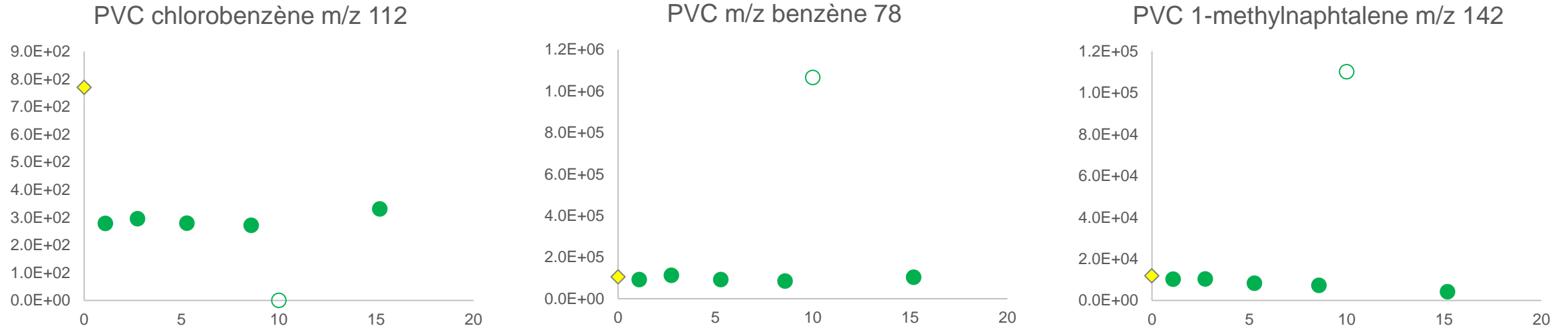


10 µl TMAH Diméthyltéréphtalate
m/z 163



- Pas de corrélation linéaire car dérivatisation incomplète
- Diméthyltéréphtalate présent dans la matrice (culot séparation densimétrique)

Effet de matrice en fonction de la quantité de matrice



1 à 15 mg de matrice + environ 500 µg PVC

- Atténuation importante du signal du chlorobenzène
- Interférences benzène et 1-méthylnaphtalène ++

- polymère + matrice
- 10 mg matrice
- ◆ polymère pur