Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 89 (1998)

Heft: 6

Artikel: Un procédé automatique de détermination de l'acétaldéhyde dans l'eau minérale en bouteilles PET par CPG et micro-extraction en phase solide dans l'espace de tête = Automatic analytical method for the determination of acetaldehyde in drinking water in PE...

Autor: Huynh, Công-Khanh / Vu-Duc, Trinh

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-983162

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 11.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Trav. chim. aliment. hyg. 89, 705–714 (1998)

Un procédé automatique de détermination de l'acétaldéhyde dans l'eau minérale en bouteilles PET par CPG et micro-extraction en phase solide dans l'espace de tête

Automatic Analytical Method for the Determination of Acetaldehyde in Drinking Water in PET Bottles by Head-space Solid Phase Micro-extraction

Key words: Acetaldehyde, Automatic head-space-SPME, Odor, Drinking water storage

Công-Khanh Huynh et *Trinh Vu-Duc*
Institut universitaire romand de santé au travail, Lausanne

Introduction

L'usage des bouteilles en polyéthylène téréphthalate (PET) pour le conditionnement des eaux minérales est de plus en plus répandu, pour des raisons écologiques (matériaux biodégradables, possibilité de recyclage) et commerciales (poids, coût de revient, incassabilité, résistance aux chocs, facilité de production, etc.). De par la composition du PET, une certaine quantité de composés organiques volatils peut migrer dans l'eau minérale pendant la conservation, en particulier l'acétaldéhyde. Ce composé est formé suite à la dégradation thermique lors de la production du PET. Exposé à l'air, il s'oxyde et se polymérise. Cette substance, avec un seuil olfactif et organoleptique très bas pour l'homme (0,1 ppb dans l'air ou 0,2 µg/m^3 et 20 ppb ou 20 µg/l dans l'eau) (1) absorbée isolément ou en association avec d'autres composés organiques, donne un goût de plastic désagréable chez les consommateurs d'eau minérale, goût encore plus accentué à cause de l'absence d'agents ou de produits masquants. Les producteurs connaissent bien le phénomène et plusieurs voies de recherche ont été explorées pour résoudre ce problème de goût: faire des bouteilles PET multicouches (jusqu'à 5 couches) avec d'autres polymères plus inertes comme le polyéthylène ou traiter l'intérieur de la bouteille pour la rendre moins perméable. Mais ces approches soulèvent un autre inconvénient qui va à l'encontre de la volonté écologique, car les bouteilles PET multicouches ne sont

* Conférence donnée le 4 septembre 1998 à Horw lors de la 110e Assemblée annuelle de la Société suisse de chimie alimentaire et environnementale.

plus recyclables. Indépendamment des considérations sensorielles, la toxicité de certains composés dans l'eau, notamment l'activité cancérogène, suscite aussi une préoccupation de santé publique (2).

Pour évaluer la teneur en composés organiques volatils dans l'eau, en particulier celle de l'acétaldéhyde, deux voies majeures sont utilisées jusqu'à présent: extraction dans un solvant organique et HPLC après transformation en dérivé 2,6-dinitrophénylhydrazone (3) ou concentration dans l'espace de tête («head space», HS) puis analyse par GC (4). Ces méthodes présentent quelques inconvénients: usage de grands volumes d'échantillon d'eau (500 ml pour la technique par HPLC) ou des volumes d'injection élevés (2,5 ml de volume de gaz pour la technique espace de tête), sans compter des manipulations fastidieuses.

La technique micro-extraction en phase solide («SPME») date de 1990 (5) et utilise une fine fibre de silice fondue imprégnée d'une mince couche de revêtement liquide ou solide (polymère organique liquide, phase stationnaire greffée chimiquement) pour extraire les composés organiques volatils directement de l'eau en vue de l'analyse instrumentale par GC ou GC/MS. L'enrichissement en composés organiques volatils peut se faire dans l'espace de tête des échantillons d'eau ou en immersion. Le principe repose sur le partage de l'analyte entre la phase greffée sur la fibre et la solution aqueuse. Un grand nombre de publications ont paru sur l'application de cette technique à de nombreuses catégories de composés organiques volatils dans toutes sortes de matrices.

La HS-SPME est très semblable à la SPME directe en ce sens que la préparation de l'échantillon se déroule sans solvant (à la différence de la SPE) puisque la fibre est introduite dans l'espace de tête au dessus de l'échantillon. L'analyte volatil est extrait et concentré dans la phase greffée et ensuite transféré à l'instrument pour la désorption et l'analyse. La HS-SPME raccourcit le temps d'extraction et permet l'application aux composés solides possédant une tension de vapeur relativement élevée (6).

Il n'y a pas eu à notre connaissance de publications sur l'utilisation de la HS-SPME appliquée à l'acétaldéhyde malgré le fait qu'une longue liste de composés organiques volatils aient été l'objet d'évaluation et de circuits inter-laboratoires (5, 7). Dans ce travail, le développement d'une technique d'analyse de l'acétaldéhyde est décrit avec pour objectifs de départ l'obtention d'une meilleure sensibilité de détection (1 µg/l), l'utilisation de faible volume d'échantillon (10 ml), un très faible degré de préparation, un temps d'analyse court et une robustesse suffisante pour des déterminations en automatique.

Méthodes

Matériels et réactifs

Les fibres SPME de types polydiméthylsiloxane (PDMS), épaisseur de film 100 µm, Carbowax/Divinylbenzène (CW/DVB) 65 µm et Carboxen/PDMS 75 µm

ainsi que les septa pour flacons SPME en silicone blanc avec face bleue (réf. 2-7539), proviennent de chez Supelco Switzerland (Buchs).

Chromatographe en phase gaseuse avec détecteur FID, Varian 3800 muni d'un injecteur pseudo «on-column» modèle 1079, travaillant en mode d'injection en tête de colonne). Le GC est équipé d'un système SPME et d'un passeur automatique d'échantillons (Varian 8200) modifié par un kit (SPME 3) permettant d'adapter le porte-fibre à la place de la seringue standard. Le mode espace de tête avec agitation est réalisé grâce à un moteur à axe décentré qui permet de faire vibrer la fibre dans les flacons d'échantillons afin d'accélérer l'équilibre d'absorption.

Pour les identifications préalables des produits, nous avons utilisé un deuxième système SPME-GC couplé au spectromètre de masse Varian ion trap GC/MS Saturn 2000. Pour les analyses de routine, l'ensemble est piloté par le logiciel Star V4.5 sous Windows.

L'acétaldéhyde p.a. >99,5% provient de chez Fluka AG, Buchs, et NaCl p.a. de chez Merck.

Blanc de l'eau

Pour éviter les problèmes de blanc, nous utilisons de l'eau désionisée filtrée sur cartouche de charbon actif Organex-Q 12" (Millipore) pour enlever les composés organiques et bidistillée au moyen du Büchi Fontavapor, modèle 285. Tous matériaux entrant en contact avec les solutions à analyser, à savoir les récipients en verre, septa, dispositif de dilution, sont soigneusement nettoyés au méthanol, rincés avec l'eau bidistillée et séchés à l'étuve. La dilution des solutions se fait de préférence par l'usage de seringues de précision en verre et acier inox. Eviter d'utiliser des embouts de pipette plastiques.

Préparation de solutions étalons

Les solutions étalons d'acétaldéhyde dans l'eau sont préparées par dilutions successives à partir de solution-mère à la concentration de 8 mg/ml (0,8 g dans 100 ml d'eau bi-distillée). A cause de la volatilité de l'acétaldéhyde (point d'ébullition: 20,8 °C), la solution pure d'acétaldéhyde et la seringue utilisée (type étanche «gas-tight») pour la préparation de la solution-mère doivent être préalablement refroidies à 0 °C avant les manipulations. La concentration exacte est déterminée par pesée. Les solutions étalons sont conservées au réfrigérateur à 4 °C dans des flacons en verre munis de fermeture à vis avec septum en silicone recouvert d'une membrane téflon. Les solutions étalons ainsi conservées peuvent servir pendant 2 à 3 mois sans perte significative. Les solutions très diluées, au niveau du ppb, sont fraîchement préparées avant utilisation.

Mode opératoire

Dix ml d'échantillons des solutions à analyser sont versés dans des flacons de 15 ml auxquels on ajoute 6 grammes de chlorure de sodium. Les flacons sont munis de septa spéciaux pour SPME et placés dans le carrousel du passeur automatique d'échantillons réglé en mode SPME. Au moyen du logiciel de commande, le temps d'exposition et d'absorption de la fibre en mode espace de tête avec agitation, est fixé à 25 min. La température est celle du local. A la fin de la période d'absorption, la fibre est introduite dans l'injecteur «on-column» du GC chauffé à 260 °C. La durée de désorption est de 5 min. Toutes ces opérations se passent en mode automatique.

La séparation chromatographique des composés volatils est faite sur une colonne capillaire non polaire de type DB-1 à film épais (30 m de long, 0,32 µm de diamètre interne, 3 µm de film de phase stationnaire) avec l'azote comme gaz porteur à 14 psi. La programmation de température est la suivante: 40 °C (1 min) – 20 °C/min – 280 °C (5 min).

Avant usage, la fibre SPME est conditionnée à 280 °C pendant une heure dans l'injecteur même du GC, en utilisant une séquence automatique qui enchaîne ensuite sur la séquence d'analyse. Après désorption thermique de la fibre dans l'injecteur, celle-ci est dirigée vers l'échantillon suivant par la commande «go ahead» qui ordonne de commencer l'absorption de cet échantillon pendant le déroulement du chromatogramme de l'échantillon précédent. Ceci permet de d'éviter les temps morts et d'augmenter la productivité.

Résultats et discussion

Choix du type de fibre SPME

Plusieurs types de fibres SPME sont disponibles dans le commerce pour des usages variés en fonction des composés ou des groupes fonctionnels à étudier. Dans le but d'optimiser la sensibilité de la technique spécialement pour l'acétaldéhyde, nous avons cherché la fibre qui donne le meilleur pouvoir de captation. Nous avons préféré travailler en mode «head-space SPME» plutôt qu'en mode immersion pour réduire les effets de matrice, diminuer les temps d'absorption et d'analyses entre autres. La figure 1 montre les performances respectives des trois fibres mentionnées en fonction du temps d'exposition à la concentration de 200 mg d'acétaldéhyde par litre. Nous constatons que la fibre Carboxen™-PDMS de 2 cm longueur se distingue des deux autres par sa plus grande capacité de captation, environ 25 fois supérieure. En début de courbe, nous avons observé aussi une augmentation proportionnelle de la surface du pic d'acétaldéhyde en fonction de la durée de l'exposition et une tendance vers un plateau. Ce qui nous permet d'adopter une durée d'absorption standardisée de 25 minutes.

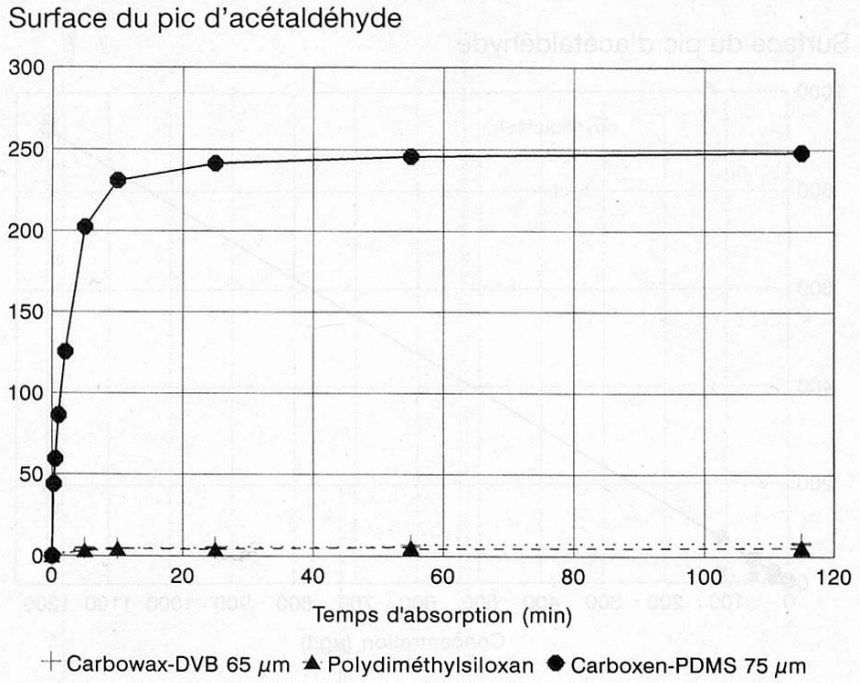

Fig. 1. Comparaison de l'efficacité d'absorption de l'acétaldéhyde sur 3 types de fibres. Carbowax-DVB 65 µm, Polydiméthylsiloxane et Carboxen-PDMS 75 µm. La concentration d'acétaldéhyde dans l'eau est de 200 µg/l. Mode d'absorption: espace de tête avec agitation de la fibre

Influence de la teneur en sel de l'eau

Un autre paramètre qui influence la sensibilité générale de la méthode est la teneur en sel de sodium que l'on ajoute aux échantillons d'eau pour favoriser la migration des produits organiques volatils vers l'espace de tête et pour éviter les effets de matrices comme le montre la figure 2. En effet, la sensibilité est augmentée de 4 à 5 fois lorsque 6 g de NaCl sont ajoutés en solution saturante aux 10 ml d'eau à analyser. L'effet «salting out» sur le rendement d'extraction est connu pour de nombreuses substances solubles dans l'eau. On remarque aussi la grande capacité de captation de la fibre vis-à-vis de l'acétaldéhyde qui s'étend sur un très large domaine de concentration.

Blanc de l'eau

L'obtention d'un blanc absolu de l'eau aux limites de sensibilité extrêmes est très difficile et nous nous sommes limités à la partie du chromatogramme concernant l'acétaldéhyde. Sur la figure 3, nous avons montré le profil chromatographique du blanc i.e. celui de la fibre non chargée et de l'eau bidistillée. Outre la qualité de l'eau bidistillée, il démontre que la température et les conditions de désorption adoptées sont suffisantes pour nettoyer la fibre des impuretés organiques entre deux analyses. Le pic d'acétaldéhyde à 1 µg/l est dégagé du bruit de la ligne de base. Le chromatogramme de l'acétaldéhyde dopé à 50 µg/l dans l'eau fait apparaître des

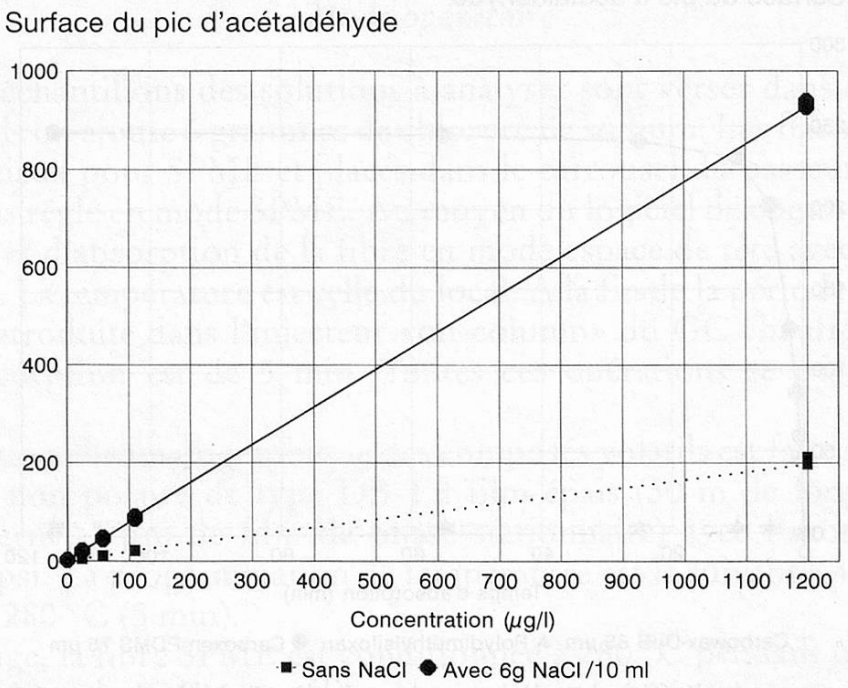

Fig. 2. Effet du NaCl en solution saturante sur l'équilibre liquide-vapeur et sur la sensibilité de la fibre Carboxen-PDMS 75 µm

impuretés à l'arrière du tracé que nous assignons aux impuretés dans la substance de départ. Nous observons que la limite de détection de l'acétaldéhyde par la technique utilisée est plus basse que 1 µg/l par HS-SPME-GC/FID. Théoriquement, il est possible de l'abaisser encore en réduisant le volume de l'espace de tête et en augmentant la température de l'eau pour favoriser le transfert dans la phase vapeur. En général, la limitation se trouve plutôt dans l'obtention de solution de blanc exempte d'acétaldéhyde bien plus que dans la sensibilité de détection du système SPME-GC/FID lui-même. En effet, en plus de leur volatilité, ces substances sont très solubles dans l'eau donc difficiles à débarrasser à cause des équilibres en jeu.

Par spectrométrie de masse avec la trappe à ions, nous avons identifié l'acétaldéhyde par son spectre de masse complet et mis en évidence l'unicité du pic de l'acétaldéhyde dans les conditions d'analyse et pouvons préconiser la détermination par détection à ionisation de flamme.

Performances de la technique HS-SPME pour l'acétaldéhyde. Droite de calibration

La figure 4 montre une courbe de calibration de la méthode en fonction de la concentration de l'acétaldéhyde dans l'eau. La linéarité sur dix niveaux de concentrations est très bonne, allant de 1 à 1200 µg/l (non dessiné sur la figure) avec un coefficient de détermination de 0,9999 ($n = 29$). La répétabilité et la reproductibilité sont aussi très bonnes car chaque concentration est reproduite en triplicate et à des jours différents.

Des essais d'injection répétitifs à long terme sur plus de 24 heures ont aussi été réalisés dans le cadre de cette étude et montrent une très grande stabilité du système.

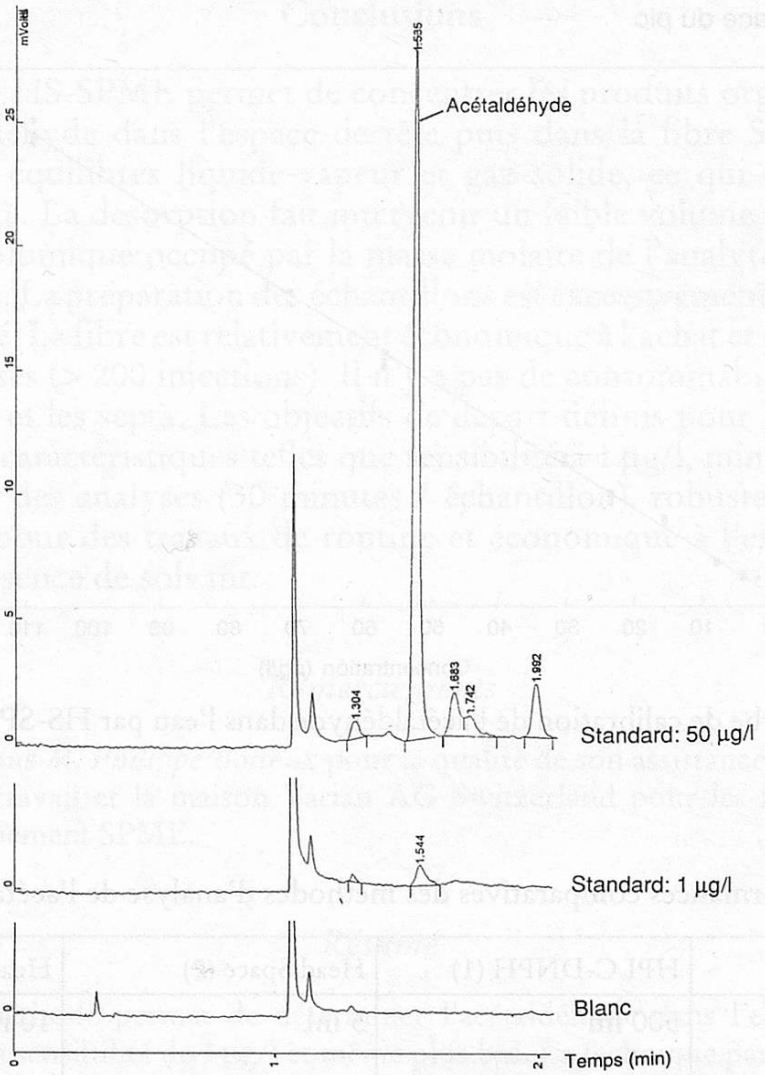

Fig. 3. Profils chromatographiques GC-FID du blanc de l'eau et de la fibre, et des solutions de 1 et 50 µg/l d'acétaldéhyde dans l'eau. La fibre Carboxen-PDMS 75 µm est conditionnée à 280 °C pendant 1 heure avant usage. Colonne GC: DB-1 30 m x 0,32 mm de diamètre interne, épaisseur du film 3 µm, pression N_2 à 14 psi, programmation de température: 40 °C (1 min) –20 °C/min –280 °C (5 min). Injecteur SPI en mode «on-column» à 260 °C, durée de désorption: 5 min

L'erreur absolue sur 24 heures est inférieure à 13% sur la surface des pics d'acétaldéhyde calculée en mode étalon externe. Il est préférable de réaliser l'absorption en espace de tête à une température thermostatisée, bien que dans notre cas, les conditions de travail à température ambiante n'influencent que faiblement la dispersion des résultats.

Le tableau 1 résume les performances comparatives des techniques d'analyse de l'acétaldéhyde dans l'eau. Le domaine de concentration de l'acétaldéhyde entre 1–5 µg/l est assez faible mais est quantifiable par la méthode SPME. Au seuil de détection de 1 µg/l, la méthode étudiée permet de détecter l'acétaldéhyde même dans l'eau minérale conservée dans des bouteilles en verre. En comparaison avec l'extraction en phase solide traditionnelle, on voit que la rapidité, la portabilité, la précision, la limite de détection et le faible coût de la SPME ont été améliorés.

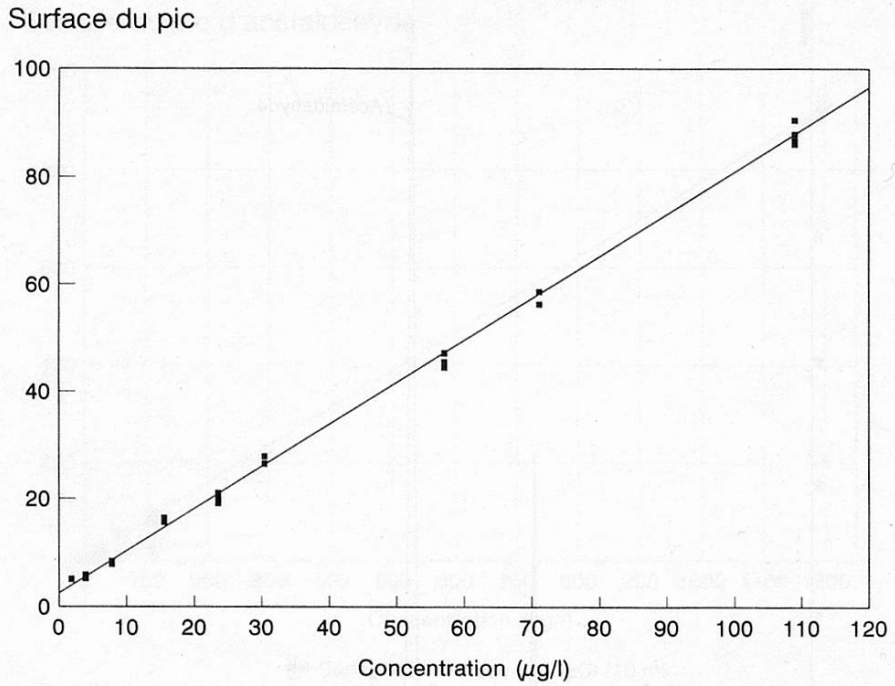

Fig. 4. Courbe de calibration de l'acétaldéhyde dans l'eau par HS-SPME-GC/FID

Tableau 1. Performances comparatives des méthodes d'analyse de l'acétaldéhyde

Paramètres	HPLC-DNPH (1)	Head Space (2)	Head Space SPME
Volume d'échantillon	500 ml	5 ml	10 ml
Volume d'injection	2–5 µl solution dans l'acétonitrile	2,5 ml de gaz	quelques µl de l'analyte
Limite de détection	0,3 µg/l (S/B = 3)	1 µg/l (S/B>10)	1 µg/l (S/B>10)
Domaine de linéarité ou de travail	1–120 µg/l	1–100 µg/l	1–1200 µg/l
Temps d'enrichissement	100 minutes (5 ml/min)	10 minutes à 75 °C avec agitation	25 minutes à température ambiante
Temps d'analyse	2 heures (extraction + élution)	1 heure	0,5 heure
Facilité de mise en œuvre	difficile	moyenne	facile
Automatisation	difficile	moyenne	facile
Coût par analyse	élevé	faible	faible

* S/B: rapport signal/bruit

Conclusions

La technique HS-SPME permet de concentrer les produits organiques volatils comme l'acétaldéhyde dans l'espace de tête puis dans la fibre SPME en faisant intervenir deux équilibres liquide-vapeur et gaz-solide, ce qui donne une plus grande sensibilité. La désorption fait intervenir un faible volume, celui de la fibre et de l'espace volumique occupé par la masse molaire de l'analyte réduisant ainsi l'effet de matrice. La préparation des échantillons est excessivement réduite et d'une grande simplicité. La fibre est relativement économique à l'achat et permet un grand nombre d'analyses (> 200 injections). Il n'y a pas de consommables autres que les flacons en verre et les septa. Les objectifs de départ définis pour la méthode sont atteints avec les caractéristiques telles que sensibilité à 1 µg/l, minimum de préparations, rapidité des analyses (30 minutes / échantillon), robustesse du procédé, automatisation pour des travaux de routine et économique à l'emploi. Un autre avantage est l'absence de solvant.

Remerciements

Nous remercions *M. Philippe Boiteux* pour la qualité de son assistance technique dans la réalisation de ce travail et la maison Varian AG Switzerland pour les facilités accordées concernant l'équipement SPME.

Résumé

La présente méthode permet de déterminer l'acétaldéhyde dans l'eau de boisson en bouteilles PET à la sensibilité de 1 µg/l et même plus bas. La technique par micro-extraction en phase solide dans l'espace de tête (HS-SPME) consiste en un prélèvement et enrichissement de l'acétaldéhyde dans l'espace de tête d'un échantillon d'eau de 10 ml au moyen d'une fibre de quartz de 2 cm, imprégnée d'un polymère chimiquement greffée (Carboxen™-PDMS). La fibre est désorbée directement dans l'injecteur «on-column» du GC chauffé à 280 °C et la quantification est faite après séparation sur colonne capillaire et détection par ionisation de flamme. La méthode réunit les performances de simplicité (pas de préparation), de sensibilité, de rapidité (30 min par analyse au total). Elle est suffisamment robuste pour une pratique entièrement automatique en routine intensive avec une productivité accrue à un coût modeste.

Zusammenfassung

Wir stellen eine neue Analysenmethode zur Bestimmung von Acetaldehyd in PET-Trinkwasserflaschen mittels Head-Space – Solid Phase Micro Extraction (HS-SPME) vor. Die Probenahme und Anreicherung wird mit Hilfe einer chemisch behandelten, 2 cm langen Quarzfaser (Carboxen™-PDMS) durchgeführt. Nach der Probenahme wird das Acetaldehyd von der Quarzfaser bei 280 °C im «on column»-Injektor thermisch desorbiert, mit einer Kapillarsäule getrennt und mit dem Flammenionisationsdetektor quantifiziert. Diese Methode ist einfach und leistungsfähig. Sie weist eine Empfindlichkeit von < 1 µg/l auf und eine kurze Analysendauer (30 min pro Analyse). Sie ist deshalb sehr geeignet für die Automati-

sierung und Routineanalysen. Dies ergibt deshalb eine hohe Produktivität mit niedrigen Kosten.

Summary

An analytical method for the determination of acetaldehyde in drinking water by head-space solid phase micro-extraction (HS-SPME) was developped. The sampling and enrichment of the analyte were carried out on a 2 cm-chemically bonded quartz fiber (Carboxen™-PDMS) in the head-space of water vial. The loaded fiber was thermally desorbed directly in the on-column injection port of the gas chromatograph. Quantification was performed after separation on a capillary column and flame ionization detection. The method is simple (no sample preparation), sensitive at the level of 1 µg/l and below, rapid (30 min total run time) and fully automated for routine analyses with high productivity and low cost.

Bibliographie

1. *Nijssen, B., Kamperman, T.* and *Jetten, J.:* Acetaldehyde in mineral water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: odor threshold and quantification. Packaging Technol. and Sci. **9**, 175–185 (1996).
2. IARC Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Allyl compounds, aldehydes, epoxides and peroxides. Vol. 36, p. 101. WHO International Agency for Research on Cancer, Lyon 1985.
3. *Takami, K., Kuwata, K., Sugimae, A.* and *Nakamoto, M.:* Trace determination of acetaldehydes in water by high-performance liquid chromatography. Anal. Chem. **57**, 243–245 (1985).
4. *Nilsson, T., Pelusio, F., Montanarella, L., Larsen, B., Facchetti, S.* and *Øgaard-Madsen, J.:* An evaluation of solid-phase microextraction for analysis of volatile organic compounds in drinking water. J. High Resolut. Chromatogr. **18**, 617–624 (1995).
5. *Arthur, C.L.* and *Pawliszyn, J.:* Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers. Anal. Chem. **62**, 2145–2148 (1990).
6. *Zhang, Z.* and *Pawliszyn, J.:* Head space solid phase microextraction. Anal. Chem. **65**, 1843–1852 (1993).
7. *Nilsson, T., Ferrari, R.* and *Facchetti, S.:* Inter-laboratory studies for the validation of solid-phase microextraction for the quantitative analysis of volatile organic compounds in aqueous samples. Anal. Chim. Acta **356**, 113–123 (1997).

Dr Công Khanh Huynh
Dr Trinh Vu-Duc
Institut universitaire romand de santé au travail
19 Rue du Bugnon
CH-1005 Lausanne