

**elf atochem**

**ATO**

Elf Atochem North America, Inc.  
2000 Market Street  
Philadelphia, PA 19103-3222  
Tel.: 215.419.7000

PDCN: 8890 0000 0164  
**8ENQ-0497-944**

APR 22 1997 PM 3:35

April 18, 1997

**UPS NEXT DAY DELIVERY**

**Contains No CBI**

Document Control Office (7407)  
Office of Pollution Prevention and Toxics  
Environmental Protection Agency  
401 M St., S.W.  
Washington, D.C. 20460

**8ENQ-90-994**

Subject: TSCA Section 8(e) Submission

Dear Sir/Madam:

Elf Atochem North America, Inc. (Elf Atochem) is submitting the attached final report of an acute toxicity study in *Daphnia magna* as additional information relative to a submission made to the Environmental Protection Agency (EPA) pursuant to Toxic Substances Control Act (TSCA) Section 8(e) on October 31, 1990. This study does not involve effects in humans.

RECEIVED

The enclosed study recently came into our possession via our parent company in France and provides information on tertiary-dodecyl mercaptan, CAS number 25103-58-6. Nothing in this letter or the enclosed study report is considered confidential business information of Elf Atochem.

In this study, the 48-hour EC<sub>50</sub> to *Daphnia magna* was calculated to be 0.16 mg/l with a 95% confidence interval ranging from 0.14 to 0.19 mg/l. These results will be incorporated into the Elf Atochem Material Safety Data Sheet for the material.

Further questions regarding this submission may be directed to me at (215) 419-5890.

Sincerely,

*Debra Randall*

Debra Randall, DABT  
Product Safety Manager



000811704L

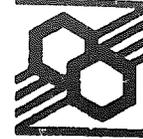
# Elf Atochem S.A.

DCRD

Centre d'Application de Levallois

Service Analyse Environnement

cofrac



ESSAIS

Laboratoire accrédité sous le n°1-0210

Reconnaissance de conformité aux SPL de l'OCDE par le CIPIC en date du 8/3/83, renouvelée le 22/07/88

Levallois, le 14/01/97

Référence : 96/SAEk/0044/DC

Séquentiel : 031885

Etude numéro : 2647/96/A

## RAPPORT D'ETUDE

TITRE :

T-DODECYL MERCAPTAN

25103-58-6

TOXICITÉ AIGUË VIS-À-VIS DES DAPHNIES

AUTEUR(S) : H. THIÉBAUD ; Coll. D. CHEDAILLE

### RESUME DOCUMENTAIRE :

Détermination de la toxicité aiguë (inhibition de la mobilité) de *Daphnia magna* par le T-DODECYL MERCAPTAN sur 24 et 48 heures, en suivant le mode opératoire décrit dans la méthode C2 de l'annexe à la Directive 92/69/CEE de la Commission des Communautés Européennes et la ligne directrice de l'OCDE n°202, partie I. Cette étude est réalisée conformément aux principes de Bonnes Pratiques de Laboratoire de l'OCDE.

### MOTS CLES :

T-DODECYL MERCAPTAN, Toxicité aiguë daphnies, 92/69/CEE, C.2

DESTINATAIRES : M. VERDIER (DCFS) THJO  
DOC FICHER TECH

Copies : Chef de Service, Auditeur Qualité, Responsable des Archives,  
Secrétariat,  
Service Écotoxicité et Sécurité des Produits (DSEP)

L'accréditation par la Section Essais du COFRAC atteste uniquement de la compétence technique des laboratoires pour les essais ou analyses couverts par l'accréditation

Ce rapport comprend 19 pages et 16 feuillets non paginés.

Ce document est notre propriété. Il ne peut être ni copié, ni communiqué à des tiers sans autorisation expresse d'Elf Atochem. La reproduction de ce rapport d'étude n'est autorisée que sous forme de fac-similé photographique intégral.

RC22647 DOC page 1/19

DCFS THJO

## RESUME TECHNIQUE

La détermination de la toxicité aiguë (inhibition de la mobilité) de *Daphnia magna* par le T-DODECYL MERCAPTAN, sur 24 et 48 heures a été réalisée en suivant le mode opératoire décrit dans la méthode C2 de l'annexe à la Directive 92/69/CEE de la Commission des Communautés Européennes.

La méthode consiste à exposer les daphnies à une gamme de concentrations de la substance étudiée. L'effet toxique observé est l'immobilisation au bout de 24 et 48 heures. A partir de la relation dose/effet, on déduit une concentration médiane effective  $CE_{50}$ , exprimée en  $CE_{50}$  - 24 h et  $CE_{50}$  - 48 h.

Dans les conditions de l'essai, le critère de validité - commun aux essais de toxicité vis-à-vis des algues, daphnies et poissons et décrit dans l'annexe à la Directive 92/69/CEE - mentionnant que la concentration en substance doit être maintenue dans la limite de 80 % de la concentration initiale pendant toute la durée de l'essai n'a pu être respecté.

La  $CE_{50}$  est communiquée à titre indicatif. Elle est obtenue en utilisant les concentrations initiales calculées en établissant la loi de proportionnalité entre le facteur de dilution et la concentration mesurée de la solution mère.

Dans les conditions de l'étude, le T-DODECYL MERCAPTAN présente une  $CE_{50}$  - 48 h de 0,16 mg/l avec un intervalle de confiance à 95 % de 0,14 à 0,19 mg/l. À 24 h, la plus forte concentration testée de 0,560 mg/l, ne présente pas d'effet significatif sur la mobilité des daphnies.

Un des critères de validité n'ayant pu être respecté, les résultats sont à interpréter avec prudence.

## TECHNICAL SUMMARY

The acute toxicity (inhibition of mobility) of T-DODECYL MERCAPTAN for *Daphnia magna* was assessed according to the method C2 of the European Directive 92/69/CEE. The study was carried out in compliance with the Principles of OECD Good Laboratory Practices.

*Daphnia* were exposed in a static test to a concentration range of 0,04 to 0,56 mg/l, forming a geometric progression with a factor of 1,4 (from 0,04 to 0,56 mg/l) and initial saturated concentration. The test was performed with 5 *daphnia* per vessel. Since T-DODECYL MERCAPTAN is supposed volatile, the test was performed using closed flasks as test glassware. In order to avoid volatilisation of T-DODECYL MERCAPTAN flasks were entirely filled with test solutions and closed with butyl rubber caps covered with PTFE.

For each exposure concentration, the percentage of immobilisation at 24 hours and 48 hours was recorded. The test concentrations of T-DODECYL MERCAPTAN were measured by High Pressure Liquid Chromatography/Mass Spectrometry according to the analytical method described in the attached report.  $EC_{50-24h}$  and  $EC_{50-48h}$  were calculated with measured initial concentrations.

The method was applied with respect to the following quality criteria :

- Immobilisation in the control did not exceed 10 % at the end of the test ;
- Concentration of dissolved oxygen in the test vessels remained above 2 mg/l at the end of the test and pH did not varied by more than 1 unit ;

The concentrations of the test substance were not maintained within 80 % of the initial concentration throughout the duration of the test despite the experimental precautions used for avoiding volatilization.

The  $EC_{50}$  were calculated using the initial measured concentrations. The  $EC_{50-48h}$  was calculated to be 0,16 mg/l with 95 % confident interval ranging from 0,14 to 0,19 mg/l.

Since one of the quality criteria is not respected, care should be taken in the interpretation of these results.

**RAPPORT D'ÉTUDE**  
**T-DODECYL MERCAPTAN**  
**TOXICITÉ AIGUË VIS-À-VIS DES DAPHNIES**

N° D'ÉTUDE : 2647/96/A

**SOMMAIRE**

1. ASSURANCE QUALITÉ	5
2. SIGNATURES	6
3. IDENTIFICATIONS	7
3.1. Substance d'essai	7
3.2. Installation d'essais	7
3.3. Demandeur de l'étude	8
3.4. Calendrier	8
3.5. Archivage	8
4. OBJECTIF DE L'ÉTUDE	8
5. MÉTHODE D'ESSAI	8
5.1. Introduction	8
5.1.1. Principe	8
5.1.2. Préférences	8
5.1.3. Déviations	9
5.2. Matériel et produits	10
5.2.1. Matériel	10
5.2.2. Produits et réactifs	10
5.3. Mode opératoire	10
5.3.1. Préparation des solutions	11
5.3.2. Essai préliminaire	11
5.3.3. Méthode d'analyse	11
5.3.4. Essai définitif	11
5.3.5. Contrôle de sensibilité du réactif biologique	12
6. RÉSULTATS	12
6.1. Essai définitif	12
6.2. Critères de Qualité de l'étude	14
6.2.1. Immobilisation des témoins	14
6.2.2. Teneur en oxygène et pH	14
6.2.3. Concentrations de la substance	14
7. CONCLUSIONS	15
8. ANNEXES	16
8.1. Annexe 1 : Milieu d'essai.	16
8.2. Annexe 2 : Concentrations utilisées et résultats des calculs à 48 heures	17
8.3. Annexe 3 - Méthode et bulletins d'analyses	19

## 1. ASSURANCE QUALITÉ

La présente étude a été réalisée selon les principes de Bonnes Pratiques de Laboratoire de l'OCDE.

Le Service Analyse-Environnement du Centre d'Application de Levallois dispose d'une reconnaissance de conformité aux BPL émise par le Groupement Interministériel des Produits Chimiques en date du 8 mars 1993 et reconduite à la suite d'une inspection réalisée par le Comité Français d'Accréditation, les 23 et 24 mai 1996 conformément au décret n°90-206 du 7 mars 1990, pour les domaines de compétences suivants :

- Études écotoxicologiques sur les organismes aquatiques et terrestres.
- Études portant sur le comportement dans l'eau, dans le sol et dans l'air ; bioaccumulation.

Le laboratoire est accrédité par le COFRAC pour certains essais du programme 26-2 «Essais de détermination de certaines propriétés intrinsèques des substances chimiques : essais écotoxicologiques», et est identifié sous le numéro d'accréditation : 1-0210.

L'Auditeur Qualité du Centre d'Application de Levallois procède à des inspections périodiques et à des vérifications en vue :

- d'établir la concordance de l'étude avec les Principes de Bonnes Pratiques de Laboratoire de l'OCDE,
- de s'assurer que les méthodes, les modes opératoires et les observations sont correctement décrits dans le rapport d'étude et que les résultats indiqués reflètent avec exactitude les données écrites de l'étude.

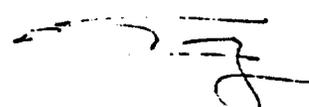
Les dates correspondant à l'audit de cette étude sont données ci-dessous :

17/04/96 ; 10/01/97

L'Auditeur Qualité : D. TAISNE

Date 20/01/97

Signature



2. SIGNATURES

Nous, soussignés, certifions que les résultats décrits dans ce rapport ont bien été obtenus sous notre responsabilité dans le Service Analyse Environnement du Centre d'Application de Levallois, et reflètent avec exactitude les résultats obtenus lors de cette étude.

Le Chef du Service Analyse Environnement : M. BOURALY

Date

22/1/97

Signature

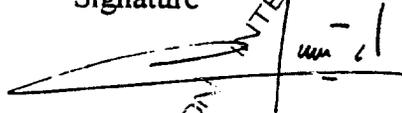


Le Directeur de l'étude : H. THIÉBAUD

Date

14/1/98

Signature



PROPRIÉTÉ ELF ATOCHEM S.A. - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

### 3. IDENTIFICATIONS

#### 3.1. Substance d'essai

Dénomination : T-DODECYL MERCAPTAN

N° CAS : 25103-58-6

N° du lot :

N° d'enregistrement : 2647/96

Caractéristiques principales :

- apparence : liquide incolore à jaune clair
- pureté : 98,58%
- solubilité : peu soluble dans l'eau.

Précaution d'emploi et de conservation : voir la Fiche de Données de Sécurité.

#### 3.2. Installation d'essais

ELF ATOCHEM  
CENTRE D'APPLICATION DE LEVALLOIS  
SERVICE ANALYSE ENVIRONNEMENT  
95 rue Danton  
92300 LEVALLOIS-PERRET

Directeur de l'étude :

H. THIÉBAUD

Personnel impliqué dans l'étude :

Ingénieur responsable de l'étude : H. THIÉBAUD

Technicien(s) chargé(s) de la réalisation de l'étude : D. CHEDAILLE

Ingénieur chargé des analyses : F. PENNEQUIN

Technicien(s) chargé(s) des analyses : Y. MOULARD

### 3.3. Demandeur de l'étude

M. VERDIER (DCFS)

Moniteur de l'étude : Mme BUREAU (DSEP).

### 3.4. Calendrier

- Approbation du plan d'étude par le Moniteur de l'étude : 24/4/96
- Début de l'étude : 30/07/96
- Fin de l'étude : 29/11/96
- Rapport d'étude : 14/01/97

### 3.5. Archivage

Les substances étudiées sont conservées dans le Service Analyse Environnement pendant une durée de 5 ans au maximum.

L'ensemble des documents de l'étude est conservé au moins 10 ans.

## 4. OBJECTIF DE L'ÉTUDE

L'objectif de cette étude est de déterminer la toxicité aiguë (inhibition de la mobilité) sur les daphnies du T-DODECYL MERCAPTAN en suivant le mode opératoire décrit dans la méthode C2 de l'annexe, à la Directive 92/69/CEE de la Commission des Communautés Européennes qui est en conformité avec la ligne directrice de l'OCDE n°202, partie I.

## 5. MÉTHODE D'ESSAI

### 5.1. Introduction

#### 5.1.1. Principe

Les daphnies sont exposées à la substance d'essai ajoutée à l'eau, dans une série de concentrations donnée, pendant une période de 48 heures, sans renouvellement des concentrations d'essai.

Dans des conditions identiques et pour une gamme de concentrations adéquate (définie au moyen d'un essai préliminaire), des concentrations différentes en substance d'essai ont des effets différents sur la capacité de nage des daphnies. En conséquence, en fin d'essai, à chaque concentration correspond un pourcentage différent d'immobilisation des daphnies. Les concentrations provoquant 0 et 100 % d'immobilisation sont déterminées directement par l'observation, tandis que la  $CE_{50}$  - 48 h (et la  $CE_{50}$  - 24 h) sont déterminées, si possible, par calcul.

L'étude est conduite en deux étapes :

- un essai préliminaire qui sert à déterminer la gamme des concentrations pour l'essai définitif.
- un essai définitif, dont seul le résultat est retenu :  $CE_{50}$  - 24 h et  $CE_{50}$  - 48 h.

Si l'essai préliminaire montre une absence de toxicité sur la gamme de concentrations testées, un essai limite à 100 mg/l ou à la limite de solubilité, si celle-ci est inférieure à 100 mg/l, est réalisé.

En utilisant la méthode d'analyse retenue (voir 5.3.3.), on réalise des mesures des concentrations réelles de la substance d'essai sur des prélèvements réalisés dans les diverses solutions préparées pour l'établissement de la gamme de dilutions. Ces analyses sont réalisées au début de l'essai (avant addition des daphnies) et en fin d'essai, après comptage des daphnies immobilisées. La méthode d'analyse a été déterminée après réalisation de l'essai préliminaire, lequel a permis de préciser la limite de sensibilité nécessaire. Les analyses sont réalisées pour vérifier que la concentration est maintenue dans la limite des 80 % de la concentration initiale pendant la durée de l'essai.

Les pourcentages d'immobilisation en fonction des concentrations initiales, à 24 et 48 heures, sont utilisés pour évaluer, à l'aide d'un programme informatique approprié et/ou par une méthode graphique gaussien-logarithmique, la  $CE_{50}$  à 48 heures et, si possible, la  $CE_{50}$  à 24 heures. Les intervalles de confiance à 95 % sont, si possible, déterminés par le calcul.

### 5.1.2. Références

- Directive 92/69/CEE, annexe, méthode C2 "Toxicité aiguë vis-à-vis des daphnies".
- Ligne directrice de l'OCDE n°202, partie I (4/4/84).
- Plan Qualité n°1 : « Toxicité aiguë vis-à-vis des daphnies ».
- Plan d'étude du : 16/04/96

### 5.1.3. Déviations

Malgré toutes les précautions prises lors du déroulement de cet essai, la substance n'a pas pu être maintenue stable pendant la durée de l'essai. Par conséquent, le critère de validité qui mentionne que les concentrations à 48 heures doivent être égales au moins à 80 % des concentrations initiales n'a pas pu être respecté.

L'étude a été réalisée en partie par M. CHEDAILLE, technicien au laboratoire d'Ecotoxicologie. Sa participation à l'étude n'avait pas été prévue lors de la rédaction du plan d'étude.

## 5.2. Matériel et produits

### 5.2.1. Matériel

L'étude a été réalisée sous hotte à une température ambiante comprise entre 18,5 et 20,3°C.

Les paramètres physico-chimiques ont été mesurés au moyen d'un pHmètre METTLER Toledo 345 et d'un Oxymètre WTW OXY 538.

L'espèce de daphnies utilisée est *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea), souche connue sous le nom de clone 5 ou clone A. Elles proviennent d'un élevage réalisé dans le laboratoire dans le milieu Elendt M7 supplémenté en nourriture constituée d'algues microscopiques *Raphidocelis subcapitata*. La sélection d'organismes âgés de moins de 24 heures s'effectue par tamisage. La composition du milieu d'essai est détaillée en annexe 1.

Les récipients pour essai sont des flacons type pénicilline de capacité nominale 120 ml bouchés par des septa en PTFE servis par des capsules en aluminium.

Le matériel analytique pour le suivi de la concentration de la substance est décrit en annexe 3.

### 5.2.2. Produits et réactifs

- Eau : pour la préparation des solutions mères du milieu d'essai, il est fait usage d'eau ultrapure (ultrafiltration, charbon actif, échange d'ions, filtre 0,22 µm) ; de même, pour la réalisation du milieu d'essai (eau de dilution) les solutions mères sont diluées dans de l'eau ultrapure.

- Les réactifs utilisés pour la préparation de l'eau de dilution (voir annexe 1) sont de qualité "pour analyse".

### 5.3. Mode opératoire

#### 5.3.1. Préparation des solutions

Les solutions de T-DODECYL MERCAPTAN dans le milieu d'essai sont préparées le jour précédent l'essai.

Cette substance étant peu soluble, une solution de milieu d'essai saturée est préparée par agitation de 10 mg de T-DODECYL MERCAPTAN par litre de milieu d'essai, pendant 22 heures à 20°C. À l'issue de cette période d'agitation, l'excès de substance est éliminé par séparation des phases après décantation pendant 30 mn. La phase inférieure constitue la solution mère saturée en substance d'essai.

Afin d'éviter une disparition de la substance par volatilisation au cours de l'essai, la solution mère et ses dilutions sont réalisées dans des fioles jaugées. L'essai est effectué dans des flacons type pénicilline de 120 ml totalement remplis par la solution d'essai. Après introduction des daphnies, les flacons sont bouchés et sertis par une capsule en aluminium munie d'un septum de caoutchouc butylé et surfacé par une couche de PTFE.

#### 5.3.2. Essai préliminaire

Des volumes adéquats de la solution mère saturée de T-DODECYL MERCAPTAN sont versés dans des fioles jaugées de 250 ml et complétés par de l'eau de dilution pour obtenir la gamme de dilutions de la solution mère saturée allant de 100 % à 0,1 % (vol).

Les flacons d'essai sont partiellement remplis par la dilution, 5 daphnies âgées de moins de 24 heures sont ajoutées dans chaque récipient d'essai puis ceux-ci sont totalement remplis par la solution d'essai, bouchés, sertis et placés à l'obscurité dans la salle thermostatée. 2 récipients sont préparés par concentration.

Au bout de 24 heures, les daphnies encore mobiles sont dénombrées, les récipients sont replacés à l'obscurité puis un deuxième dénombrement est réalisé 48 heures après le début de l'essai.

Les résultats obtenus servent à définir la gamme de concentrations de l'essai définitif.

#### 5.3.3. Méthode d'analyse

Les analyses sont réalisées par chromatographie liquide haute performance en boucle couplée à la spectrométrie de masse et par étalonnage externe selon la méthode décrite dans le rapport d'analyse présenté en annexe 3.

#### 5.3.4. Essai définitif

On procède à des dilutions de la solution mère dans de l'eau de dilution pour réaliser la gamme de concentrations nécessaire à la réalisation de l'essai définitif. Les différentes concentrations de cette gamme sont données dans l'annexe 2.

5 daphnies âgées de moins de 24 heures sont ajoutées dans chaque récipient d'essai puis ceux-ci sont bouchés, sertis et placés à l'obscurité dans la salle thermostatée. 4 récipients sont préparés par concentration.

Au bout de 24 heures, les daphnies encore mobiles sont dénombrées, les récipients sont replacés à l'obscurité puis un deuxième dénombrement est réalisé 48 heures après le début de l'essai.

#### 5.3.5. Contrôle de sensibilité du réactif biologique

Périodiquement, et selon le même mode opératoire, la  $CE_{50} - 24h$  du dichromate de potassium est déterminée afin de contrôler la sensibilité des organismes. À titre indicatif, les résultats du dernier essai, réalisé le 10/09/96 ont abouti à une  $CE_{50} - 24 h$  de 0,74 mg/l.

### 6. RÉSULTATS

#### 6.1. Essai définitif

Les analyses des solutions d'essai n'ont permis de quantifier le T-DODECYL MERCAPTAN uniquement dans la solution saturée de concentration nominale 10 mg/l. Sa concentration mesurée est de 0,560 mg/l. Les concentrations des dilutions réalisées à partir de cette solution saturée sont inférieures au domaine d'application de la méthode d'analyse qui s'étend de 0,30 à 2,60 mg/l. Par conséquent, les concentrations des dilutions sont calculées en établissant la loi de proportionnalité entre le facteur de dilution et la concentration mesurée de la solution mère. Ce facteur est de  $5,6 \cdot 10^{-3}$ .

Le tableau ci-dessous présente les concentrations en T-DODECYL MERCAPTAN dans l'eau de dilution en début et en fin d'essai : dans la première colonne, il s'agit des concentrations nominales ; dans les 2ème et 3ème les concentrations mesurées par la méthode décrite dans le rapport en annexe 3 ; dans la 5ème colonne, il s'agit des concentrations calculées (mg/l). Les pourcentages d'immobilisation à 24h et 48h sont mentionnés dans les dernières colonnes.

Nominale	Concentration			Immobilisation	
	Mesurée		Calculée*	à 24 h	à 48 h
vol. solution saturée (%)	Initiale (mg/l)	Finale (mg/l)	Final/Initial %	Initiale (mg/l)	(%)
100	0,560	< DA	< 80	0,560	100
50,0	< DA	< DA	-	0,280	90
35,7	< DA	< DA	-	0,200	85
25,5	< DA	< DA	-	0,143	30
18,2	< DA	< DA	-	0,102	10
13,0	< DA	< DA	-	0,073	5
9,30	< DA	< DA	-	0,052	0
6,60	< DA	< DA	-	0,037	0

< DA concentration inférieure au domaine d'application de la méthode d'analyse soit 0,3 mg/l.

\* Concentrations calculées par la loi de proportionalité entre le facteur de dilution et la concentration mesurée de la solution mère.

Les bulletins d'analyses sont joints en annexe 3.

Les tableaux ci-dessus montrent que, malgré toutes les précautions prises pour éviter la volatilisation de la substance, la concentration initiale de la solution saturée n'a pas pu être maintenue stable pendant la durée de l'essai. En effet, sa concentration à 48h était inférieure à 0,3 mg/l (limite basse du domaine d'application) ce qui représente moins de 80 % de la concentration initiale mesurée de 0,56 mg/l. La substance s'est probablement dégradée et/ou adsorbée.

Un des critères de validité de l'essai n'ayant pas pu être respecté, les résultats sont à interpréter avec prudence.

A titre indicatif ceux-ci sont présentés en annexe 2 (résultats à 48 heures). La partie supérieure montre les données brutes obtenues ; les concentrations utilisées pour les calculs (concentrations calculées) sont indiquées en dessous. Après linéarisation au moyen de la méthode des Probits, on obtient une CE<sub>50-48h</sub> de 0,16 mg/l, avec un intervalle de confiance à 95 % égal à : 0,14 - 0,19 mg/l ( $r^2 = 0,966$ ). À 24 h, la plus forte concentration testée de 0,560 mg/l, ne présente pas d'effet significatif sur la mobilité des daphnies.

## 6.2. Critères de Qualité de l'étude

### 6.2.1. Immobilisation des témoins

L'immobilisation au bout de 48 heures dans la série témoin est de 0 %. La clause requérant une mortalité inférieure ou égale à 10 % en fin d'essai a donc été respectée.

### 6.2.2. Teneur en oxygène et pH

La teneur en oxygène doit être supérieure à 2 mg/l à 48 heures. le pH ne doit pas varier de plus d'une unité (le pH initial à la concentration la plus élevée était de : 7,93). Le tableau ci-dessous donne les résultats des mesures d'O<sub>2</sub> et de pH réalisées aux différentes concentrations

Concentration nominale (% vol)	100	50	35,7	25,5	18,2	13,0	9,3	6,6	témoin
O <sub>2</sub> à 48h (mg/l)	8,4	8,6	8,7	8,8	8,8	8,9	8,9	8,9	9,3
pH à 48 h	7,92	7,98	8,00	7,97	8,01	8,00	7,98	7,97	7,96

### 6.2.3. Concentrations de la substance

Les résultats des analyses (voir § 6.1.) montrent que la concentration finale de la solution mère n'a pas pu être maintenue dans la limite de 80 % de la concentration initiale. Ce critère de qualité n'a donc pas pu être respecté.

PROPRIÉTÉ ELF ATOCHEM S.A. - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

## 7. CONCLUSIONS

L'étude de la toxicité aiguë du T-DODECYL MERCAPTAN vis-à-vis de la daphnie a été réalisée en suivant le mode opératoire décrit dans la méthode C2 de l'annexe à la Directive 92/69/CEE de la Commission des Communautés Européennes. Dans les conditions de l'essai, le critère de validité - commun aux essais de toxicité vis-à-vis des algues, daphnies et poissons et décrit dans l'annexe à la Directive 92/69/CEE - mentionnant que la concentration en substance doit être maintenue dans la limite de 80 % de la concentration initiale pendant toute la durée de l'essai n'a pu être respecté.

La  $CE_{50}$  est communiquée à titre indicatif. Elle est obtenue en utilisant les concentrations initiales calculées en établissant la loi de proportionnalité entre le facteur de dilution et la concentration mesurée de la solution mère.

Dans les conditions de l'étude, le T-DODECYL MERCAPTAN présente une  $CE_{50}$  - 48 h de 0,16 mg/l avec un intervalle de confiance à 95 % de 0,14 à 0,19 mg/l. À 24 h, la plus forte concentration testée de 0,560 mg/l, ne présente pas d'effet significatif sur la mobilité des daphnies.

Un des critères de validité n'ayant pu être respecté, les résultats sont à interpréter avec prudence.

PROPRIÉTÉ ELF ATOCHEM S.A. - REPRODUCTION INTERDITE

## 8. ANNEXES

### 8.1. Annexe 1 : Milieu d'essai.

L'eau de dilution (ou milieu d'essai) est préparée de la façon décrite dans la norme ISO 6341 :

- les solutions mères suivantes sont préparées :

11,76 g de  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  par litre d'eau ultrapure,  
4,93 g de  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  par litre d'eau ultrapure,  
2,59 g de  $\text{NaHCO}_3$  par litre d'eau ultrapure,  
0,23 g de  $\text{KCl}$  par litre d'eau ultrapure.

- l'eau de dilution est obtenue à partir de 25 ml de chacune de ces solutions par litre d'eau, puis aération jusqu'à saturation en oxygène.

La somme des ions Ca et Mg de l'eau de dilution est égale à 2,5 mmol/l. Les rapports des ions Ca/Mg et Na/K, respectivement de 4 et 10 sont identiques à ceux du milieu utilisé pour l'élevage des daphnies.

PROPRIÉTÉ ELF ATOCHEM S.A. - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

**8.2. Annexe 2 : Concentrations utilisées et résultats des calculs à 48 heures**

**TOXICITÉ AIGUË VIS-À-VIS DES DAPHNIES**  
Calcul de la CE50 par la méthode du Probit

Échantillon : **T-DODECYL MERCAPTAN**  
n° d'étude : **2647/96/A**

Méthode appliquée : **C.2 92/69/CEE**

Essai définitif, 48 heures

Daphnies par concentration :

Concentrations nominales mg/l	% IMMO	Nombre de daphnies mobiles				
		Réceptif 1	Réceptif 2	Réceptif 3	Réceptif 4	total
10,00	100	0	0	0	0	0
5,00	90	0	0	1	1	2
3,57	85	0	0	1	2	3
2,55	30	2	3	4	5	14
1,82	10	4	4	5	5	18
1,30	5	4	5	5	5	19
0,93	0	5	5	5	5	20
0,66	0	5	5	5	5	20
	100					0
	100					0
	100					0
0 (témoin)	0	5	5	5	5	20
0 (solvant)	100					0

CE50 =	0,16	mg/l
CE 50 >	0,14	mg/l
CE50 <	0,19	mg/l
r2 =	0,966	

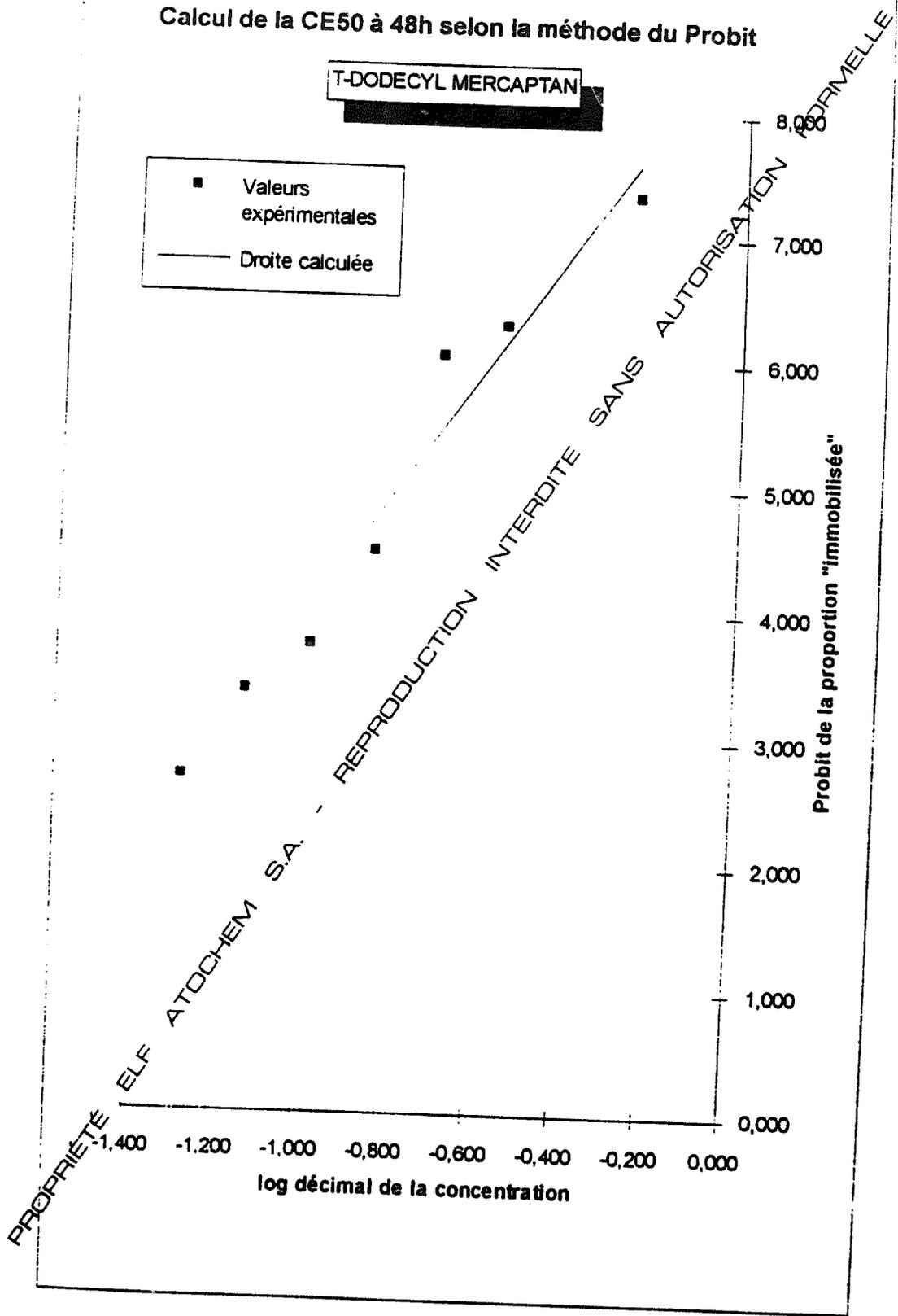
Données utilisées pour le calcul

#N/A : valeur non disponible.  
#NOMBRE! : valeur indéterminée.

concentration	% IMMO	% IMMO corrigée	PROBIT y	log conc. x
0,56	100	99	7,330	-0,252
0,28	90	90	6,280	-0,553
0,20	85	85	6,040	-0,699
0,14	30	30	4,480	-0,845
0,10	10	10	3,720	-0,991
0,07	5	5	3,360	-1,137
0,05	0	1	2,670	-1,283
		#N/A	#N/A	#NOMBRE!
		#N/A	#N/A	#NOMBRE!
		#N/A	#N/A	#NOMBRE!
nb valeurs		Somme	33,880	-5,761
7		Moyenne	4,840	-0,823

### Calcul de la CE50 à 48h selon la méthode du Probit

T-DODECYL MERCAPTAN



Ce document est notre propriété. Il ne peut être ni copié, ni communiqué à des tiers sans autorisation expresse d'Elf Atochem.  
La reproduction de ce rapport d'étude n'est autorisée que sous forme de fac-similé photographique intégral.  
RC22847 DOC page 18/19

8.3. Annexe 3 - Méthode et bulletins d'analyses

Cette annexe est constituée de 16 feuillets non paginés à la suite de la présente page.

PROPRIÉTÉ ELF ATOCHEM S.A. - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

Levallois le : 10/10/96

**BULLETIN D'ANALYSE**

Référence AGILAN: 004346  
Référence document : 96/SAE7/1595/FPN  
Référence D.E. : 19/09/96  
Séquentiel : 031885  
N° Etude BPL : 2647/96/A  
Réf échantillons: 7051 à 7061/96 et 7114 à 7120/96  
Service émetteur : SAE / SM

Destinataires:
<b>THEBAUD HERVE</b> SAE CA LEVALLOIS
Copies:
David CHEDAILLE

Votre demande : **DOSAGE DU T-DODECYL MERCAPTAN AUX TEMPS T0 ET T48**

Du : 09/10/96

Suite à votre demande d'étude BPL n° 2647/96/A sur le tertio dodécyl mercaptan, nous avons analysé par LC/MS en mode APcl (négatif) les échantillons à T0 et T48 des solutions à 100%, 50%, 35,7%, 25,5%, 18,2%, 13%, 9,3% de la solution mère saturée de concentration nominale 10 mg/l.

Une analyse du "résiduel flacon" de l'échantillon T48 à 100% (échantillonnage double lors de l'essai Ecotox.) a également été réalisée.  
coll.: YVES MOULARD

Responsable d'analyse : **FLORENCE PENNEQUIN**

Visa :

*Pennequin*

Le domaine d'application de la méthode d'analyse est de 300 pg/ $\mu$ l à 2600 pg/ $\mu$ l pour les échantillons provenant de la cellule ECOTOX.

La limite de détection (LD) du tertio dodécyl mercaptan (pour un signal/bruit de 3) est de 30pg/ $\mu$ l (ppb).

La limite de quantification (LQ) du tertio dodécyl mercaptan (pour un signal/bruit de 10) est de 100pg/ $\mu$ l (ppb).

L'échantillon témoin du milieu ISO ne présente pas de tertio dodécyl mercaptan (< LD).

Echantillons	teneurs	Echantillons	teneurs
T0 100 %	560 ppb	T48 100 %	> LQ*
T0 50 %	>LQ*	T48 50 %	>LQ*
T0 35,7 %	>LQ*	T48 35,7 %	>LQ*
T0 25,5 %	= LQ	T48 25,5 %	< LD
T0 18,2 %	<LD	T48 18,2 %	<LD
T0 13 %	<LD	T48 13 %	<LD
T0 9,3%	<LD	T48 9,3%	<LD

\*> LQ = valeur comprise entre LQ = 100 ppb et le début du domaine d'application soit 300 ppb

Lors des essais Ecotox, les échantillonnages des solutions à doser sont doublés.

Le second flacon contenant l'échantillon T 48 à 100% (120 ml) a été vidé de son contenu et rincé avec 5ml de méthanol. Cet essai a pour but d'observer si une contribution d'adsorption du tertio dodécyl mercaptan est possible sur les parois du flacon.

La teneur en tertio dodécyl mercaptan (récupéré sur les parois), calculée par rapport au 120 ml d'échantillon de départ, est de 0,065 mg/l soit 65 ppb.

A T 48 100% la valeur en tertio dodécyl mercaptan calculée dans l'échantillon est de 165 ppb (soit > LQ et à la limite basse du domaine d'application).

En tenant compte de la contribution d'adsorption sur les parois, on obtient une teneur de 230 ppb dans l'échantillon T 48 100% (165ppb + 65ppb)

• Echantillon : TDSH

Secteur : LABO DE SPECTRO DE MASSE

Analyse : QUANTI

Constituant	Teneur	Unité	Remarque
TEMOIN ISO	<30	ppb	LD = 30 PPB
TO 93 %	<30	ppb	LD = 30 PPB
TO 13 %	<30	ppb	LD = 30 PPB
TO 18 %	<30	ppb	LD = 30 PPB
TO 25.5 %	=100	ppb	LQ = 100 PPB
TO 35.7 %	=135	ppb	135PPB < 300PPB
TO 50 %	=210	ppb	210PPB < 300PPB
TO 100 %	=560	ppb	560PPB > 300PPB
T48 9.3 %	<30	ppb	LD = 30 PPB
T48 13 %	<30	ppb	LD = 30 PPB
T48 18.2 %	<30	ppb	LD = 30 PPB
T48 25.5 %	<30	ppb	LD = 30 PPB
T48 35.7 %	=110	ppb	110PPB < 300PPB
T48 50 %	=180	ppb	180PPB < 300PPB
T48 100 %	=165	ppb	165PPB < 300PPB

PROPRIÉTÉ ELF ATOCHEM S.A. - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

PROPRIÉTÉ D'Elf Atochem - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

Elf Atochem S.A. DCRD CAL SAE	METHODE D'ANALYSE  MO/SAE/049	Edition 1
		Date de l'édition : 09/10/96
		Application le : 09/10/96
		Gestionnaire : CQ/SAE
		Page 1/13

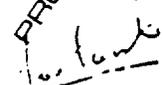
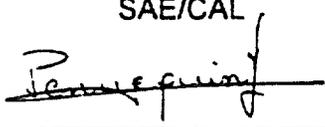
**METHODE DE DOSAGE DU TERTIO-DODECYL MERCAPTAN DANS LE MILIEU ISO PAR LC/MS**

1. OBJET	2. DOMAINE D'APPLICATION
Description de la méthode de dosage par LC et détection par spectrométrie de masse du tertio dodécyl mercaptan dans des solutions aqueuses ISO par étalonnage externe.	Cette méthode permet de doser après dilution dans le méthanol le composé dans le domaine de concentration de 0,16 mg/l à 1,3 mg/l, soit de 0,30 à 2,6 mg/l pour les échantillons provenant de la cellule ECOTOX.

3. MODIFICATIONS		
Edition n°		Date d'application
1	Mise au point de la méthode d'analyse	09/10/96

4. SOMMAIRE	5. DIFFUSION
7 - Avertissement et précautions de sécurité 8 - Introduction 9 - Définitions 10 - Principe de la méthode 11 - Réactions 12 - Réactifs et produits 13 - Appareillage 14 - Echantillonnage et échantillons 15 - Mode opératoire 16 - Expression des résultats 17 - Validation de la méthode 18 - Cas particuliers 19 - Remarques	Chef de service du SAE Auditeur Qualité BPL Responsable des archives du SAE Rédacteur Examineur <u>H. THIEBAUD</u>

6. REFERENCES
96/SAE7/1543/FPN

REDACTEUR	EXAMINATEUR	APPROBATEUR
Y. MOULARD SAE/CAL 	F. PENNEQUIN SAE/CAL 	T. LE LENDU SAE/CAL 

CAL	METHODE D'ANALYSE	Edition 1
SAE	MO/SAE/049	Date de l'édition : 09/10/96
		Page 2/13

## 7 - AVERTISSEMENT ET PRECAUTIONS DE SECURITE

Se conformer aux précautions d'usage pour la manipulation de solvants et à la fiche de données de sécurité du composé.

## 8 - INTRODUCTION

Cette méthode décrit la détermination par LC du tertio dodécyl mercaptan en milieu aqueux ISO, pour suivre la concentration de ce composé au cours des essais de toxicité vis-à-vis des daphnies.

## 9 - DEFINITIONS

Sans objet

## 10 - PRINCIPE DE LA METHODE

Les solutions en milieu aqueux ISO pour les essais de toxicité daphnies sont analysées après dilution dans le méthanol (50/50) (V/V). La quantification est réalisée par HPLC en boucle couplée à la spectrométrie de masse et par étalonnage externe.

## 11 - REACTIONS

Néant.

## 12 - REACTIFS ET PRODUITS

- Solution ISO de pH 7,8 préparée par la cellule ECOTOX
- Méthanol pour analyse Merck ( n° lot K22758609)
- Eau Merck Lichrosolv (n° lot 4095)
- Tertio dodécyl mercaptan (substance n° d'éch. 2647/96 pour les essais de toxicité et n° d'éch. 3417/93 pour les solutions étalons).

La vérification de la conformité des réactifs et des produits pour le dosage a été effectuée.

PROPRIÉTÉ D'Eif Atochem - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

EIFFA ATOCHEM S.A. - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

CAL	METHODE D'ANALYSE	Edition 1
SAE	MO/SAE/049	Date de l'édition : 09/10/96
		Page 3/13

PROPRIÉTÉ D'EIF Atochem - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

### 13 - APPAREILLAGE

- Chaîne HPLC 1100 de Hewlett Packard conforme BPL N° d'appareil CA 000587
- Spectromètre de masse QUATTRO II Fisons Instruments conforme BPL N° d'appareil CA 000544

### 14 - ECHANTILLONNAGE ET ECHANTILLONS

Les solutions étalons sont préparées par dilution dans le milieu eau ISO/méthanol (mélange 50/50, V/V).

### 15 - MODE OPERATOIRE

#### Conditions analytiques

#### *HPLC*

- la chaîne HPLC est utilisée uniquement pour délivrer les solvants et injecter les solutions
- boucle de 10 µl
- éluant : eau / méthanol 50/50 (V/V)
- dégazage continu
- débit de 1 ml/mn
- détection spectrométrie de masse

#### *Spectrométrie de Masse*

- Ionisation en mode APcl (Ionisation chimique à Pression Atmosphérique)
- mode négatif
- température de sonde à 450°C
- température source à 150°C
- photomultiplicateur d'électrons : 950 Volts
- décharge CORONA : 1,8 KVolts
- cône : 20 Volts
- drying gaz (azote N 50) : 300 l/h (gaz de séchage pour nébuliser)
- sheath gaz (azote N 50) : 100 l/h (gaz vecteur dans la sonde)
- Acquisition : quantification : en mode SIM (sélection d'ion spécifique)
  - sélection de l'ion m/z = 201 (M-H)-
  - temps d'acquisition de 120 minutes
- identification : en mode Full Scan sur le domaine de masse m/z de 40 à 300

CAL	METHODE D'ANALYSE	Edition 1
SAE	MO/SAE/049	Date de l'édition : 09/10/96
		Page 4/13

### Mode opératoire

Injection de 10 µl des échantillons.

Le suivi de la masse  $m/z = 201$  est spécifique et sélectif du composé tertio dodécyl mercaptan (cf. spectre de masse full scan du tertio dodécyl mercaptan) (cf. Annexe II).

Sans colonne, le composé n'est pas retenu et donc détectable quelques millisecondes après son injection.

Pour chaque injection, le temps de rétention correspondant au temps d'injection sera noté ainsi que la concentration de la solution injectée. Plusieurs injections seront effectuées sur un même "run" (fichier d'acquisition).

Une droite d'étalonnage est établie pour valider la méthode. Cette droite est déterminée à partir du suivi de la surface du pic détecté en fonction de la concentration des solutions étalons (cf Annexe III).

La quantification du tertio dodécyl mercaptan dans les échantillons se fera en fonction de la droite d'étalonnage. La sensibilité de la détection spectrométrie de masse sera vérifiée régulièrement par l'injection de solutions étalons de concentration connue.

### 16 - EXPRESSION DES RESULTATS

Les résultats obtenus à partir des points étalons sont exprimés en mg/l de tertio dodécyl mercaptan dans le milieu analytique, puis ramenés en mg/l dans le milieu ISO en tenant compte du facteur 2 de dilution.

### 17 - VALIDATION DE LA METHODE

#### 17-1) Domaine d'application :

Le domaine d'application de la méthode est compris entre 0,162 mg/l et 1,3 mg/l de tertio dodécyl mercaptan dans le milieu ISO, soit de 0,3 à 2,6 mg/l pour les échantillons issus de la cellule ECOTOX.

#### 17-2) Etalonnage :

##### 17-2-1) Intervalle de calibration :

Le domaine de concentration étudié pour établir la courbe de calibration va de 0,162 mg/l à 1,296 mg/l.

La calibration a été effectuée à partir de 3 niveaux de concentration avec trois répétitions par niveau :

PROPRIÉTÉ D'EIF AIOCHEM - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

CAL	METHODE D'ANALYSE	Edition 1
SAE	MO/SAE/049	Date de l'édition : 09/10/96
		Page 5/13

	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
	Y surf	Y surf	Y surf
analyse 1	8910	60460	130615
analyse 2	8941	61122	131108
analyse 3	9335	61445	134299
X en mg/l	0,162	0,648	1,296
Y mini	8910	60460	130615
Ymaxi	9335	61445	134299
étendue	425	985	3684
moyenne	9062	61009	132007,333
écart-type	236,93248	502,12847	1999,89108
coef var %	2,61457162	0,82303999	1,51498483

### 17-2-2) Test de valeurs aberrantes :

Pour chaque niveau, on effectue un test de DIXON avec un seuil à 95 % sur les valeurs mini et maxi pour rechercher les valeurs aberrantes :

Test Dixon	Niveau 1	Niveau 2	Niveau 3
Stat mini	0,07294118	0,67208122	0,13382193
Stat maxi	0,92705882	0,32791878	0,86617807
Seuil à 95%	0,941	0,941	0,941
mini aberrant	non	non	non
maxi aberrant	non	non	non

Pour les 3 niveaux, on ne décele pas de valeurs aberrantes parmi les valeurs expérimentales.

### 17-2-3) - Test de l'homogénéité des écarts-types :

Le test consiste à comparer les écarts-types observés pour chacun des niveaux par un test de BARTLETT.

Les deux hypothèses en concurrence sont :

H1 <95% : les écarts-types ne sont pas significativement différents; ils sont donc fusionnables.

H1 ≥95% : les écarts-types sont significativement différents; ils ne sont pas fusionnables.

PROPRIÉTÉ D'Eif Atochem - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

PROPRIÉTÉ ATOCHEM

REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

CAL	METHODE D'ANALYSE	Edition 1
SAE	MO/SAE/049	Date de l'édition : 09/10/96
		Page 6/13

Test de Bartlett	niveau 1	niveau 2	niveau 3
écart-type	235,93248	502,12847	1999,89108
nb mesures	3	3	3
ddl	2	2	2
Nombre de niveaux :	3		
Ecart-type fusionné : s*	1198,30913		
ddl fusionnés :	6		
Stat calculée :	6,47516013		
Khi2, confiance 95 % :	5,99147636		
Confiance en H1 :	96,07%		

Conclusion : Ecarts-types non fusionnables  
Il y a au moins un écart-type différent des autres

Le test de Bartlett conduit à une confiance  $\geq 95\%$  dans l'hypothèse H1: il y a donc au moins un écart-type significativement différent des autres. On va cependant tester un modèle par régression linéaire simple avec l'écart-type fusionné s\* de 1198 ; l'écart-type de mesure So est alors égal à  $s^*/\sqrt{3} = 691,8$ .

### 17-3) - Linéarité :

#### 17-3-1) Calcul du modèle :

On teste par régression linéaire le modèle suivant :  $Y = aX + b$ .

Y = moyenne des surfaces du pic détecté

X = concentration du composé

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant et la droite d'étalonnage est donnée en Annexe IV.

PROPRIÉTÉ D'ELF ATOCHEM - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

PROPRIÉTÉ ELF ATOCHEM S.A.

REPRODUCTION INTERDITE

AUTORISATION FORMELLE

PROPRIÉTÉ D'Elf Atochem - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

Sujet -> tert dodécyl mercaptan				Intervalle de confiance à 95%			
Nombre de niveaux >>		3	deg liberté =	1	t Student	12,7067503	
Valeurs X	Valeurs Y	Ycalculé	écart	écart-type	Y minimum	Y maximum	ei/Sr
en	en	en	yobs-y calc	sur 1 valeur	en	en	(ei = Yobs-Ycalc)
concentrats	surface	surface		calculée	surface	surface	(Sr = s résiduel)
0,162	9062	8780,54054	281,459	808,431	-1491,502	19052,583	0,46499055
0,648	61009	61501,5541	-492,554	700,122	52605,704	70397,404	-0,81373347
1,296	132007,333	131796,239	211,095	829,590	121255,350	142337,128	0,34874292
3		3					
<b>STATS :</b>		<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>Régression Y = a X + b</b>			
moyenne	0,702	67359,4444	a	108479,452	R <sup>2</sup>	0,99995191	Confiance
écart-type	0,5689253	61718,189	b	-8793,13063	Sa	752,318031	99,56%
variance	0,215784	2539423237	<b>Analyse de la variance</b>				
			source	Som carrés	Ddl	carrés moy	
			Régression	7617903321	1	7617903321	
			Résidus	366389,851	1	366389,851	
			Total	7618269711	2	3809134856	
			Fisher obs	Ddl 1	Ddl 2	Fisher 95%	
			20791,7968	1	1	161,45	
<b>Dépendance de X et Y :</b>				<b>99,56%</b>			
Ecart-type résiduel Sr		605,301455	Ddl	1			

17-3-2) Test de validité individuel des coefficients :

L'équation de la droite de régression est :

$$Y = 108479,452 X - 8793,13063$$

La confiance sur les coefficients du modèle est supérieur à 95 % selon le test de Student. La pente et l'ordonnée à l'origine sont donc significativement différents de zéro. Les variables X et Y sont liées.

17-3-3) Analyse de la variance :

On compare la variance due à la régression à la variance résiduelle au moyen d'un test de Fisher. Le F expérimental (20791,7968) est supérieur au F critique (0,95; 1;1) = 161,45. Le test de Fisher montre qu'il y a une bonne corrélation entre la réponse du détecteur Spectromètre de Masse (Y) et la concentration du composé (X) avec un risque unilatéral de 5 %.

17-3-4) Validité du modèle linéaire :

Nous allons tester par un test de Fisher le carré du rapport de l'écart-type résiduel de la régression sur l'écart-type de mesure.

Le test de Fisher est donné ci-dessous:

Validité du modèle linéaire $Y = aX + b$ :		$s_0$ est l'écart-type de mesure	
nb niveaux	3	$S_r =$	605,301455
$s_0 =$	691,8441	ddl =	1
ddl =	6	Comparaison de $S_r$ et de $s_0$ :	
F observé $(S_r/s_0)^2 =$	0,76546784	F critique =	5,98737415
Confiance en $H_1 =$	58,47%	Risque =	41,53%
Ecart-type fusionné =	680,155382	ddl fus =	7
conclusion Ajustement linéaire correct sur l'ensemble du domaine			

$S_0$  est égal à l'écart-type fusionné  $s^*/\text{racine carrée du nombre moyen d'injection par niveaux}$ , soit  $S_0 = 1198,30913 / \sqrt{9/3}$  et  $S_r = 605,301455$ .

On vérifie par un test de Fisher que l'écart-type résiduel  $S_r$  (605,3) est du même ordre de grandeur que l'écart-type de mesure  $S_0$  (691,84).

$F_{\text{observ.}} = 0,76$  est inférieur à  $F_{\text{crit.}} (1;6) = 5,98$ .

La confiance en  $H_1$  est  $<$  à 95%, par conséquent  $S_0$  et  $S_r$  ne sont pas significativement différents sur l'ensemble du domaine testé.

Le modèle linéaire ajuste correctement la réponse du détecteur Spectrométrie de masse au seuil de probabilité de 95 % dans la gamme de concentration étudiée.

#### 17-4) Répétabilité :

Elle est déterminée par 5 injections d'une solution à 0,4415 mg/l.

Répétabilité, modèle  $y = ax + b$ :

analyse 1	40968
analyse 2	43347
analyse 3	43835
analyse 4	44200
analyse 5	44961
nb analyses	5
moyenne	43462,2
écart-type	1513,6078
CV %	3,4825845
X calculée	0,4817072
X vraie(mg/l)	0,4415
Justesse %	9,1069488

CAL	METHODE D'ANALYSE	Edition :
SAE	MO/SAE/049	Date de l'édition : 09/10/96
		Page 9/13

La répétabilité des mesures est à 3,48 % pour le niveau de concentration de 0,4415 mg/l.

**17-4) Justesse :**

Pour la concentration donnée de 0,4415 mg/l injectée 5 fois, la valeur moyenne calculée par la régression est de 0,4817 mg/l.

La justesse représentée par la relation ( $\frac{\text{conc. vraie} - \text{conc. calculée}}{\text{conc. vraie}} * 100 =$ ) est égale à 9,1% pour ce niveau de concentration.

**17-5) Limite de détection (LD) :**

La limite de détection est donnée à partir de l'évaluation de la hauteur du pic de tertio dodécyl mercaptan et de la variation du bruit de fond sur 20 fois sa largeur à mi-hauteur :

$$LD = 30 \mu\text{g/l (signal/bruit} = 3) (= 0,03 \text{ mg/l)}$$

**17-5) Limite de quantification (LQ) :**

La limite de quantification est donnée à partir de l'évaluation de la hauteur du pic de tertio dodécyl mercaptan et de la variation du bruit de fond sur 20 fois sa largeur à mi-hauteur :

$$LQ = 100 \mu\text{g/l (signal/bruit} = 10) (= 0,10 \text{ mg/l)}$$

**18 - CAS PARTICULIER**

Néant.

**19 - REMARQUES**

Néant

**ANNEXES**

- Fiche méthode d'analyse
- Spectres de masse du tertio dodécyl mercaptan selon les deux lots utilisés
- Exemple de chromatogramme
- Droite d'étalonnage

PROPRIÉTÉ D'Elf Atochem - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

**METHODE D'ANALYSE - Annexe 1**

**1° PARTIE: ETUDE DE FAISABILITE**

**SUBSTANCE D'ESSAI :** TERTIO DODECYL MERCAPTAN (TDSH)

**MATRICE :**  eau : milieu iso .....  air : .....  autre : .....

**ECHANTILLONNAGE**

**PRELEVEMENT :** .....

**CONDITIONNEMENT DE L'ECHANTILLON**

matériau particulier  froid  abri de l'humidité

gaz inerte  obscurité  conservateur chimique

autre : .....

**PRISE D'ESSAI** (quantité d'échantillon soumise au traitement) : .....

**TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON**

extraction (solvant : Hexane / eau iso 50/50)  traitement chimique (.....)

désorption thermique  dégazage-piégeage  espace de tête

autre traitement .....

**QUANTITE soumise à la technique analytique:** boucle de 10 µl (sans colonne)

**TECHNIQUE**

GC colonne :  remplie  capillaire  autre .....

détecteur :  FID  TCD  ECD  NPD  MSD  autre .....

HPLC colonne :  RP  NP  ionique  exclusion

détecteur :  UV  RI  DEDL  autre Spectro-Masse

SPECTROMETRIE  IR  UV-VIS  émission  fluorescence

AAS  four  flamme  sans flamme

AUTRE : .....

**ESSAIS D'ORIENTATION:**

Ordre de grandeur de la limite de quantification : 100 ppb soit < à 1 ppm (demandé)

Commentaires : limite de quantification par rapport à la calibration

**2° PARTIE: VALIDATION DE LA METHODE**

**DOMAINE D'APPLICATION :** de 0,30 à 2,6 mg/l pour les échantillons provenant cellule clox.

**ETALONNAGE :**  ajouts  étalon interne  étalon externe  normé à 100  autre .....

**INTERVALLE DE CALIBRATION :** de 0,16 mg/l à 1,3 mg/l

**LIMITE DE DETECTION :** 30 (unité : µg/l)

**LIMITE DE QUANTIFICATION :** 100 (unité : µg/l)

**REPRODUCIBILITE** (à niveau de concentration : m = 0,415 µg/l CV = 3,48 %

**JUSTESSE** (écart en %) .....

**NORMES :**  AFNOR  ISO  autre .....

**COMMENTAIRES :** .....

PROPRIÉTÉ D'ELI ALOCHEN - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

AUTORISATION FORMELLE

REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

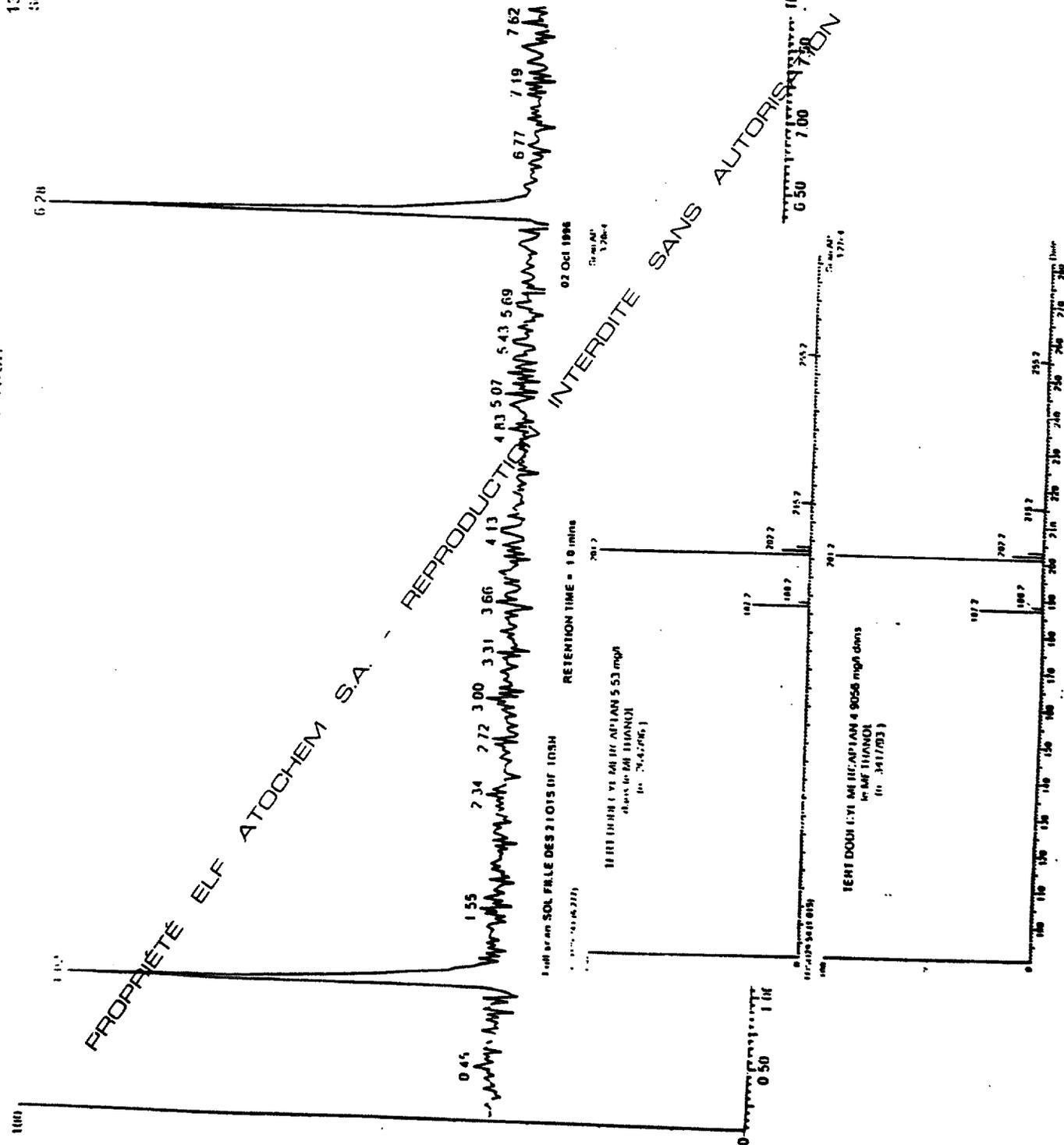
REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

PROPRIÉTÉ D'Elf Atochem - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

ANNEXE II

2 injections successives sur le même run

13:51:13  
Scan AP  
TIC  
1.60e5

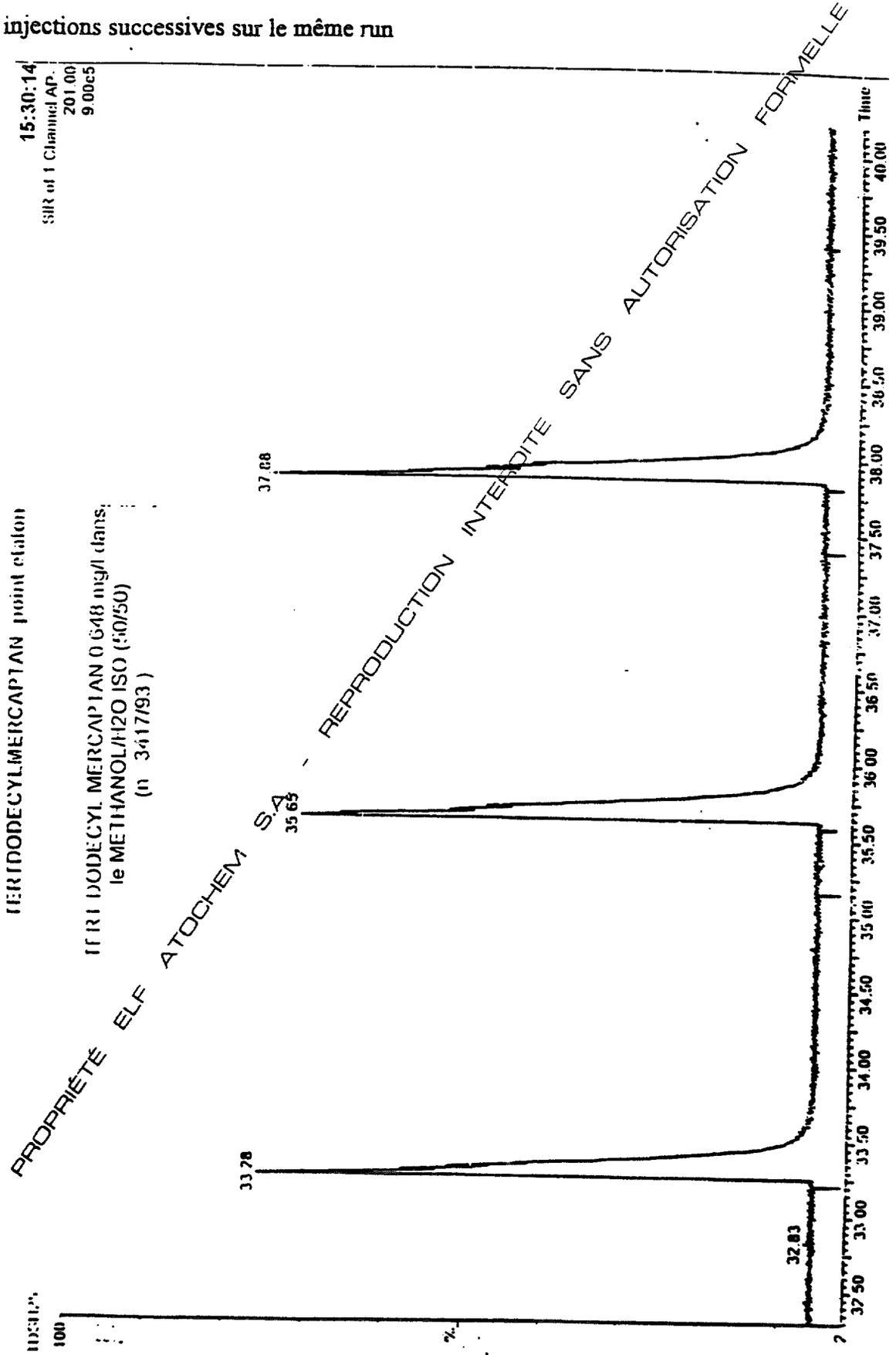


PROPRIÉTÉ D'Elf Atochem - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

CAL	METHODE D'ANALYSE	Edition 1
SAE	MO/SAE/049	Date de l'édition : 09/10/96
		Page 12/13

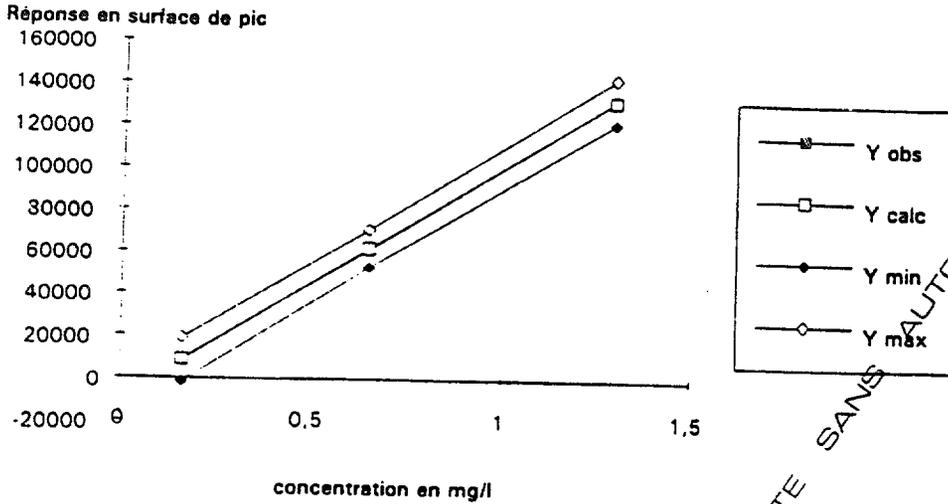
ANNEXE III

3 injections successives sur le même run



ANNEXE IV

droite étalonnage  $Y = aX + b$



PROPRIÉTÉ D'Elf Atochem - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

PROPRIÉTÉ ELF ATOCHEM S.A. - REPRODUCTION INTERDITE SANS AUTORISATION FORMELLE

Best Available Copy