

# **JOURNÉES THÉMATIQUES**

## **"ANALYSE DES OTC / ANALYSE DES PHTALATES"**

### **I-A-03 : Amélioration des pratiques intégrées des opérateurs en prélèvement et analyses chimiques**

**M.P. Strub, F. Lestremau**

Décembre 2011

Programme scientifique et technique  
Année 2011

Document final

## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2011 dans le cadre du partenariat ONEMA – Aquaref 2011, au titre de l'action I-A-03.

Auteur(s) :

*Marie-Pierre Strub*

INERIS

[Marie-pierre.strub@ineris.fr](mailto:Marie-pierre.strub@ineris.fr)

*François Lestremau*

INERIS

[Francois.lestremau@ineris.fr](mailto:Francois.lestremau@ineris.fr)

---

Vérification du document :

*Anne Morin*

AQUAREF

[Anne.morin@ineris.fr](mailto:Anne.morin@ineris.fr)

*Sophie Vaslin-Reimann*

LNE

[sophie.vaslin-reimann@lne.fr](mailto:sophie.vaslin-reimann@lne.fr)

## Les correspondants

---

Onema : Christian Jourdan

[christian.jourdan@onema.fr](mailto:christian.jourdan@onema.fr)

INERIS : François Lestremau

Référence du document : M.P. Strub, F. Lestremau – Journées thématiques « Analyses des OTC/ Analyse des Phtalates » – Rapport AQUAREF 2011 – 11 p.

|                           |                                            |
|---------------------------|--------------------------------------------|
| <b>Droits d'usage :</b>   | <i>Accès libre</i>                         |
| Couverture géographique : |                                            |
| Niveau géographique :     | <b>National</b>                            |
| Niveau de lecture :       | <b>Donneurs d'ordre, experts analystes</b> |
| Nature de la ressource :  | <b>Support de formation</b>                |

|     |                                                        |           |
|-----|--------------------------------------------------------|-----------|
| 1.  | <b>GLOSSAIRE .....</b>                                 | <b>8</b>  |
| 2.  | <b>CONTEXTE .....</b>                                  | <b>8</b>  |
| 3.  | <b>ORGANISATION DES SESSIONS .....</b>                 | <b>9</b>  |
| 4.  | <b>EXPLOITATION DE L'ENQUÊTE DE SATISFACTION .....</b> | <b>10</b> |
| 4.1 | Mode de diffusion de l'information .....               | 10        |
| 4.2 | appréciations générales .....                          | 10        |
| 4.3 | pérennisation .....                                    | 10        |
| 5.  | <b>CONCLUSIONS .....</b>                               | <b>10</b> |

---

**Liste des annexes :**

Annexe 1 : Programme des sessions d'échange,  
Annexe 2 : Bulletin d'inscription,  
Annexe 3 : Formulaire d'enquête de satisfaction,  
Annexe 4 : Support « Analyse des organo-étains »,  
Annexe 5 : Support « Analyse des phtalates ».

## RESUME

L'analyse des phtalates dans les milieux aquatiques est particulièrement difficile en raison de leur omniprésence dans l'environnement. En effet, de nombreuses sources de contamination sont possibles au cours de la chaîne prélèvement-analyse, et il est très délicat d'obtenir des blancs analytiques corrects. Lors de l'étude inter laboratoires menée en 2009 par l'INERIS, les laboratoires faisaient état de difficultés pour atteindre le niveau de blanc de 0,080 µg/L fixé par la norme NF EN ISO 18856. Ces difficultés perdurent, indiquant un manque de succès des laboratoires à identifier l'origine de ce problème en vue de le réduire.

Les organoétains (OTC) ont été, quant à eux, massivement utilisés pendant de nombreuses années pour des applications très variées, et leur présence dans les environnements marins a engendré, entre autres, des changements massifs du développement sexuel des mollusques.

Les protocoles analytiques les concernant incluent de nombreuses étapes de préparation d'échantillon qui nécessitent des précautions particulières notamment pour la phase de dérivation. Ainsi, un essai interlaboratoires organisé en 2008 par l'INERIS a permis de constater la difficulté des laboratoires à mettre en œuvre l'analyse des OTC.

C'est pourquoi une journée d'information dédiée à l'analyse de ces deux familles de substances dangereuses prioritaires a été élaborée par l'INERIS et présentée lors de deux sessions en mars et septembre 2011.

Le taux de fréquentation et la satisfaction exprimée par les participants valident le principe des journées thématiques, qui pourraient constituer un espace stable pour débattre des techniques analytiques et de leurs implications réglementaires, et participer à l'organisation de la communication entre la communauté des laboratoires prestataires et les gestionnaires de l'eau. Le présent rapport propose un programme à aborder lors des prochaines sessions.

**Mots clés (thématique et géographique) :**

**Analyse, organo-étains, OTC, phtalates,**

## ABSTRACTS

Analysis of phthalates in aquatic media is particularly difficult because of their ubiquity in the environment. Indeed, many sources of contamination may occur during sample collection and analysis, and it is very difficult to get compliant analytical blanks. According to inter laboratory studies conducted in 2009 by INERIS, laboratories had difficulties to fulfil the blank upper limit, i.e. 0.080 µg/L set by NF EN ISO 18856. These difficulties still persist, indicating a lack of success of laboratories to identify the origin of this problem in order to reduce it

TBT (OTC) was heavily used for many years for very different applications, and their presence in the marine environments led, among other things, to massive changes in the sexual development of molluscs. The relevant analytical protocols include many steps of sample preparation that require special precautions. Thus, an interlaboratory trial organized in 2008 by INERIS identified the difficulty of laboratories to implement the analysis of the OTC.

For these reasons, an information meeting devoted to the analysis of these two families of dangerous priority substances was elaborated by INERIS and proposed twice, in March and September 2011.

The attendance of each session and satisfaction expressed by participants validate the principle of such thematic meetings, which could constitute a stable space to discuss analytical techniques and their regulatory implications, and thus participate in the design of communication between the laboratories community and water managers. This report proposes a programme to address the next sessions.

**Key words (thematic and geographical area):**

**Analysis, organo-tin compounds, OTC, phthalates**

## PRÉAMBULE

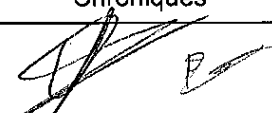
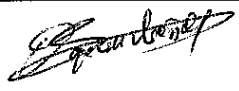
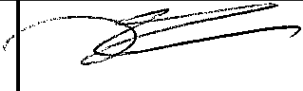
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

La responsabilité de l'INERIS ne pourra être engagée si les informations qui lui ont été communiquées sont incomplètes ou erronées.

Les avis, recommandations, préconisations ou équivalent qui seraient portés par l'INERIS dans le cadre des prestations qui lui sont confiées, peuvent aider à la prise de décision. Etant donné la mission qui incombe à l'INERIS de par son décret de création, l'INERIS n'intervient pas dans la prise de décision proprement dite. La responsabilité de l'INERIS ne peut donc se substituer à celle du décideur.

Le destinataire utilisera les résultats inclus dans le présent rapport intégralement ou sinon de manière objective. Son utilisation sous forme d'extraits ou de notes de synthèse sera faite sous la seule et entière responsabilité du destinataire. Il en est de même pour toute modification qui y serait apportée.

L'INERIS dégage toute responsabilité pour chaque utilisation du rapport en dehors de la destination de la prestation.

|         | Rédaction                                                                                                                                | Vérification                                                                                      | Approbation                                                                                             |
|---------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| NOM     | Marie-Pierre STRUB<br>François LESTREMAU                                                                                                 | Olivier AGUERRE-<br>CHARIOL                                                                       | Nicolas ALSAC                                                                                           |
| Qualité | Référent analyses<br>physico-chimiques<br>Ingénieur à l'Unité<br>« Innovation pour la<br>Mesure »<br>Direction des Risques<br>Chroniques | Responsable de l'Unité<br>« Innovation pour la<br>Mesure »<br>Direction des Risques<br>Chroniques | Responsable du Pôle<br>« Caractérisation de<br>l'Environnement »<br>Direction des Risques<br>Chroniques |
| Visa    |                                                       |                |                    |

## 1. GLOSSAIRE

|        |                                                                                     |
|--------|-------------------------------------------------------------------------------------|
| DEHP   | : di (éthyl, 2-hexyl) phtalate,                                                     |
| TBT    | : tributyl étain,                                                                   |
| ICP/MS | : émission atomique induite par torche à plasma couplée à un spectromètre de masse, |
| PBDEs  | : polybromodiphényl éthers,                                                         |
| OTC    | : composés organostanniques, organo-étains.                                         |

## 2. CONTEXTE

Les phtalates sont utilisés depuis 50 ans et 3 millions de tonnes sont produits chaque année. On les retrouve pour de nombreuses utilisations telles que les plastiques, les cosmétiques,... Ils sont ainsi largement répandus et leur effet sur l'environnement est désormais attentivement suivi. Le di (éthyl, 2-hexyl) phtalate (DEHP) a été classé comme substance dangereuse prioritaire par la directive cadre eau.

L'analyse des phtalates est ainsi particulièrement difficile en raison de leur omniprésence dans l'environnement. En effet, de nombreuses sources de contamination sont possibles et il est très délicat d'obtenir des blancs analytiques corrects. Lors de l'étude inter laboratoires menée en 2009 par l'INERIS, les laboratoires faisaient état de difficultés pour atteindre le niveau de blanc de 0,080 µg/L fixé par la norme NF EN ISO 18856. Ces difficultés perdurent, indiquant un manque de succès des laboratoires à identifier l'origine de ce problème en vue de le réduire.

De manière analogue, les organoétains (OTC) ont été massivement utilisés pendant de nombreuses années comme agent anti-fouling (anti-encrassement biologique) pour les peintures navales. Ils sont également employés comme stabilisateur de PVC ou fongicides. De ce fait, les OTC les plus répandus (tributylétain (TBT), dibutylétain, triphénylétain) ont été classés comme substance prioritaire par la directive cadre eau (DCE).

L'analyse des OTC dans la matrice eau est décrite par la norme NF EN ISO 17353 et dans les sédiments par la norme NF T90-250. Les protocoles analytiques incluent de nombreuses étapes de préparation d'échantillon qui nécessitent des précautions particulières notamment pour la phase de dérivation. Ainsi, un essai interlaboratoires organisé en 2008 par l'INERIS a permis de constater la difficulté des laboratoires à mettre en œuvre l'analyse des OTC.

Du fait de leur nature organo-métallique, la détermination des OTC peut s'effectuer par de nombreux types de détecteur : photomètre de flamme (pulsée), spectromètre de masse, absorption atomique,... Cependant, ces détecteurs ne permettent pas d'atteindre les seuils de sensibilité requis par la DCE notamment pour le TBT. De meilleures limites de quantification pour l'analyse des OTC peuvent être atteintes par chromatographie à phase gazeuse avec une détection par torche à plasma couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS), ainsi que décrit dans la fiche méthode AQUAREF MA-39.

Afin de partager les avancées obtenues par AQUAREF dans le domaine de l'analyse de ces deux familles de polluants<sup>1</sup>, l'INERIS a proposé, sous l'égide d'Aquaref, deux sessions d'information, de deux demi-journées chacune, visant à rappeler :

- la démarche analytique afin de limiter les sources de contamination potentielle en phtalates,
- la démarche analytique pour l'analyse des OTC en soulignant les précautions à considérer. Une présentation théorique et pratique du couplage GC/ICPMS a également été proposée.

Ce rapport fait le point du déroulement de ces deux sessions, au travers de l'exploitation de l'enquête de satisfaction, et propose des développements dans le cadre des échanges entre AQUAREF et les laboratoires prestataires.

### **3. ORGANISATION DES SESSIONS**

La programmation des sessions a été annoncée par le biais du site AQUAREF, des associations de laboratoires (ASLAE, ALCESE, COPREC), et des commissions de normalisation « qualité de l'eau - analyse physico-chimique » dépendant de la commission T90A.

Les pages correspondantes du site AQUAREF ont été consultées environ 350 fois, le programme (Annexe 1) chargé 150 fois environ, et le bulletin d'inscription (Annexe 2) 45 fois.

**Les sessions conformes au programme distribué sur le site AQUAREF, se sont déroulées les :**

- 24 mars 2011, : 21 participants,
- 22 septembre 2011, : 6 participants.

**Les participants représentent 20 raisons sociales différentes, dont :**

- 1 Agence de l'eau,
- 1 fabricant de matériel,
- 2 partenaires AQUAREF,
- 2 exploitants de STEU,
- 14 laboratoires prestataires, dont 6 publics.

Lors de chaque session, nous avons noté que la discussion s'était facilement engagée, non seulement entre les orateurs et les participants, mais aussi entre participants, lesquels font librement part de leur expérience sans qu'aucune attitude protectionniste ne soit observée.

Une enquête de satisfaction (Annexe 3) a été distribuée à la fin de chaque session, 20 formulaires nous ont été remis ou retournés.

---

<sup>1</sup> Fiche méthodes MA-33, MA-39 (OTC) ; voir également la bibliographie de l'annexe 5

## **4. EXPLOITATION DE L'ENQUÊTE DE SATISFACTION**

### **4.1 MODE DE DIFFUSION DE L'INFORMATION**

Parmi les moyens d'information qui leur ont permis d'avoir connaissance du déroulement des journées techniques, 6 participants citent le site AQUAREF, 4 la distribution de plaquettes à l'occasion d'autres événements, et 11 d'autres sources, en particulier leur association. Notons cependant que si le site AQUAREF n'est pas la source d'information initiale, en revanche, le bulletin d'inscription ne pouvait être obtenu que sur celui-ci.

### **4.2 APPRECIATIONS GENERALES**

Si 19 participants seulement jugent l'organisation de ces journées utiles, aucun ne l'a jugée inutile. Les questionnaires reçus soulignent unanimement la satisfaction d'avoir trouvé un espace de partage libre, à la fois des avancées d'AQUAREF et des expériences individuelles.

### **4.3 PERENNISATION**

19 participants expriment le souhait d'une pérennisation de ce type de rencontres, à une fréquence annuelle (12) ou semestrielle (7). En revanche 4 seulement accepteraient de prendre une part active dans leur animation.

**Parmi les sujets d'intérêt cités, on trouve, par ordre de préférence :**

- PBDEs et alkylphénols, (100<sup>2</sup>),
- composés perfluorés, chloroalcanes, résidus médicamenteux, (57),
- métaux aux niveaux de la DCE, micropolluants émergents (susceptibles de réglementation à court ou moyen terme), prise en compte des MES (17),
- ammoniums quaternaires, IHV, préleveurs passifs (9),
- analyse des sédiments(4).

On notera l'influence de l'actualité réglementaire dans ces préoccupations.

12 participants seraient volontaires pour des travaux en groupes restreints sur l'un ou plusieurs des sujets cités. Ils pourraient constituer le noyau du groupe de travail thématique sur la « Mesure des contaminants dans les systèmes d'assainissement » (SGT 8) (action IB02, sous action 1).

## **5. CONCLUSIONS**

Le principe des journées thématiques semble validé par le taux de fréquentation et la satisfaction exprimée par les participants. Pérennes, elles pourraient constituer un espace stable dans lequel inscrire les débats relatifs aux techniques analytiques et aux implications réglementaires qui en découlent, identifié comme tel par les laboratoires prestataires, et participant à l'organisation de la communication entre leur communauté et les gestionnaires de l'eau.

---

<sup>2</sup> Indice d'intérêt des participants pour le sujet, calculé à partir de la fréquence et du rang de citation des sujets, normalisé à 100 pour les sujets les plus demandés.

**Les sujets les plus souhaités pour de futures sessions se répartissent entre :**

- sujets présentant une complexité analytique (PBDE, alkylphénols, perfluorés, chloroalcanes, métaux aux niveaux de la DCE, résidus médicamenteux, ammoniums quaternaires, analyse des sédiments), et
- propositions motivées par un sentiment d'absence de prescriptions techniques formelles :
  - o Prise en compte des MES, PBDEs: à partir de quel taux de MES filtrer et comment reconstituer la concentration « eau totale » ;
  - o Micropolluants émergents : parmi les substances en discussion à l'Europe, quelles sont celles qui sont les plus susceptibles d'être retenues lors de la décision finale ou comment placer judicieusement l'investissement d'un développement méthodologique ;
  - o Préleveurs passifs : auront-ils une reconnaissance pour les programmes de surveillance et à quelle échéance, en lien avec l'investissement en développement méthodologique ?

Les préoccupations exprimées par les laboratoires sont déjà pour bon nombre au cœur des programmes d'AQUAREF.

Des discussions régulières avec les laboratoires ne peuvent que nourrir les conclusions de nos travaux. Il serait cependant prématuré d'attendre des retours sur les informations transmises avant un temps d'appropriation par les différents participants.

**Dans l'esprit d'apporter une réponse à certaines de ces demandes, l'INERIS organisera en 2012 :**

- une à deux sessions sur le thème « prise en main de l'outil d'étalonnage multivarié pour le dosage des chloroalcanes », ainsi que trois réunions environ du « SGT 8 : analyse des eaux résiduaires » au cours desquelles les sujets alkylphénols, MES, PBDEs, perfluorés pourront être abordés.

À l'occasion de ces rencontres 2012, nous nous attacherons à réinterroger les participants de 2011 sur l'usage qui a été fait des informations qui leur ont été transmises.

Cependant, il apparaît que certains participants, ayant eu connaissance des deux sessions 2011 par le biais de leurs associations représentatives ou de leurs participations à des commissions de normalisation, ignorent que certaines réponses (analyse des PBDE, des perfluorés, par exemple) ont déjà été en partie développées. Il conviendra de réfléchir à un mode de diffusion plus proactif de la synthèse des travaux AQUAREF déjà disponible.

## **ANNEXE 1**

---

### **Programme des sessions d'échange**

**AQUAREF**, laboratoire national de référence pour la surveillance des milieux aquatiques, est né de la nécessité de renforcer l'expertise française dans le domaine de la surveillance des milieux aquatiques à partir de la mise en réseau des compétences et des capacités de recherche des cinq établissements publics directement concernés :

**BRGM, CEMAGREF, IFREMER, INERIS et LNE**

Organisé autour de 2 des axes forts de la directive cadre sur l'eau (DCE), la chimie et l'hydrobiologie, le laboratoire de référence a pour objectif d'appuyer les pouvoirs publics autour de 2 domaines au cœur de la surveillance des milieux aquatiques :

**La qualité de la donnée**

**Le devenir de la surveillance des milieux aquatiques**

Plus d'informations sur [www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr)

L'**inscription** à cette journée, **comprenant le déjeuner**, est **gratuite**. Pour assurer la qualité des échanges lors de la visite des laboratoires, le nombre de participants est limité à 30. En raison de la modularité de la journée, merci de compléter le formulaire d'inscription en ligne pour permettre une meilleure prise en compte de vos souhaits.

**Inscriptions :** [cecile.levasseur@ineris.fr](mailto:cecile.levasseur@ineris.fr)

**Contact :** [marie-pierre.strub@ineris.fr](mailto:marie-pierre.strub@ineris.fr)

⇒ **Accès à l'INERIS, Verneuil**

**Par les transports en commun :**

- Par le train depuis PARIS Gare du Nord : Trains au départ de la Gare du Nord (Grandes lignes), pour la Gare de Creil.
- Prendre un taxi (Station face à la Gare, temps de trajet jusqu'à l'INERIS environ 10 minutes).

**Par la route :**

- Plan d'accès téléchargeable [www.ineris.fr/centredoc/plan-ineris.pdf](http://www.ineris.fr/centredoc/plan-ineris.pdf)



# JOURNÉE TECHNIQUE

24 mars 2011

INERIS – Parc ALATA– Verneuil-en-Halatte (60550)



## Analyse des organo-étains et/ou

## Analyse des phtalates

### Journée technique à destination des laboratoires d'analyse des milieux aquatiques



# PROGRAMME MATINEE

09:30

Accueil des participants



Les phtalates sont utilisés depuis 50 ans et 3 millions de tonnes sont produits chaque année. On les retrouve pour de nombreuses utilisations telles que les plastiques, les cosmétiques,.... Ils sont ainsi largement répandus et leur effet sur l'environnement est désormais attentivement suivi. Le di(éthyl,2-hexyl)phtalate (DEHP) a été classé comme substance dangereuse prioritaire par la directive cadre eau. L'analyse des phtalates est ainsi particulièrement difficile en raison de leur omniprésence dans l'environnement. En effet, de nombreuses sources de contamination sont possibles et il est très délicat d'obtenir des blancs analytiques corrects. Lors de l'étude interlaboratoires menée en 2009 par l'INERIS, les laboratoires faisaient état de difficultés pour atteindre le niveau de blanc de 0,080 µg/L fixé par la norme NF EN ISO 18856. De plus, ces difficultés perdurent, indiquant un manque de succès des laboratoires à identifier l'origine de ce problème en vue de le réduire. Face à ce constat, des mesures strictes doivent être prises par les laboratoires afin que leurs performances se rapprochent de celles recommandées par la norme.

L'INERIS propose ainsi, sous l'égide d'AQUAREF, une journée d'information visant à rappeler la démarche analytique afin de limiter les sources de contamination potentielle en phtalates.

L'information délivrée considérera les différentes étapes de la démarche analytique (prélèvement, préparation d'échantillon, analyse chromatographique) et soulignera les sources de contamination et les moyens d'y remédier.

Cette matinée s'adresse à tout personnel de laboratoire intéressé par les analyses de phtalates.

**10:00** **Mot d'accueil :** N. Alsac, INERIS

**10:10** **Analyse des phtalates dans les milieux aquatiques continentaux**  
F. Lestremau, INERIS

- Contexte de l'analyse des phtalates
- Sources potentielles de contamination et des moyens d'y remédier
- Questions/Réponses

**11:15** **Présentation pratique dans le laboratoire** F. Lestremau, H. Adrien  
INERIS

- Visite du laboratoire d'analyse organique
- Illustration en situation des principaux points évoqués dans la présentation et échange avec les personnels en charge de l'analyse dans le laboratoire

**12:30** **Déjeuner**

# PROGRAMME APRES-MIDI



Les organoétains (OTC) ont été massivement utilisés pendant de nombreuses années comme agent anti-fouling (anti-encrassement biologique) pour les peintures navales. Ils sont également employés comme stabilisateur de PVC ou fongicides. Leur présence dans les environnements marins a engendré, entres autres, des changements massifs du développement sexuel des mollusques. De ce fait, les OTC les plus répandus (tributylétain (TBT), dibutylétain, triphénylétain) ont été classés comme substances prioritaires par la directive cadre eau (DCE).

L'analyse des OTC dans la matrice eau est décrite par la norme NF EN ISO 17353 et dans les sédiments par la norme NF T90-250. Les protocoles analytiques incluent de nombreuses étapes de préparation d'échantillon qui nécessitent des précautions particulières notamment pour la phase de dérivation. Ainsi, un essai interlaboratoires organisé en 2008 par l'INERIS a permis de constater la difficulté des laboratoires à mettre en œuvre l'analyse des OTC.

Du fait de leur nature organo-métallique, la détermination des OTC peut s'effectuer par de nombreux types de détecteur : photomètre de flamme (pulsée), spectromètre de masse, absorption atomique,... Cependant, ces détecteurs ne permettent pas d'atteindre les seuils de sensibilité requis par la DCE notamment pour le TBT. De meilleures limites de détection pour l'analyse des OTC peuvent être atteintes par chromatographie à phase gazeuse avec une détection par torche à plasma couplée à un spectromètre de masse (ICP-MS).

L'INERIS propose ainsi, sous l'égide d'AQUAREF, une journée technique sur l'analyse des organoétains. L'information rappellera la démarche analytique pour l'analyse des OTC en soulignant les précautions à considérer. Une présentation théorique et pratique du couplage GC/ICPMS sera également proposée.

Cette après-midi, au cours de laquelle les temps d'échange seront nombreux, s'adresse à tout personnel de laboratoire intéressé par les analyses des OTC, et en particulier par le couplage GC/ICPMS.

**14:00** **Mot d'accueil :** N. Alsac, INERIS

**14:10** **Analyse des OTC dans les milieux aquatiques :** F. Lestremau, INERIS

- Contexte/ analyse des OTC suivant les méthodes normalisées
- Présentation du couplage GC/ICPMS
- Applications à l'analyse des OTC
- Résultats obtenus/validation/performances

**15:45** **Démonstration au laboratoire :** F. Lestremau, K. Tack, L. Meunier, INERIS

- Visite du laboratoire d'analyse minérale
- Présentation de l'appareillage GC-ICP/MS
- Présentation de l'interface
- Démonstration d'analyse des OTC par GC/ICPMS et échange avec les personnels en charge de l'analyse dans le laboratoire

**17:00** **Fin** (possibilité de retour vers la gare de Creil par navette INERIS)

## **ANNEXE 2**

---

### **Bulletin d'inscription**

## JOURNEE TECHNIQUE

24 mars 2011

À l'INERIS - Parc technologique ALATA - BP 2 - 60550 Verneuil-en-Halatte

En partenariat avec l'ONEMA



### Analyse des organo-étains et/ou Analyse des phtalates

#### Participant

(Remplir un bulletin  
par participant - Merci)

M./Mme/Mlle..... Prénom .....  
Fonction ..... Téléphone .....  
Service ..... Télécopie.....  
E-mail .....

#### Organisme

Raison sociale .....  
Adresse .....  
Ville ..... Code postal .....

#### Inscription (gratuite)

Participera à  
☐ Session « phtalates » (matinée)  
☐ Session « organo-étains » (après-midi)  
☐ Déjeuner (offert)

*Pour des raisons d'organisation, l'inscription est obligatoire.*

#### Expérience acquise

Pratique l'analyse des phtalates en routine ☐ ne pratique pas ☐  
(depuis \_\_\_\_\_ ans)  
Pratique l'analyse des OTC en routine ☐ ne pratique pas ☐  
(depuis \_\_\_\_\_ ans)

**PLACES LIMITEES**

Bulletin d'inscription à retourner avant le 10 mars 2011

À l'attention de :

**Cécile Levasseur**

Tél. : 03 44 55 66 31

Fax : 03 44 55 68 72

E-mail : [cecile.levasseur@ineris.fr](mailto:cecile.levasseur@ineris.fr)

## **ANNEXE 3**

---

### **Formulaire d'enquête de satisfaction**

## Analyse des micropolluants dans les rejets

### Journée d'information des laboratoires : phtalates, organo-étains

jeudi 24 mars 2011

|                      |
|----------------------|
| <b>QUESTIONNAIRE</b> |
|----------------------|

NOM : .....

Prénom : .....

Etablissement : .....

Mail : .....

Téléphone : .....

Vous avez pris part à :  $\frac{1}{2}$  journée **phtalates** ☐  $\frac{1}{2}$  journée **organo-étains** ☐

Comment avez-vous été informé de la tenue de cette journée ?

- ☐ Site internet AQUAREF
- ☐ Plaqueette
- ☐ Autre (s) : .....

Cette rencontre vous a-t-elle été utile ?

- ☐ OUI ☐ NON

Souhaitez-vous qu'AQUAREF partage régulièrement les avancées de ses travaux sous cette forme?

- ☐ OUI ☐ NON

À quelle fréquence : ☐ 1 par an ☐ 2 par an ☐ 1 tous les 2 ans

Listes des sujets techniques que vous souhaiteriez aborder (classer par ordre de priorité)

—

—

—

— .....

Seriez-vous prêt à y participer en tant qu'orateur ? ☐ OUI ☐ NON

Souhaiteriez-vous participer à des travaux techniques en groupes restreints ?

- ☐ OUI ☐ NON

Listes des sujets techniques auxquels vous souhaiteriez collaborer (classer par ordre de priorité)

—

—

—

Merci !

## **ANNEXE 4**

---

**Support « Analyse des organo-étains »**

# Journée technique Analyse des Organoétains



## Plan de la formation

**1. Contexte sur les organoétains (OTC)**

**2. Méthodes d'analyses des OTC**

**3. Analyse des OTC par le couplage  
GC-ICPMS**

## **Plan de la formation**

**1. Contexte sur les organoétains (OTC)**

**2. Méthodes d'analyses des OTC**

**3. Analyse des OTC par le couplage  
GC-ICPMS**



## L'étain et les OTC

Etain: Sous forme inorganique (minérale)



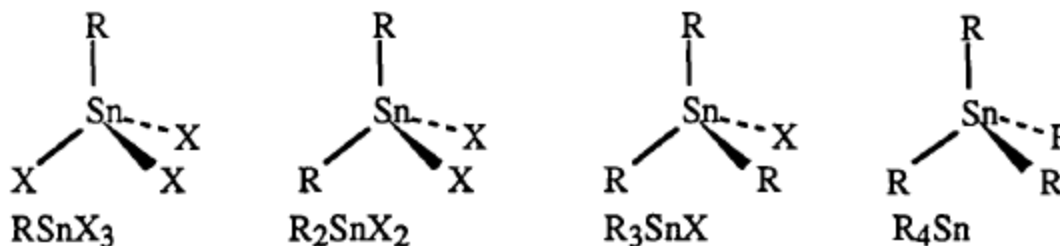
**Organoétains (OTC): origine anthropique**



OTC bien plus toxique que la forme minérale

## Contexte

- Organoétains (OTC): composés organiques contenant une liaison étain – carbone
- Formule des OTC :  $R_nSnX_{(4-n)}$  avec  $n=\{1 ; 2 ; 3 ; 4\}$



Composé mono, di, tri et tétra substitué de l'étain

## Utilisation industrielle des OTC

| Composé                                                                        | Application                                                                                                                                                                                                                                               |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Monobutylétain (MBT)                                                           | stabilisateur de chlorure de polyvinyle (PVC)<br>catalyseur<br>précurseur pour traitement du verre                                                                                                                                                        |
| Dibutylétain (DBT)                                                             | stabilisateur de PVC<br>catalyseur pour mousses polyuréthanes et silicones<br>imperméabilisants                                                                                                                                                           |
| Tributylétain (TBT, biocide, surtout fongicide et mollusquicide; désinfectant) | peintures antifouling<br>traitement du bois et des pierres<br>préservation des textiles<br>peintures à l'eau<br>tuyauterie et système de refroidissement<br>industrie du papier<br>industrie du cuir<br>brasserie<br>maçonnerie<br>lutte contre parasites |
| Triphénylétain (TPT, fongicide)                                                | pesticide agrochimique<br>peintures antifouling                                                                                                                                                                                                           |

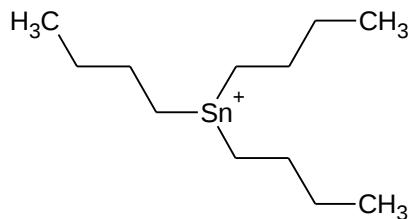
## Contexte

| Composés d'organoétains | Hautement toxiques pour                                     |
|-------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Triméthylétains         | Insectes, oiseaux et mammifères                             |
| Triéthylétains          | Mammifères                                                  |
| Tripopylétains          | Bactéries Gram négatif                                      |
| Tributylétains          | Poissons, mollusques, champignons et bactéries Gram positif |
| Triphénylétains         | Poissons, champignons et mollusques                         |
| Tricyclohexylétains     | Acariens                                                    |

Source: Bertrand, E., Girard D. & Savy A.(2005). *Approche d'évaluation de toxicité des organoétains en mélange*. Rennes.

## Contexte

Le plus largement utilisé et l'un des plus toxiques des OTC est le tributylétain (TBT).



toxicité selon leur degré de substitution :  
Mono-substitué < Di-substitué < Tri-substitué

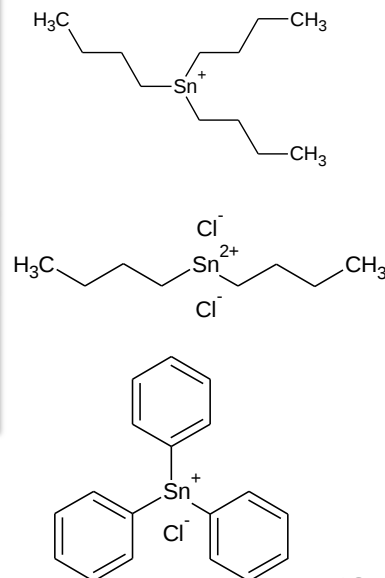


**Besoin de spéciation des OTC**

## Contexte

# Réglementation Directive Cadre Eau (DCE)

| Liste des substances prioritaires | NQE<br>(Circulaire DCE 2007/23 du 07/05/2007) | NQE /3           |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------|------------------|
| Tributylétain cation              | 0,2 ng/L                                      | 0,06 ng/L cation |
| Dichlorure de Dibutylétain        | 170 ng/L cation                               | 57 ng/L cation   |
| Chlorure de Triphénylétain        | 10 ng/L cation                                | 3,3 ng/L cation  |



## Mesure des OTC

### Méthodes analytiques officielles

- **Qualité de l'eau**                      **Norme NF EN ISO 17353**
- **Qualité de l'eau**                      **Norme NF T90-250**  
   **(sédiments)**
- **Qualité du sol**                        **Norme NF ISO 23161**
- **Pas de méthode normalisée pour les biotes**

## Contexte

### Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Organoétains (septembre 2008)

#### Principales conclusions

- Les laboratoires rencontrent des difficultés pour analyser les organoétains (à l'exception du tributylétain)
- Les laboratoires simplifient l'utilisation de la norme NF ISO 17353  
Emploi d'un seul étalon interne alors que tous ceux préconisés devraient être utilisés
- La simplification de la norme sur ce point semble ainsi prématurée au regard des résultats des EIL

EIL organoétains



EIL organoétains

## Plan de présentation

**1. Contexte sur les organoétains (OTC)**

**2. Méthodes d'analyses des OTC**

**3. Analyse des OTC par GC-ICPMS**

## L'étain et les OTC

- Analyse totale de l'étain par réaction avec acide nitrique et détermination photométrique
- Utilisation d'autres réactifs (cacitheline, dithiol, ...) avec détection spectrophotométrique
- Absorption atomique (AAS), ICP-AES
- ....

**=> Analyse de l'étain total (Sn + OTC)**



**Spéciation des formes organiques de l'étain**

## Analyse des OTC

### Méthodes d'extraction des OTC

**Eaux:** extraction liquide/liquide, extraction sur support solide, microextraction en phase liquide, microextraction sur support solide

**Sédiments, biotes :** extraction liquide/solide, extraction en phase solide (purification), fluide supercritique

**Table 2**  
Sample techniques of extraction applied within a representative selection of research and application papers dealing with tin speciation analysis in environmental and biological samples using several detectors.

| Matrix                                                                                    | Species                                                          | Techniques of Extraction |                   |                           |         |                              |                             | Reference |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|---------|------------------------------|-----------------------------|-----------|
|                                                                                           |                                                                  | Liquid-Liquid (ELL)      | Solid-Phase (SPE) | Supercritical Fluid (SFE) | Soxhlet | Liquid-Phase Microextraction | Solid-Phase Microextraction |           |
| Snails, sediments                                                                         | MBT, DBT, TBT                                                    |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [16]      |
| Coral and branchlets                                                                      | TBT, DBT, MBT                                                    | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [18]      |
| Mussels, clams and cockles                                                                | TBT, DBT, MBT, TPhT, TeBT, TeHT, MOcT, DOcT                      |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [19]      |
| Human Urine                                                                               | TBT, DBT, MBT, TeBT, TPhT, DPhT, MPhT                            | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [45]      |
| Standards                                                                                 | TBT, DBT, MBT                                                    |                          |                   |                           |         |                              | X                           | [52]      |
| Water, sediment and bivalve mussels                                                       | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, MOcT, DOcT, TOcT                |                          |                   |                           |         | X                            |                             | [61]      |
| Waters, sediment and mussel                                                               | MBT, DBT, TBT                                                    | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [84]      |
| Sediment                                                                                  | BT, PhT                                                          | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [90]      |
| Environmental and biological samples                                                      | TBT, DBT, MBT                                                    |                          |                   |                           |         | X                            |                             | [112]     |
| Biota                                                                                     | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [177]     |
| Oysters, fish                                                                             | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [178]     |
| Seawater and sediment                                                                     | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, MOcT, DOcT, TOcT, Sn inorg      | X                        | X                 |                           |         |                              |                             | [179]     |
| Human Urine                                                                               | TBT, DBT, MBT, TeBT, DPhT, MPhT                                  |                          |                   |                           |         |                              | X                           | [180]     |
| Wastewater, seawater                                                                      | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [181]     |
| Marine Sediment and biota                                                                 | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, Sn total                        |                          |                   |                           | X       |                              |                             | [182]     |
| Seawater                                                                                  | MMT, DMT, TMT                                                    |                          |                   |                           |         | X                            |                             | [183]     |
| Sediments                                                                                 | TBT, DBT, MBT, BT                                                |                          |                   |                           |         |                              | X                           | [185]     |
| Sediment and biota                                                                        | TBT, DBT, MBT                                                    | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [186]     |
| Fish                                                                                      | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [187]     |
| Environmental samples (sediment, river water, wastewater, sewage sludge, sand and oyster) | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  | X                        | X                 |                           |         |                              |                             | [188]     |
| Waters of rivers, sediments                                                               | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, MOcT, DOcT, TOcT                | X                        | X                 |                           |         |                              |                             | [189]     |
| Natural Quartz Sand                                                                       | TBT                                                              | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [190]     |
| Sediments, mussel                                                                         | MBT, DBT, TBT                                                    | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [191]     |
| Sediments                                                                                 | MBT, DBT, TBT                                                    |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [194]     |
| Shellfish, finfish, water and sediment                                                    | MBT, DBT, TBT, TOcT                                              | X                        | X                 |                           |         |                              |                             | [195]     |
| Water, sediment                                                                           | TBT, DBT, MBT                                                    | X                        | X                 |                           |         |                              |                             | [196]     |
| Soil, sediment                                                                            | TMT, DMT, MMT, TBT, DBT, MBT, DOcT, MOcT                         |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [197]     |
| Oyster                                                                                    | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [198]     |
| Oysters, fish                                                                             | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [199]     |
| Seawater, sediment                                                                        | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, TOcT, DOcT, MOcT                | X                        | X                 |                           |         |                              |                             | [200]     |
| Water                                                                                     | MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT                                  |                          |                   |                           |         |                              | X                           | [201]     |
| Sediments                                                                                 | MBT, DBT, TBT                                                    |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [202]     |
| Water, sludge                                                                             | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  | X                        | X                 |                           |         |                              |                             | [203]     |
| Sediment                                                                                  | DBT, TBT                                                         |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [204]     |
| Soils                                                                                     | TPhT                                                             |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [205]     |
| Sediment                                                                                  | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [206]     |
| Soil                                                                                      | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, TOcT, DOcT, MOcT                |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [209]     |
| Sediment                                                                                  | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [210]     |
| Tin stock standard solution                                                               | TBT, DBT, MBT                                                    |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [211]     |
| Agricultural Soils                                                                        | Fenbutatin oxide (FBTO): [bis[tris(2-methyl-2-phenylpropyl)tin]] | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [212]     |
| Beans, algae                                                                              | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [213]     |
| Textile, plastic                                                                          | TBT, TPhT, TBT                                                   |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [216]     |
| Shellfish                                                                                 | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [217]     |
| Water                                                                                     | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                                  |                          |                   |                           | X       |                              |                             | [218]     |

R. Carvalho Oliveira, R. Erthal Santelli,  
Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review, Talanta, 82, 2010, 9-24

**Table 2**

Sample techniques of extraction applied within a representative selection of research and application papers dealing with tin speciation analysis in environmental and biological samples using several detectors.

| Matrix                                                                                    | Species                                                     | Techniques of Extraction |                   |                           |         |                              |                             | Reference |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------|---------------------------|---------|------------------------------|-----------------------------|-----------|
|                                                                                           |                                                             | Liquid-Liquid (ELL)      | Solid-Phase (SPE) | Supercritical Fluid (SFE) | Soxhlet | Liquid-Phase Microextraction | Solid-Phase Microextraction |           |
| Snails, sediments                                                                         | MBT, DBT, TBT                                               |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [16]      |
| Coral and branchlets                                                                      | TBT, DBT, MBT                                               | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [18]      |
| Mussels, clams and cockles                                                                | TBT, DBT, MBT, TPhT, TeBT, TcHT, MOcT, DOcT                 |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [19]      |
| Human Urine                                                                               | TBT, DBT, MBT, TeBT, TPhT, DPhT, MPhT                       | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [45]      |
| Standards                                                                                 | TBT, DBT, MBT                                               |                          |                   |                           |         |                              | X                           | [52]      |
| Water, sediment and bivalve mussels                                                       | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, MocT, DOcT, TOcT           |                          |                   |                           |         | X                            |                             | [61]      |
| Waters, sediment and mussel                                                               | MBT, DBT, TBT                                               | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [84]      |
| Sediment                                                                                  | BT, PhT                                                     | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [90]      |
| Environmental and biological samples                                                      | TBT, DBT, MBT                                               |                          |                   |                           |         | X                            |                             | [112]     |
| Biota                                                                                     | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                             |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [177]     |
| Oysters, fish                                                                             | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                             |                          | X                 |                           |         |                              |                             | [178]     |
| Seawater and sediment                                                                     | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, MOcT, DOcT, TOcT, Sn inorg | X                        | X                 |                           |         |                              |                             | [179]     |
| Human Urine                                                                               | TBT, DBT, MBT, TeBT, DPhT, MPhT                             |                          |                   |                           |         |                              | X                           | [180]     |
| Wastewater, seawater                                                                      | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                             | X                        |                   |                           |         |                              |                             | [181]     |
| Marine Sediment and biota                                                                 | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, Sn total                   |                          |                   |                           | X       |                              |                             | [182]     |
| Seawater                                                                                  | MMT, DMT, TMT                                               |                          |                   |                           |         | X                            |                             |           |
| Sediments                                                                                 | TBT, DBT, MBT, BT                                           |                          |                   |                           |         |                              |                             |           |
| Sediment and biota                                                                        | TBT, DBT, MBT                                               | X                        |                   |                           |         |                              |                             |           |
| Fish                                                                                      | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                             | X                        |                   |                           |         |                              |                             |           |
| Environmental samples (sediment, river water, wastewater, sewage sludge, land and oyster) | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT                             | X                        | X                 |                           |         |                              |                             |           |
| Waters of rivers, sediments                                                               | TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, MOcT, DOcT, TOcT           | X                        | X                 |                           |         |                              |                             |           |

R. Carvalho Oliveira, R. Erthal Santelli, Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review, Talanta, 82, 2010, 9-24

## Analyse des OTC

### Méthodes analytiques pour la spéciation des OTC

- **Chromatographie en phase liquide**

Échange d'ions, phase normale, paire d'ions, Chromatographie d'exclusion stérique, fluide supercritique, ...

+ : injection directe des échantillons

- : Interface avec les détecteurs délicate

- **Chromatographie en phase gazeuse**

- : Besoin de dériver les organoétains

+ : Interface plus simple avec les détecteurs

## Analyse des OTC

### Méthodes analytiques pour la spéciation des OTC

- **Chromatographie en phase liquide**

Échange d'ions, phase normale, paire d'ions, Chromatographie d'exclusion stérique, fluide supercritique, ...

+: injection directe des échantillons

-: Interface avec les détecteurs délicate

- **Chromatographie en phase gazeuse**

-: Besoin de dériver les organoétains

+: Interface plus simple avec les détecteurs



Méthode analytique généralement choisie

## Analyse des OTC

### Principaux détecteur des OTC après couplage GC

#### **Absorption**

Absorption atomique (AAS)

#### **Emission**

Photomètre de flamme (FPD)

Photomètre de flamme pulsée (PFPD)

Spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP AES)

#### **Masse:**

Spectromètre de masse (MS)

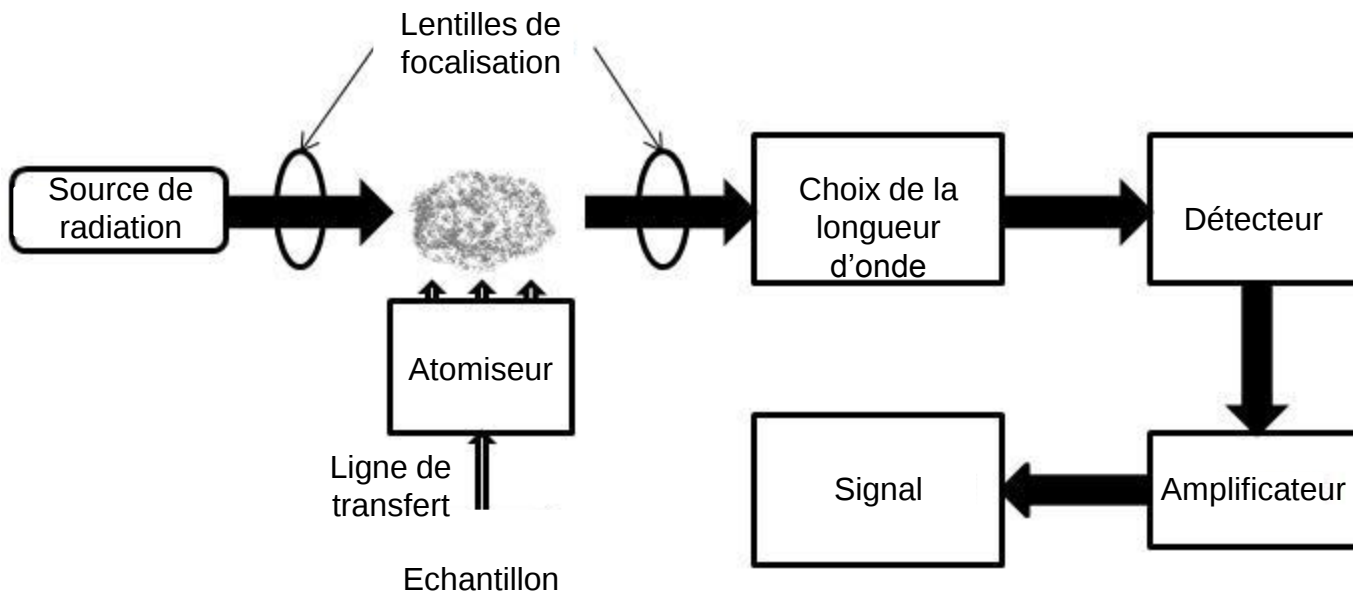
Spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)

Détection par ionisation de flamme (FID) possible (mais peu sensible)

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

Détection par absorption atomique (AAS) → Loi de Beer-Lambert



Espèce ionisé dans une flamme ou un four (quartz ou graphite)

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par photométrie de flamme (FPD)

#### Flamme continue

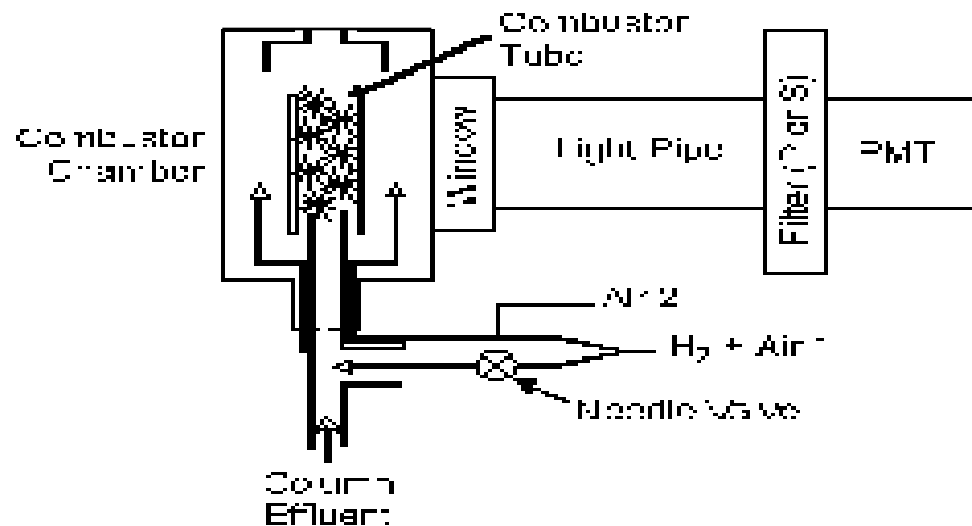
$H_2$ : ~200 mL/min

Air: ~100 -300 mL/min

Filtre: 690 nm

(lien Sn-H, lumière rouge)

Large quantité d'hydrogène nécessaire



# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)

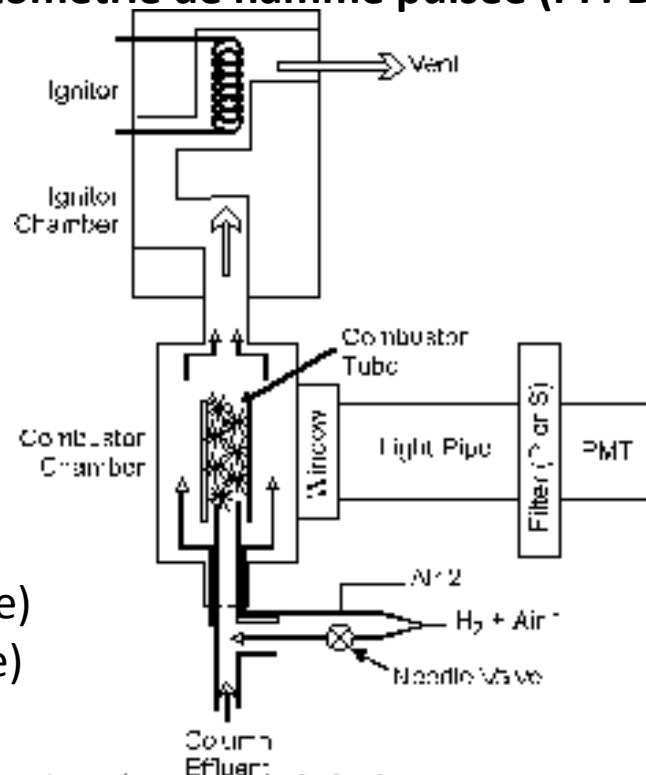
#### Flamme pulsée

3 à 4 cycle par seconde

Filtre:

690 nm (lien Sn-H, lumière rouge)

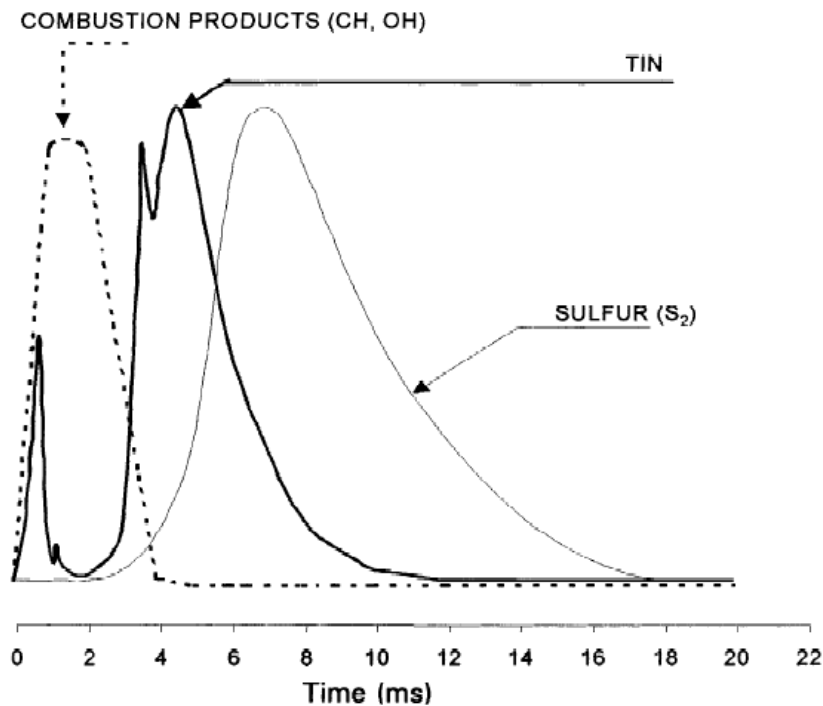
390 nm (lien Sn-C, lumière bleue)



# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)

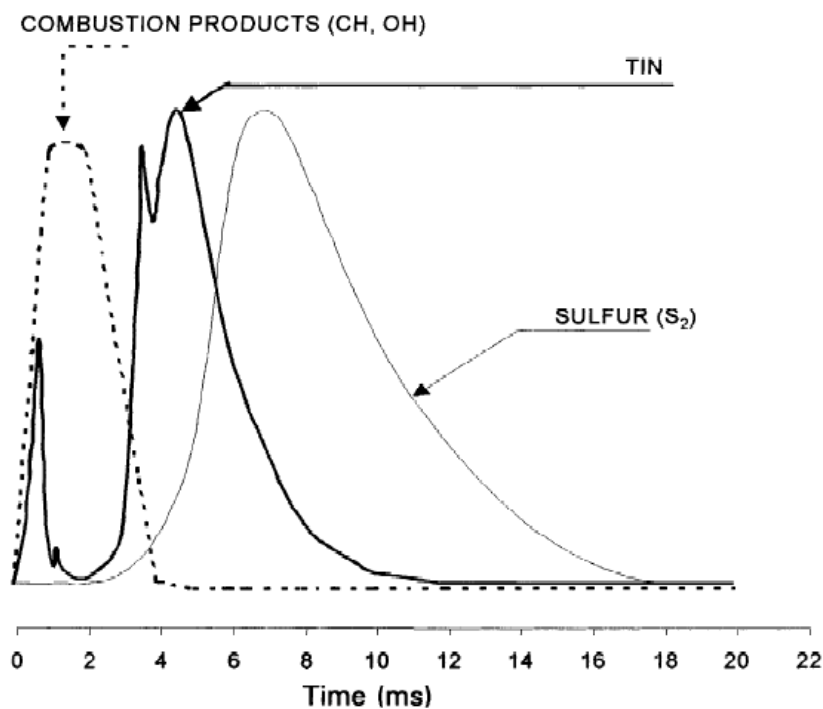


- Emission de lumière retardée  
Meilleure sélectivité  
Meilleure sensibilité
- 5 à 10 fois plus sensible que le FPD
- Consommation réduite de gaz  
(40 ml/min d'air et 10 mL/min d'hydrogène)

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)



Température 350°C

Gaz de combustion\*

Air 1 22 mL/min

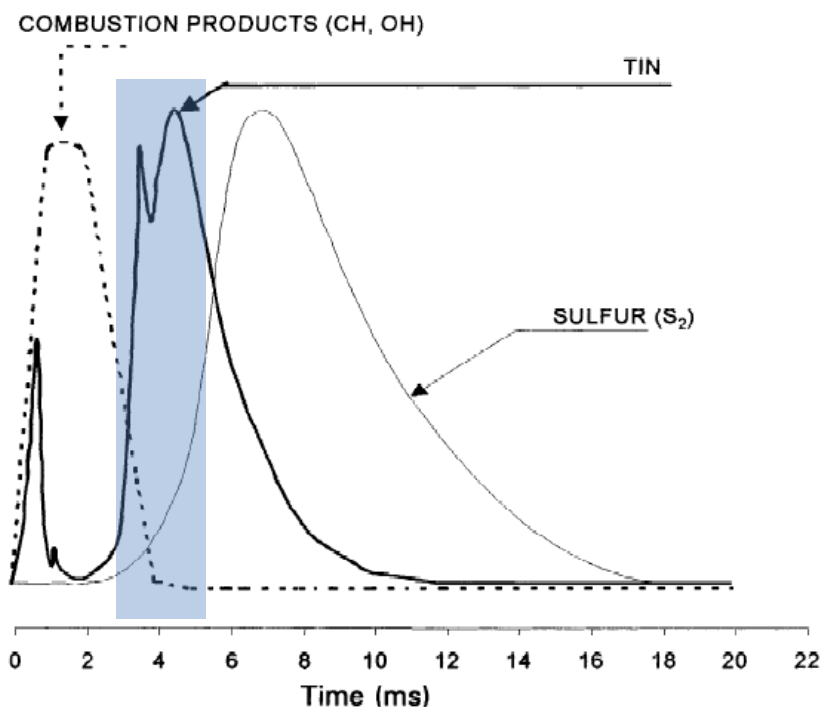
H<sub>2</sub> 25 mL/min

Air 2 30 mL/min

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)



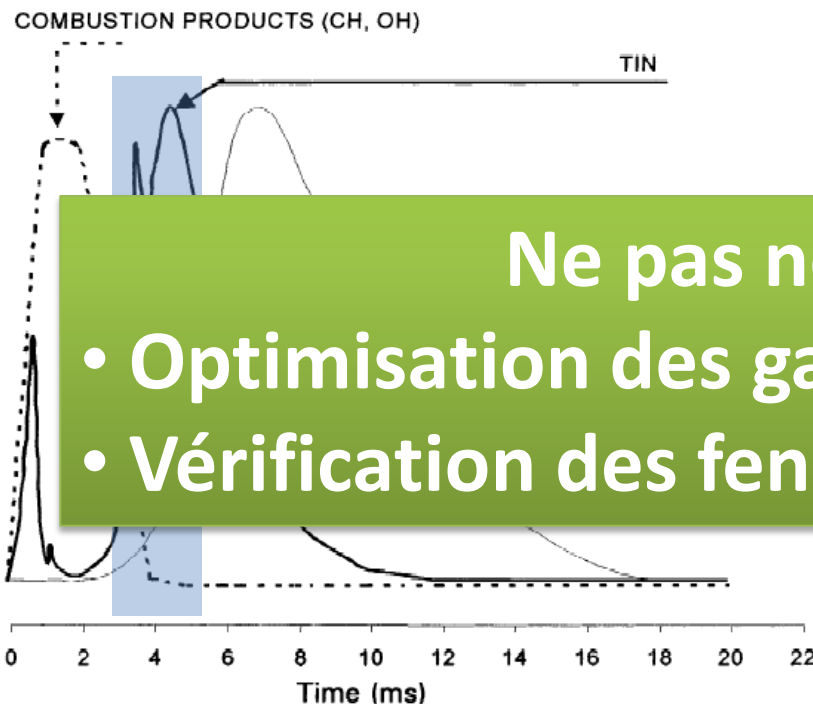
- Filtre à 390 nm
- Meilleures limites de détection
- Fenêtres réduites pour éviter les interférences du soufre\*

- Délais d'acquisition 3.0 ms
- Temps d'enregistrement 2.0 ms

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)



• Filtre à 390nm

Ne pas négliger

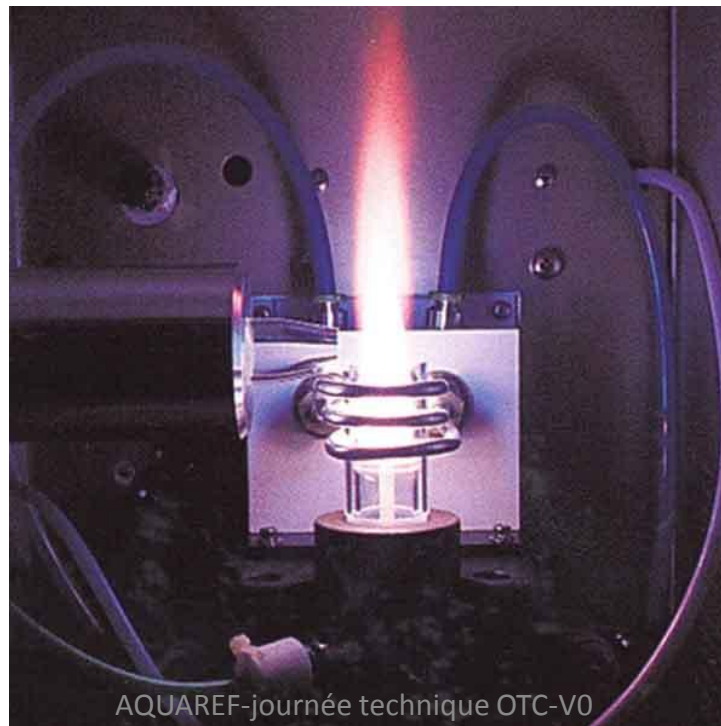
- Optimisation des gaz ( $H_2$ , Air)
- Vérification des fenêtres d'acquisition

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

**Spectroscopie d'émission avec la spectroscopie atomique au plasma  
ICP-AES**

Détection de la  
lumière émise



Plasma d'argon  
(8000 K)

Ionisation/excitation  
des composés cibles

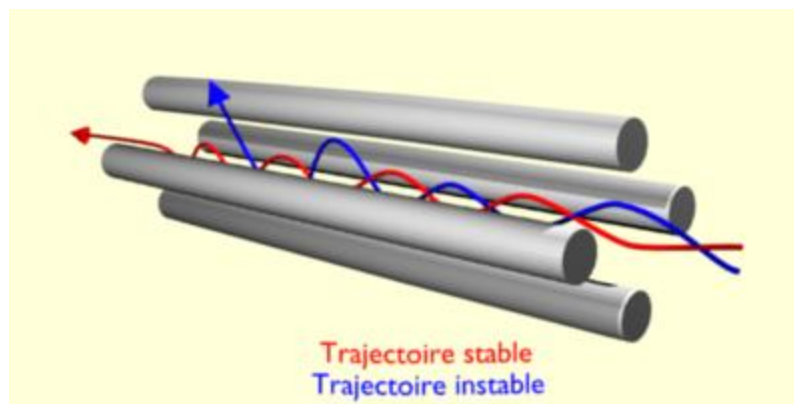
# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par spectrométrie de masse (MS)

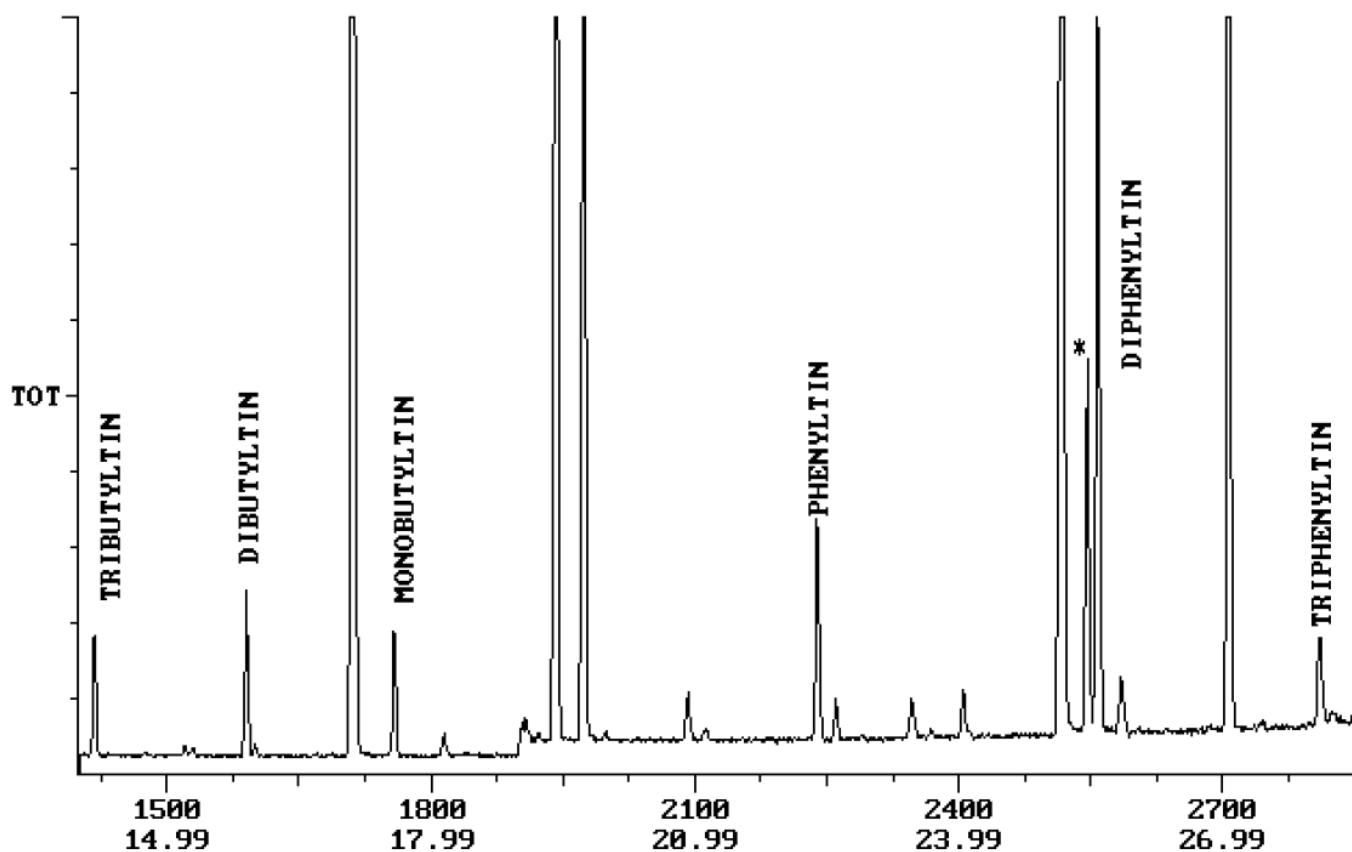
- Permet de détecter et de quantifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, (et de caractériser leur structure chimique).
- Le principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ )

Exemple:  
Quadripôle



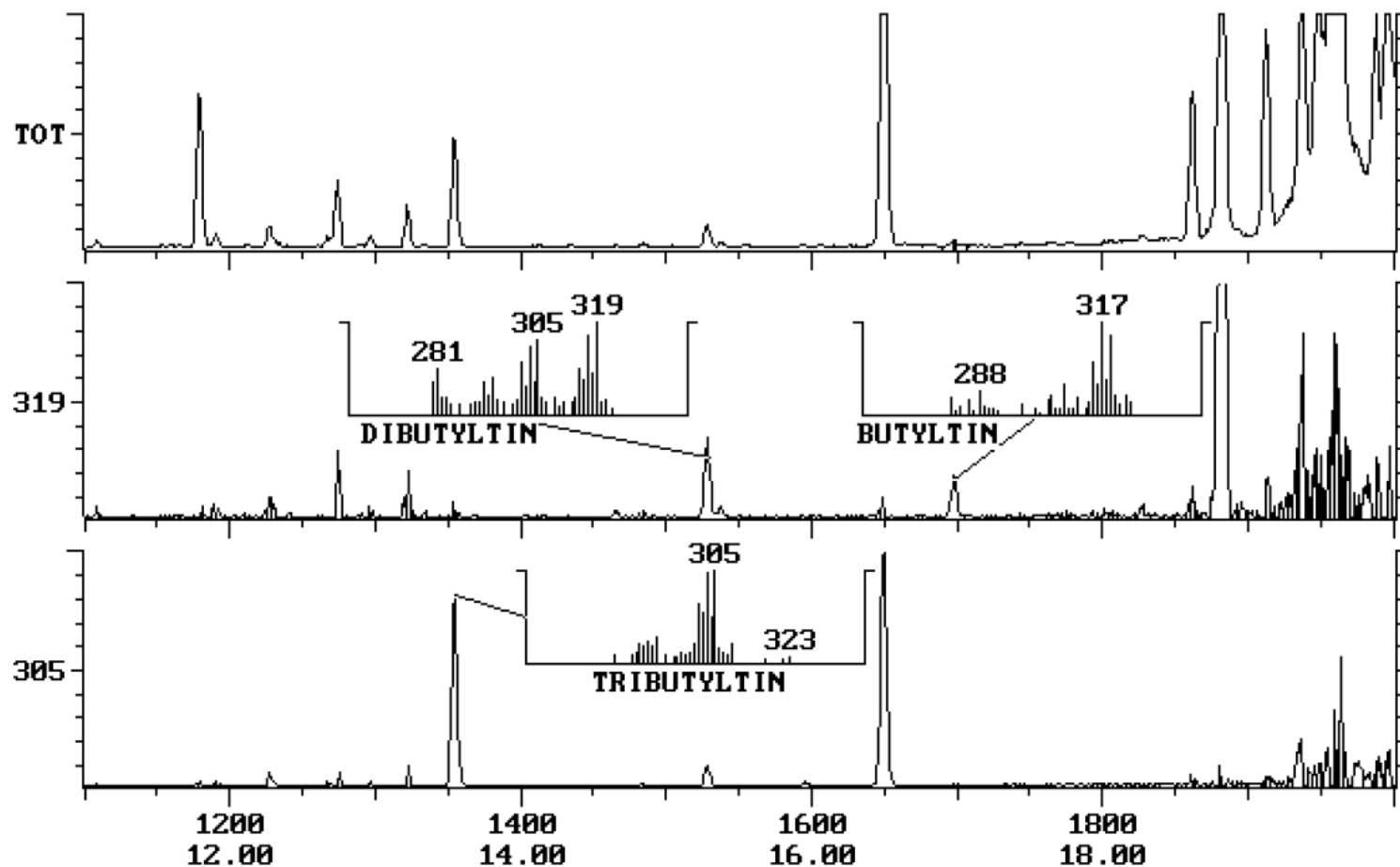
# Analyse des OTC

Détection par spectrométrie de masse (MS)



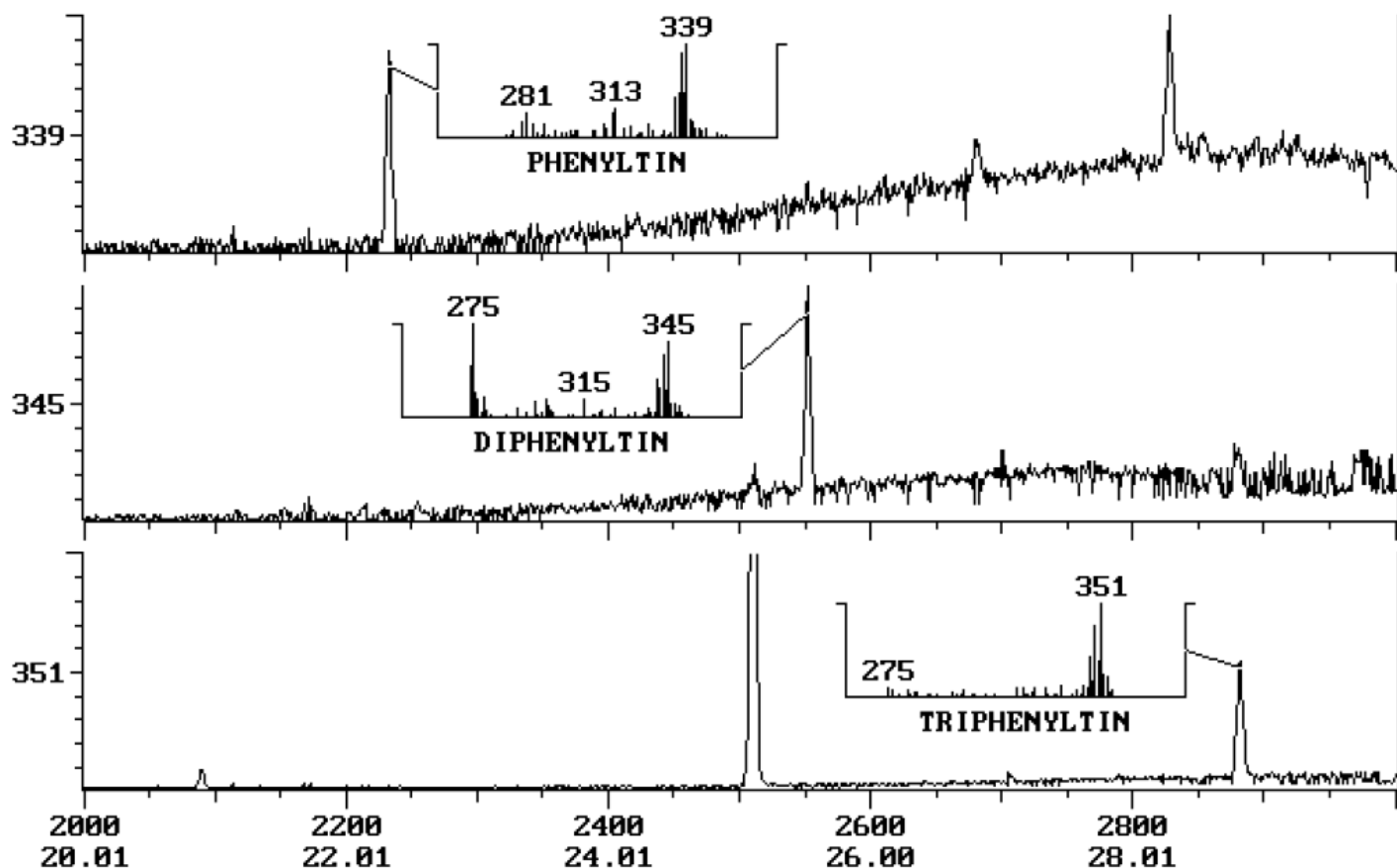
## Analyse des OTC

### Détection par spectrométrie de masse (MS)



# Analyse des OTC

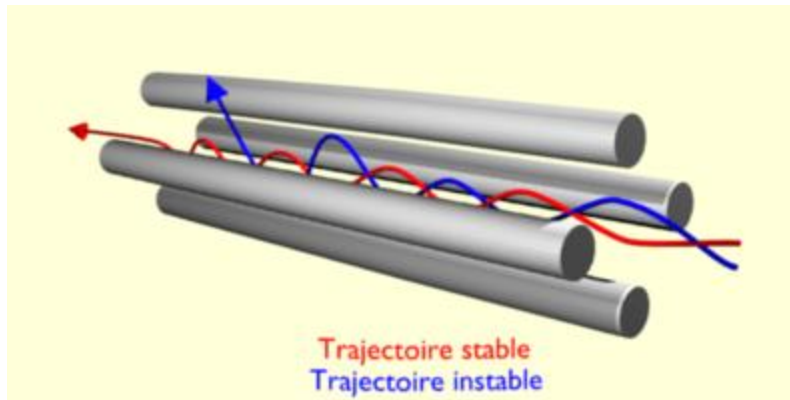
## Détection par spectrométrie de masse (MS)



# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par spectrométrie de masse (MS)



Autres applications

**Détection en mode SIM**  
(single ion monitoring)

Ion caractéristiques des  
organoétains

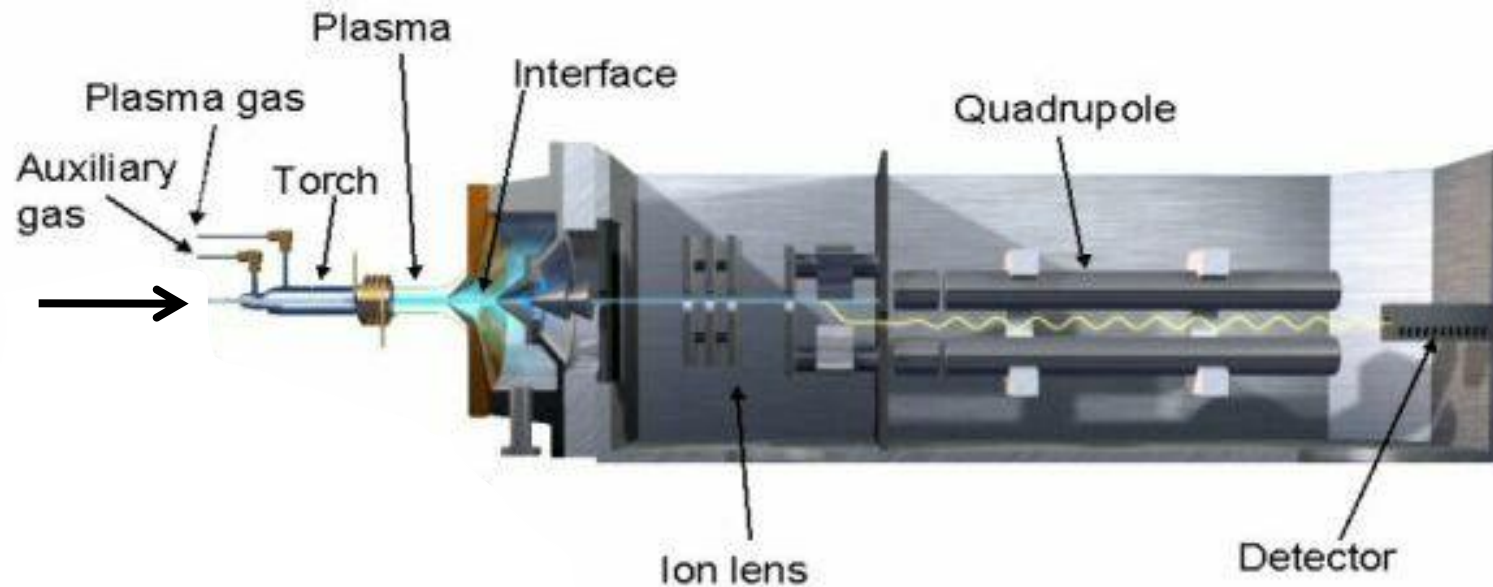
Plus sélectifs et meilleure  
sensibilité

**Risque:** possibilité de  
doser des interférents!!

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

Spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)



## Analyse des OTC

### Comparaison détecteurs pour OTC

Avec couplage GC

|         | Coût | Coût de fonctionnement | Sensibilité (LD) en pg Sn |
|---------|------|------------------------|---------------------------|
| FPD     | +    | +                      | 3.3-5.5                   |
| PFPD    | +    | +                      | 0.07-0.38                 |
| AAS     | ++   | +                      | 20-90                     |
| MS      | +++  | ++                     | 0.1 <sup>1,2</sup>        |
| ICP-AES | ++   | ++                     | 0.1 <sup>2</sup>          |
| ICP-MS  | +++  | +++                    | 0.015-0.035*              |

**\*: en salle blanche**

## **Analyse des OTC**

# **Analyse de l'eau**

**Norme NF EN ISO 17353**

**Qualité de l'eau**

**Dosage de composés organostanniques sélectionnés**

**Méthode par chromatographie en phase gazeuse**

**Gamme de travail: 10 ng/L à 1 000 ng/L**

# Analyse des OTC

## Norme NF EN ISO 17353

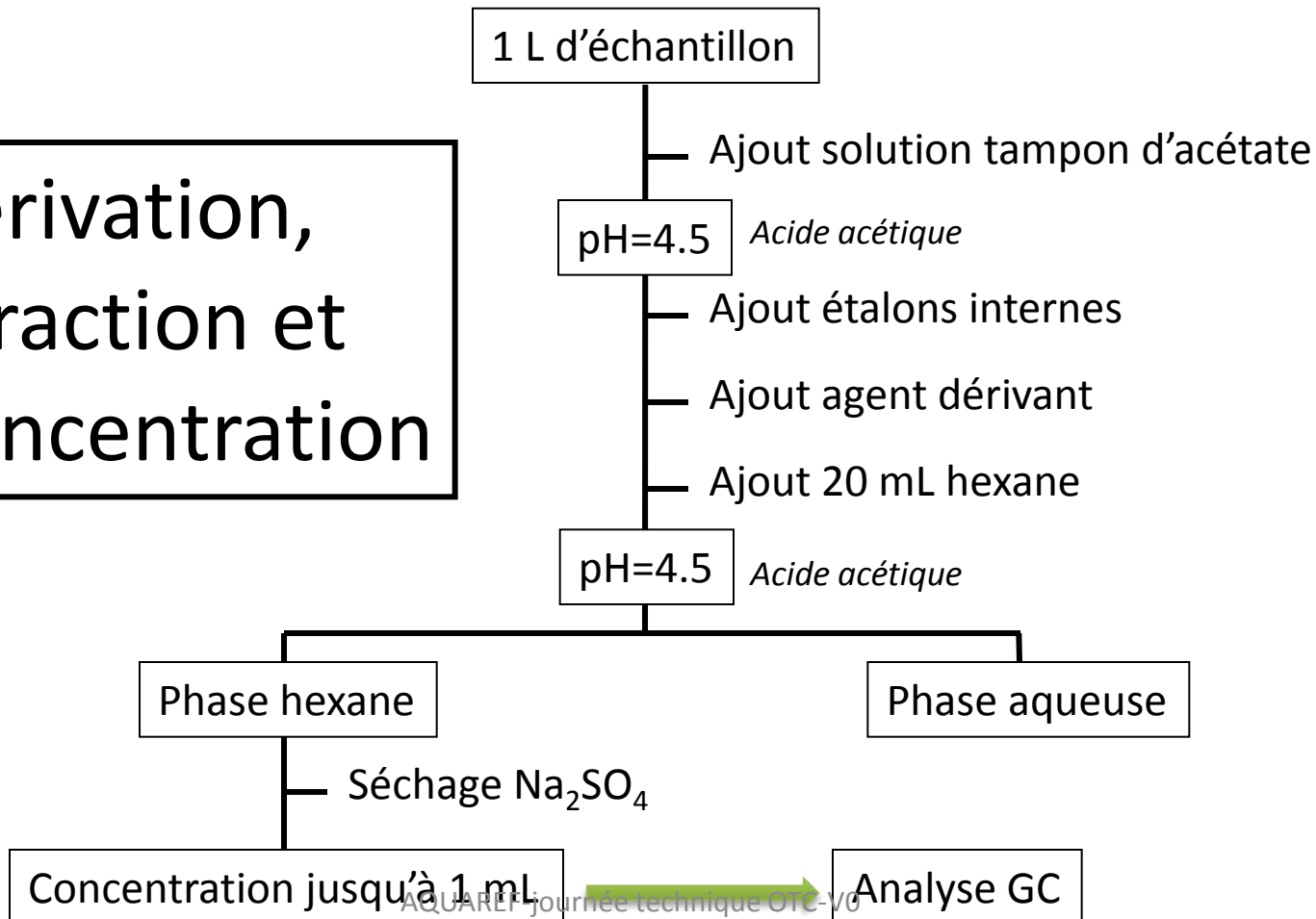
**Dosage de composés organostanniques sélectionnés**  
**Méthode par chromatographie en phase gazeuse**

| $R_n\text{Sn}^{(4-n)+}$     | R          | <i>n</i> | Nom                       | Acronyme |
|-----------------------------|------------|----------|---------------------------|----------|
| $\text{BuSn}^{3+}$          | Butyl      | 1        | Cation monobutylétain     | MBT      |
| $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$ | Butyl      | 2        | Cation dibutylétain       | DBT      |
| $\text{Bu}_3\text{Sn}^{+}$  | Butyl      | 3        | Cation tributylétain      | TBT      |
| $\text{Bu}_4\text{Sn}$      | Butyl      | 4        | Tétrabutylétain           | TTBT     |
| $\text{OcSn}^{3+}$          | Octyl      | 1        | Cation monoocetylétain    | MOT      |
| $\text{Oc}_2\text{Sn}^{2+}$ | Octyl      | 2        | Cation dioctylétain       | DOT      |
| $\text{Ph}_3\text{Sn}^{+}$  | Phényl     | 3        | Cation triphénylétain     | TPhT     |
| $\text{Cy}_3\text{Sn}^{+}$  | Cyclohexyl | 3        | Cation tricyclohexylétain | TcyT     |

# Analyse des OTC

## Norme NF EN ISO 17353

Dérivation,  
extraction et  
préconcentration



## Analyse des OTC

Norme NF EN ISO 17353

1 L d'échantillon

Ajout solution tampon d'acétate

Dérivation

**Constat EIL Organoétains 2008**  
**Faire des blancs**  
**(contrôler contamination)**

Phase hexane

Phase aqueuse

Séchage  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Concentration jusqu'à 1 mL

Analyse GC

## Analyse des OTC

### Recommandations

# Lavage de la verrerie

- Suivre recommandation de la norme

## Lavage à l'acide nitrique

## Analyse des OTC

Dérivation,  
extraction et  
préconcentration

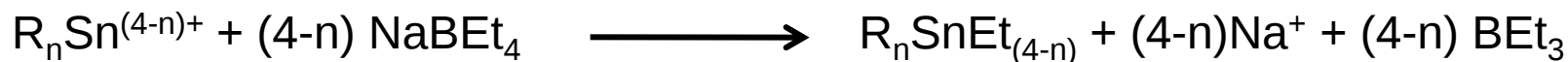
- Accroît la tension de vapeur et rend les organoétains volatils pour pouvoir être analysés en GC
- Pour séparer sélectivement les composés à extraire de la matrice et ainsi réduire les interférences lors de l'analyse chromatographique
- Pour faciliter l'extraction et la préconcentration des composés cibles

# Analyse des OTC

## Norme NF EN ISO 17353

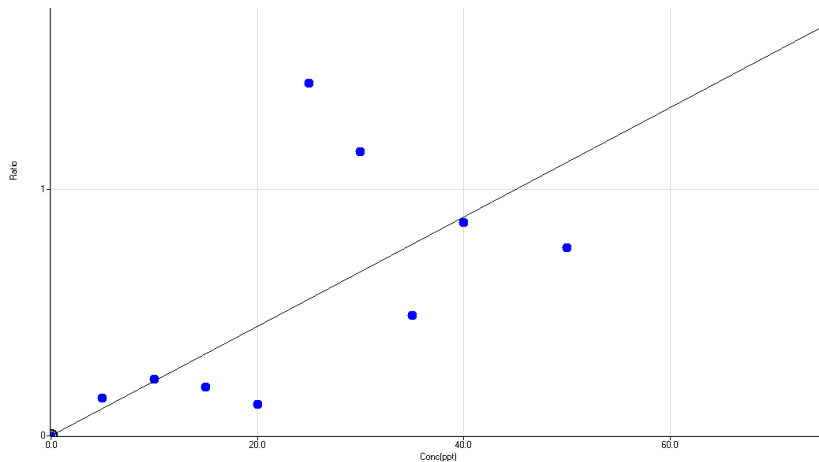
- Solution tampon d'acétate: 1 M d'acétate de sodium (titrer avec de l'acide acétique pour atteindre un pH=4.5)
- Agent dérivant: Alkylation pour obtenir des organoétains volatils

Tétraéthyle Borate de sodium (NaBEt<sub>4</sub>)



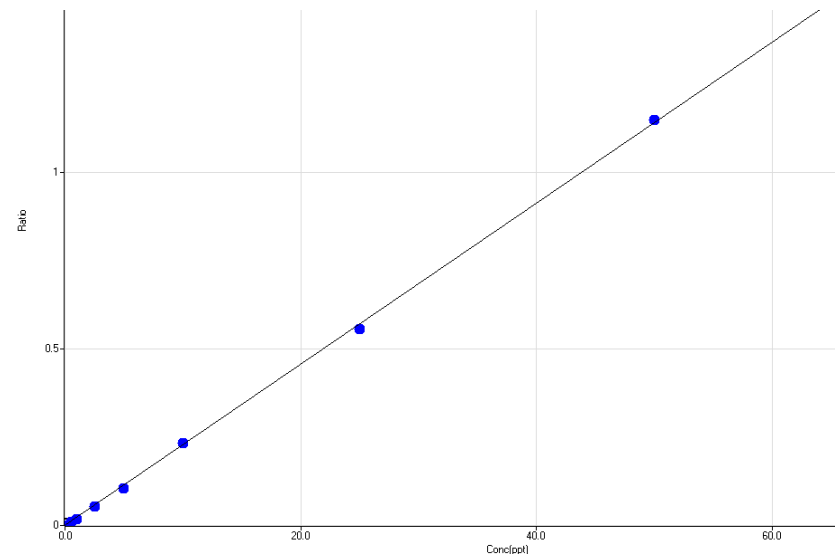
Assez réactif et à utiliser absolument à un pH précis

# Analyse des OTC



**Droite d'étalonnage du TBT sans ajustement du pH**

**Importance de l'ajustement du pH**



**Droite d'étalonnage du TBT avec ajustement du pH**

# Analyse des OTC

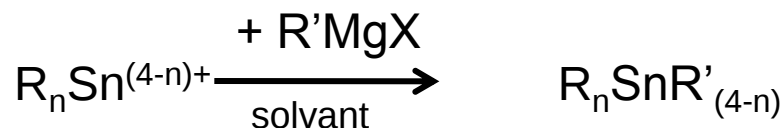
## Norme NF EN ISO 17353

- Solution tampon d'acétate: 1 M d'acétate de sodium (titrer avec de l'acide acétique pour atteindre un pH=4,5)

- Agent dérivant: Alkylation pour obtenir des organoétains volatils

Autre agent dérivant possible:

- Tetra hydruro borate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ )  
(Nombre limité de composés détectables avec ce réactif assez instable)
- Réactif de « Grignard » (éthyle, butyle, pentamagnésien,...)



$n=1,2,3$ ;  $\text{R}, \text{R}' =$  groupe organique

Délicat à mettre en œuvre

# Analyse des OTC : les étalons

## Norme NF EN ISO 17353

### Tétraéthyle Borate de sodium ( $\text{NaBEt}_4$ )

Réactivité élevée de l'agent de dérivation, pollution de cette solution fréquente. Il est recommandé:

- d'utiliser la totalité du flacon de réactif pour la préparation de la solution de dérivation
- de ne pas manipuler de substances, solutions ou échantillons contenant les substances à doser sous la même sorbonne que l'agent de dérivation.
- d'éviter ou de limiter au maximum l'utilisation de papier d'essuyage ; certains papiers contenant des OTC.

**Le réactif de dérivation est essentiel !!!**  
**Utiliser un produit de dérivation de qualité**

# Analyse des OTC : les étalons

## Norme NF EN ISO 17353

- Le tétrapropylétain (TTPT)       $\longrightarrow$       Efficacité d'extraction.
- Le tripropylétain (TPT)       $\longrightarrow$       Pertes lors de l'évaporation
- Le monoheptylétain (MHT)       $\longrightarrow$       Achèvement de la dérivation
- Le diheptylétain (DHT)       $\longrightarrow$       Détection des effets de la chromatographie en phase gazeuse (par exemple une discrimination).

Chaque classe de substitution (mon, di, tri, tétra) est représentée et les différents étalons internes sont aussi représentatifs des différentes classes de composés analysés.

# Analyse des OTC : les étalons

## Norme NF EN ISO 17353

– Le tétrapropylétain (TTPT)  $\longrightarrow$  Efficacité d'extraction.

**Constat EIL Organoétains 2008**  
**Le bien fondé de ne pas utiliser**  
**tous les étalons internes**  
**n'est pas démontré**

des composés analysés.

## Analyse des OTC

### Norme NF EN ISO 17353

- Analyse par chromatographie en phase gazeuse
- Détection

MS: détection par spectrométrie de masse

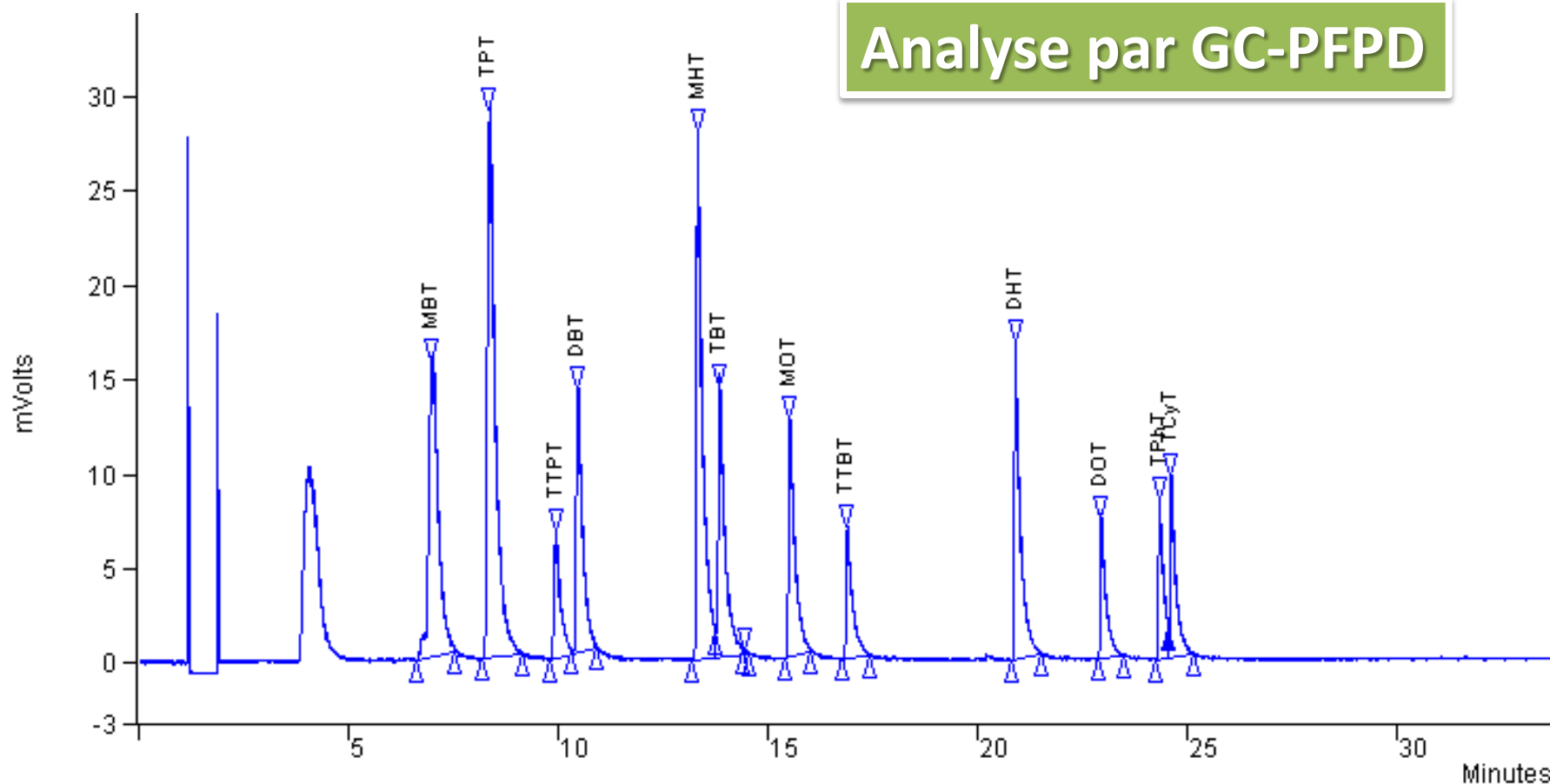
FPD: détection par photométrie de flamme (continue ou pulsée)

AED: détection par émission atomique

ICP-MS: détection par Spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma

## Analyse des OTC

### Analyse par GC-PFPD



## **Analyse des OTC**

# **Analyse des sédiments**

**Norme XP T 90-250**

**Qualité de l'eau**

**Dosage de certains composés organo-étain  
dans les sédiments**

**Méthode par chromatographie en phase gazeuse**

**Gamme de travail: 20 ng Sn/kg à 2 000 ng Sn/kg matière sèche**

## Analyse des OTC

# Analyse des sédiments

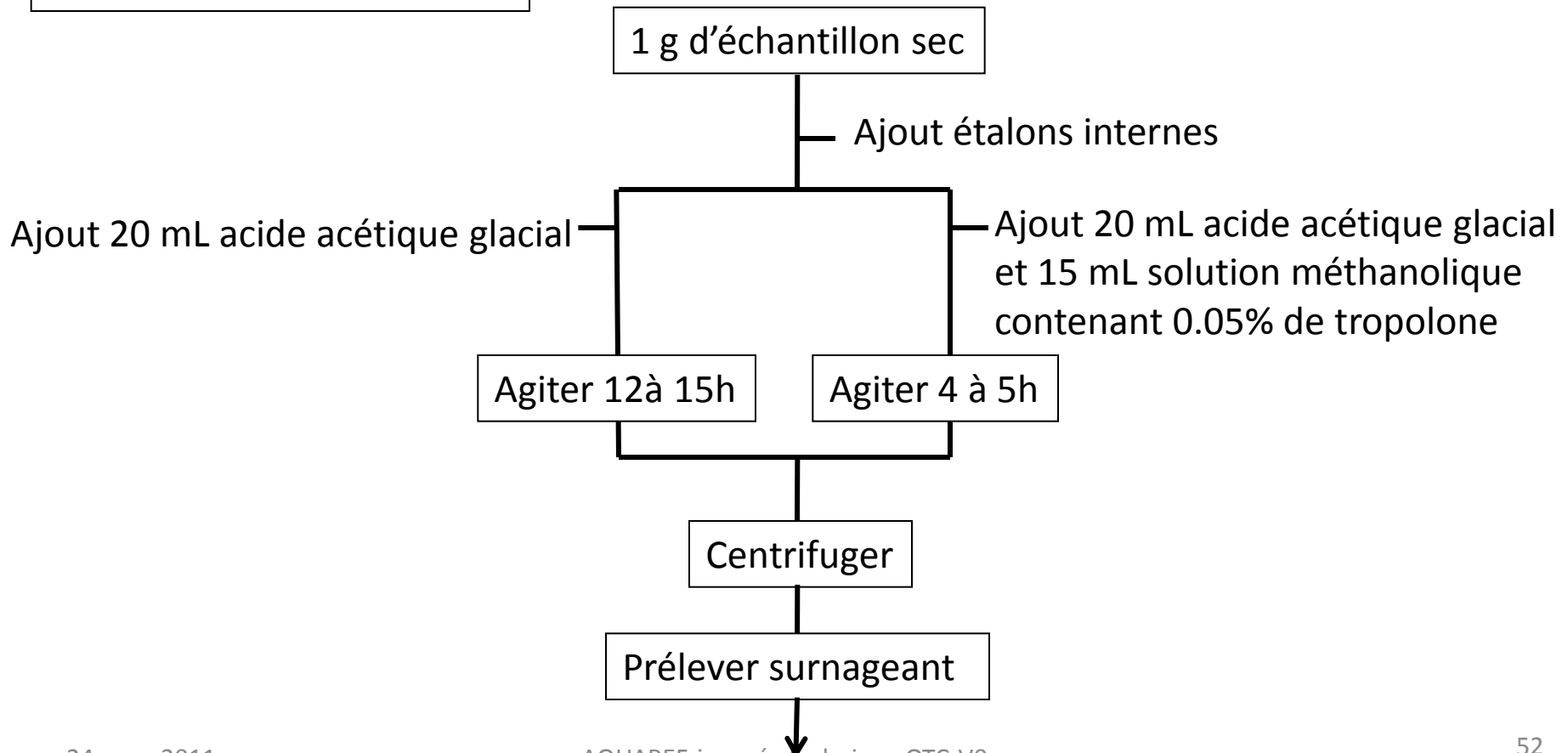
**Norme XP T 90-250 (2006)**

|        | Substance             | Masse molaire<br>g/mol<br>OTC |
|--------|-----------------------|-------------------------------|
| MBT    | $C_4H_9SnCl_3$        | 282,19                        |
| DBT    | $(C_4H_9)_2SnCl_2$    | 303,83                        |
| TBT    | $(C_4H_9)_3SnCl$      | 325,49                        |
| TeBT   | $(C_4H_9)_4Sn$        | 347,15                        |
| MPhT   | $C_6H_5SnCl_3$        | 302,16                        |
| DPhT   | $(C_6H_5)_2SnCl_2$    | 343,69                        |
| TPhT   | $(C_6H_5)_3SnCl$      | 385,19                        |
| MOcT   | $C_8H_{17}SnCl_3$     | 338,19                        |
| DOcT   | $(C_8H_{17})_2SnCl_2$ | 416,06                        |
| TOcT   | $(C_8H_{17})_3SnCl$   | 493,19                        |
| TcHexT | $(C_6H_{11})_3SnCl$   | 403,61                        |
| MHepT  | $C_7H_{15}SnCl_3$     | 324,19                        |
| DHepT  | $(C_7H_{15})_2SnCl_2$ | 387,69                        |
| TPrT   | $(C_3H_7)_3SnCl$      | 283,41                        |
| TePT   | $(C_3H_7)_4Sn$        | 291,05                        |

# Analyse des OTC

Norme XP T 90-250

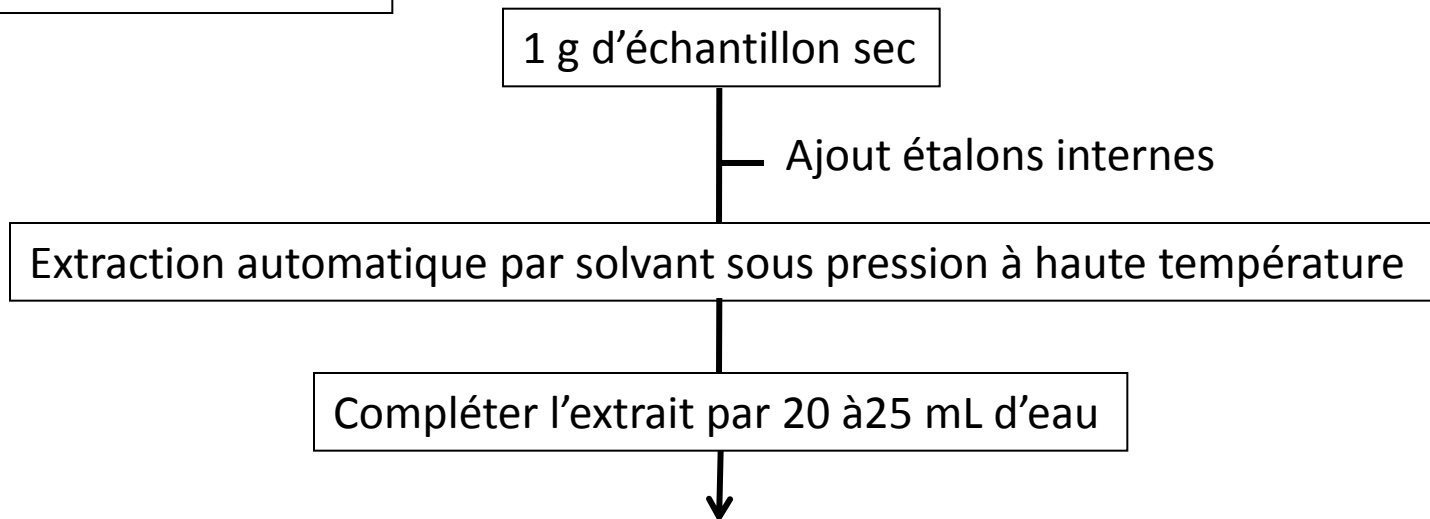
## Méthode d'extraction A



# Analyse des OTC

Norme XP T 90-250

## Méthode d'extraction B



— Solvant d'extraction: acide acétique à 0,5 mol/l dans le méthanol avec 0,2 % (m/v) de tropolone

# Analyse des OTC : les étalons

## Norme XP T90-250

### Monoétalon

– Le tripropylétain (TPT)



Pertes lors de l'évaporation

# Analyse des OTC : les étalons

## Norme XP T90-250

- Le tétrapropylétain (TTPT)       $\longrightarrow$       Efficacité d'extraction.
- Le tripropylétain (TPT)       $\longrightarrow$       Pertes lors de l'évaporation
- Le monoheptylétain (MHT)       $\longrightarrow$       Achèvement de la dérivation
- Le diheptylétain (DHT)       $\longrightarrow$       Détection des effets de la chromatographie en phase gazeuse (par exemple une discrimination).

Chaque classe de substitution (mon, di, tri, tétra) est représentée et les différents étalons internes sont aussi représentatifs des différentes classes de composés analysés.

# Analyse des OTC : les étalons

## Norme XP T90-250

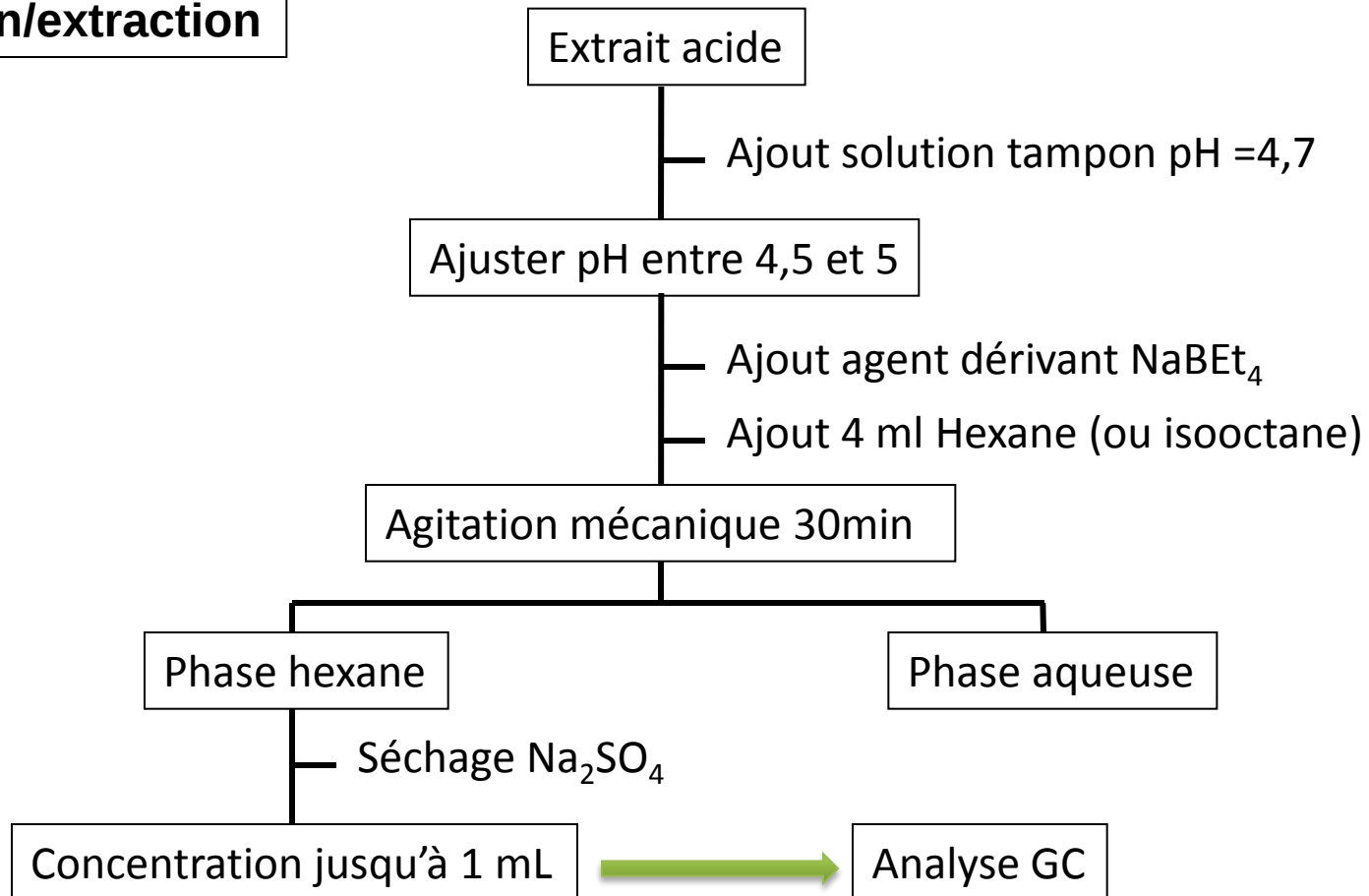
- Le tétrapropylétain (TTPT)       $\longrightarrow$       Efficacité d'extraction.
- Le tripropylétain (TPT)       $\longrightarrow$       Pertes lors de l'évaporation
- Le monoheptylétain (MHT)       $\longrightarrow$       Achèvement de la dérivation
- Le diheptylétain (DHT)       $\longrightarrow$       Détection des effets de la chromatographie en phase gazeuse (par exemple une discrimination).

Chaque classe de substitution (mon, di, tri, tétra) est représentée et les différents étalons internes sont aussi représentatifs des différentes classes de composés analysés.

# Analyse des OTC

Norme XP T 90-250

## Dérivation/extraction



## Analyse des OTC

# Analyse des sols et matériaux apparentés (sédiments, boues)

**Norme NF ISO 23161**

**Qualité du sol**

**Dosage d'une sélection de composés organostanniques**

**Méthode par chromatographie en phase gazeuse**

**Limite de quantification: 10 µg/kg**

# Analyse des OTC

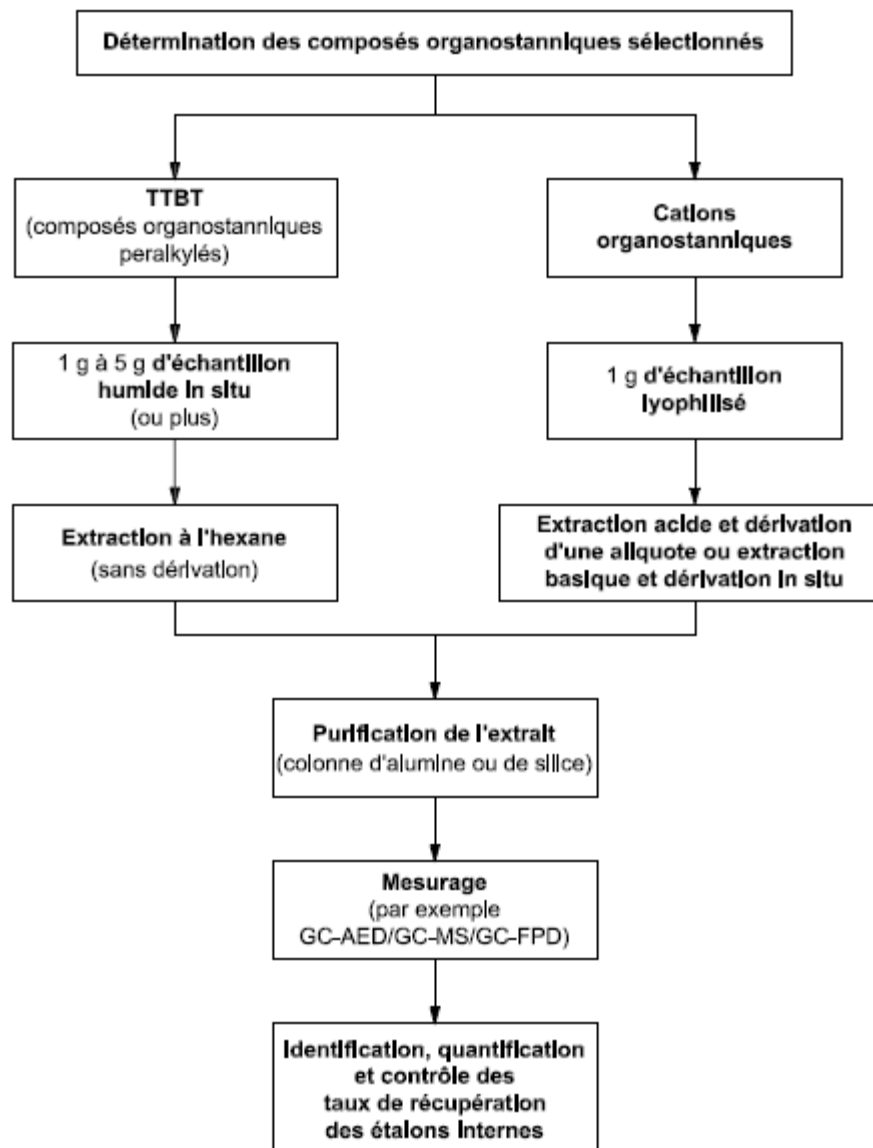
## Norme NF ISO 23161 (2009)

**Qualité des sols : Dosage d'une sélection de composés organostanniques**

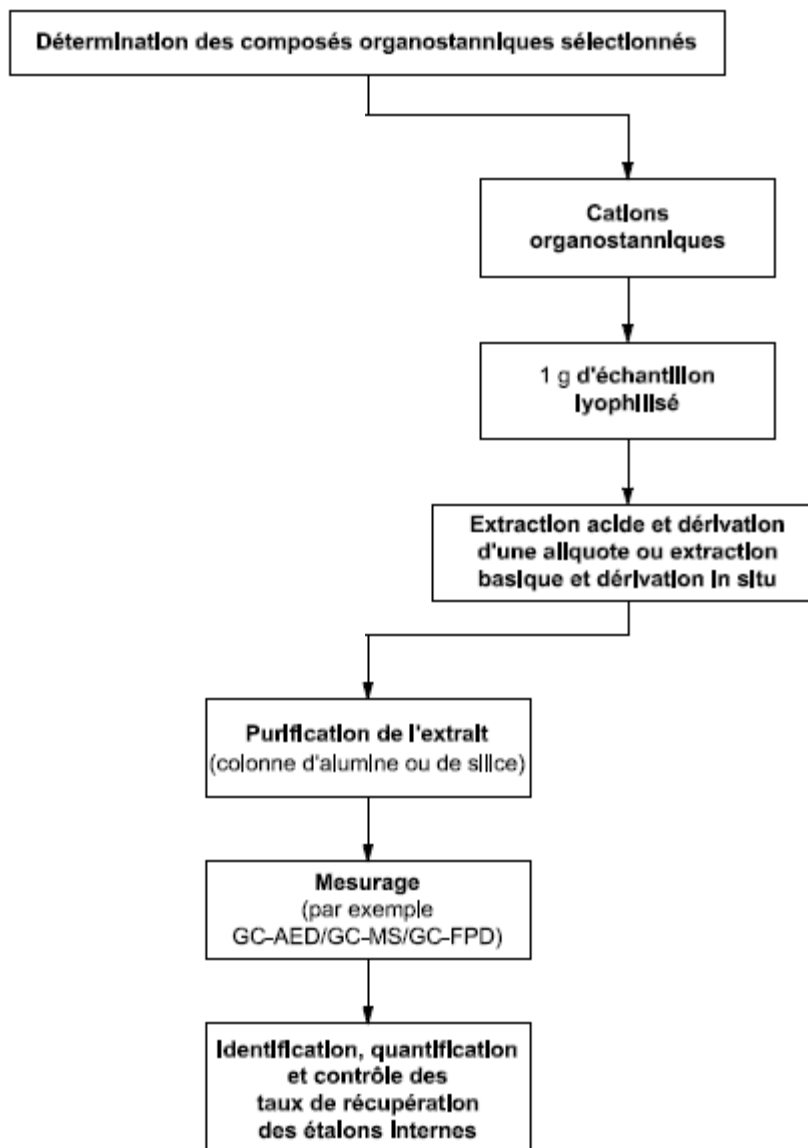
**Méthode par chromatographie en phase gazeuse**

| $R_n\text{Sn}^{(4-n)+}$     | R          | $n$ | Nom                       | Acronyme |
|-----------------------------|------------|-----|---------------------------|----------|
| $\text{BuSn}^{3+}$          | Butyl      | 1   | Cation monobutylétain     | MBT      |
| $\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$ | Butyl      | 2   | Cation dibutylétain       | DBT      |
| $\text{Bu}_3\text{Sn}^{+}$  | Butyl      | 3   | Cation tributylétain      | TBT      |
| $\text{Bu}_4\text{Sn}$      | Butyl      | 4   | Tétrabutylétain           | TTBT     |
| $\text{OcSn}^{3+}$          | Octyl      | 1   | Cation monoocetylétain    | MOT      |
| $\text{Oc}_2\text{Sn}^{2+}$ | Octyl      | 2   | Cation dioctylétain       | DOT      |
| $\text{Ph}_3\text{Sn}^{+}$  | Phényl     | 3   | Cation triphénylétain     | TPhT     |
| $\text{Cy}_3\text{Sn}^{+}$  | Cyclohexyl | 3   | Cation tricyclohexylétain | TcyT     |

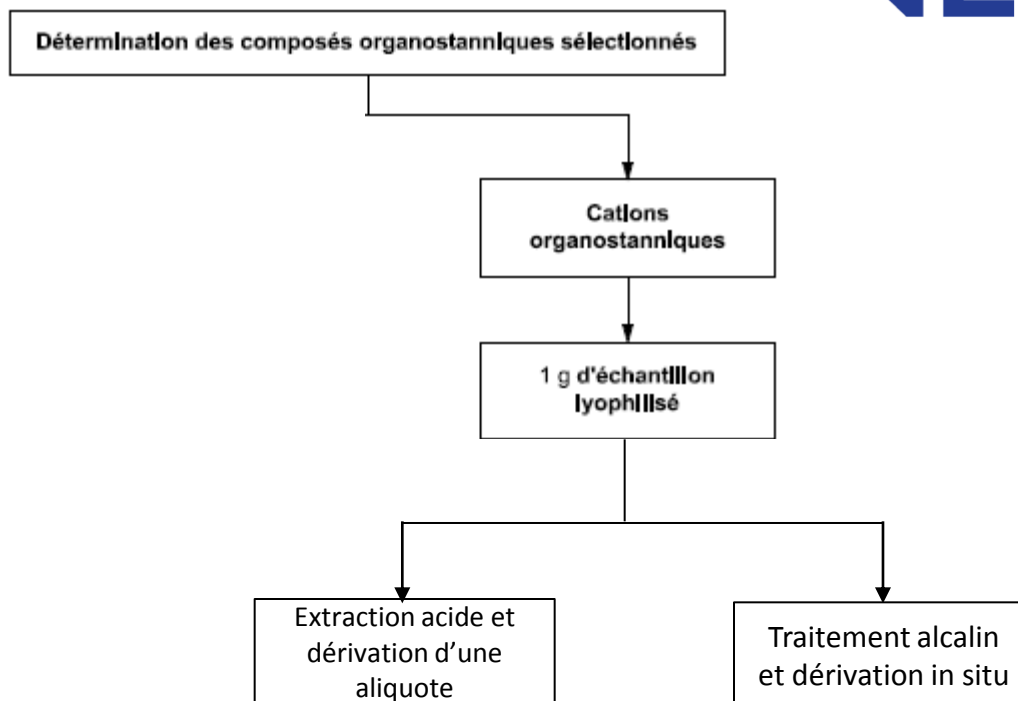
## Norme NF ISO 23161



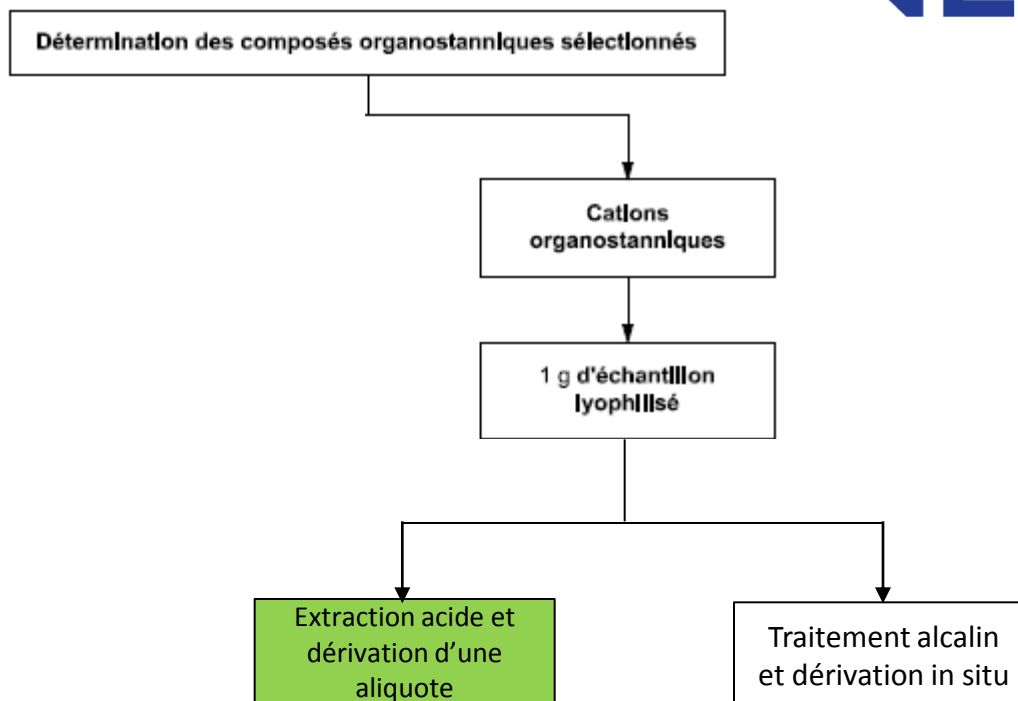
# Norme NF ISO 23161



# Norme NF ISO 23161



# Norme NF ISO 23161



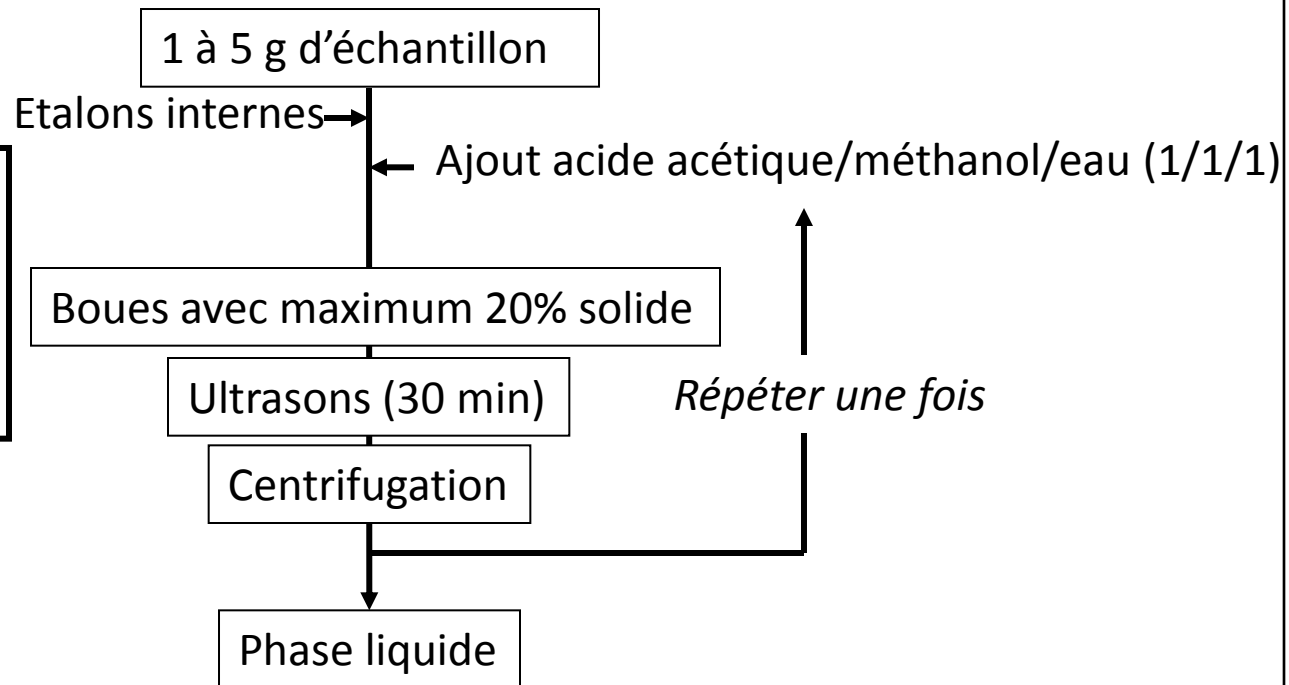
## Analyse des OTC

**Norme NF EN ISO  
23161**

Extraction acide  
et dérivation  
d'une aliquote



Extraction acide



# Analyse des OTC

**Norme NF EN ISO  
23161**

Extraction acide  
et dérivation  
d'une aliquote



**Dérivation**

Phase liquide

Aliquote 5 mL

pH=4.5 *Acide acétique*

← 5 mL hexane ← *Répéter une fois*

← Solution 10% tétraéthylborate (THF)  
(0.5 ml/g)

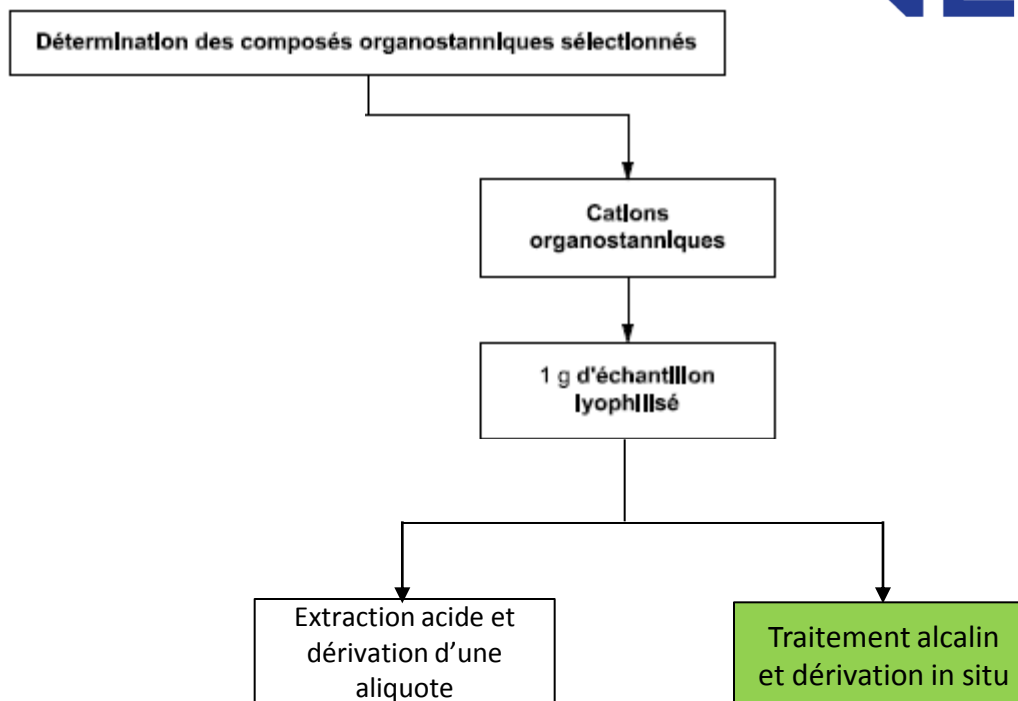
Agitation (20min)

Phase hexane

← Séchage  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Etalon injection → Concentration: 1 mL

# Norme NF ISO 23161

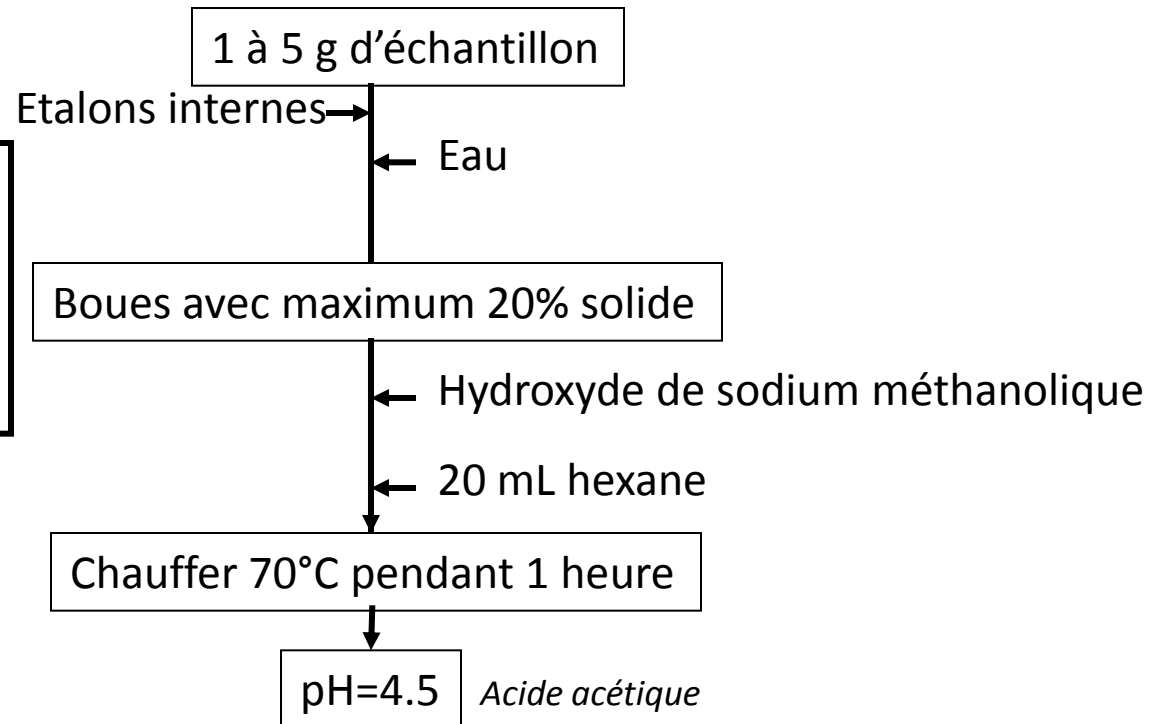


Plutôt recommandé pour des teneurs élevées en  
matières biologiques et organiques

# Analyse des OTC

**Norme NF EN ISO  
23161**

Traitement  
alcalin et  
dérivation in situ



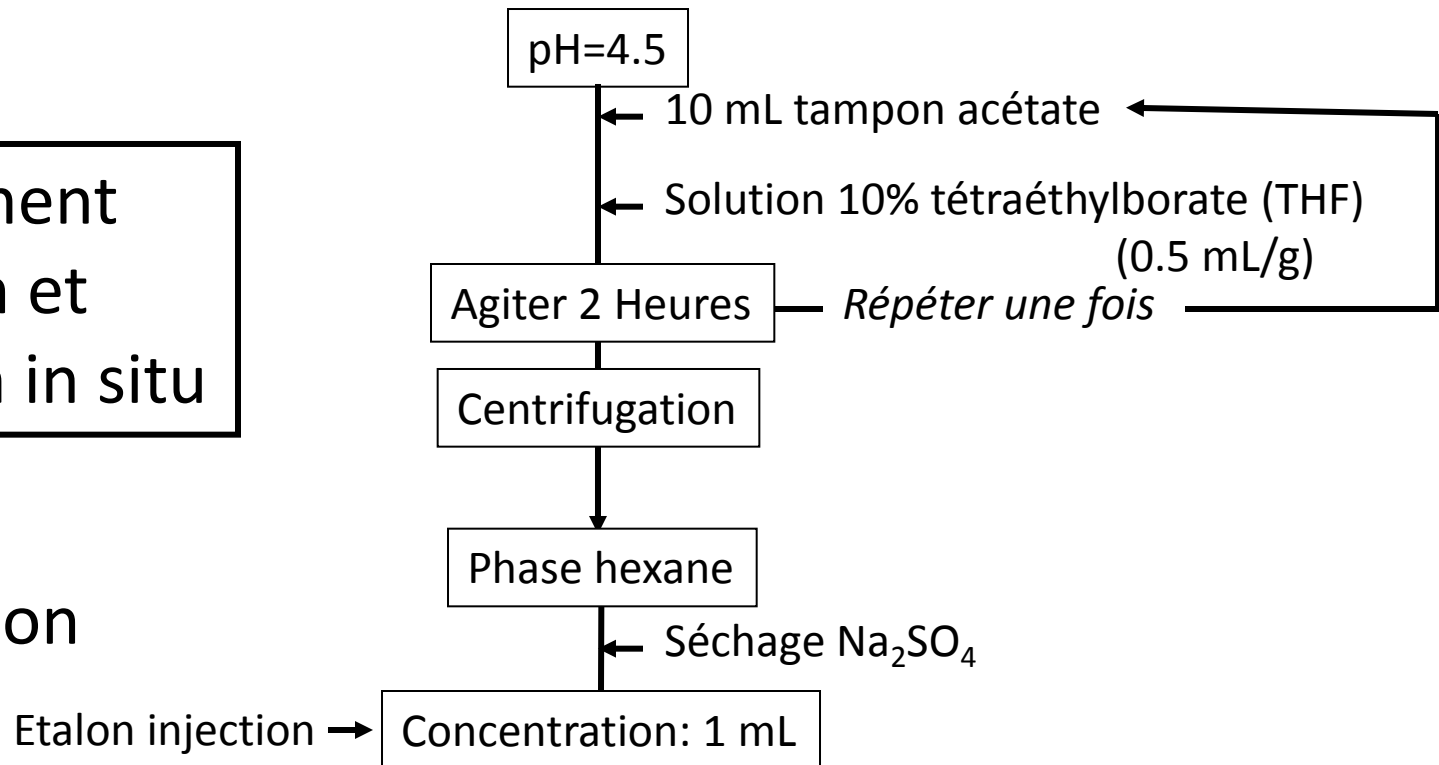
## Analyse des OTC

**Norme NF EN ISO  
23161**

Traitement  
alcalin et  
dérivation in situ



Dérivation



## Analyse des OTC

### Norme NF EN ISO 23161

- Solution tampon d'acétate: 1 M d'acétate de sodium (titrer avec de l'acide acétique pour atteindre un pH=4.5)
  
- Agent dérivant:     Borate tétraéthyle de sodium
  
- Etalons internes:
  - Dichlorure de diheptylétain (DHT)
  - Trichlorure de monoheptylétain (MHT)
  - Chlorure de tripropylétain (TPT)
  - Tétrapropylétain (TTPT)
  - Tétrapentylétain (TTPeT) (étalon d'injection)

## Analyse des OTC

### Norme NF EN ISO 23161

- |                                                                           |        |                                               |
|---------------------------------------------------------------------------|--------|-----------------------------------------------|
| – Le <b>tétrapropylétain (TTPT)</b>                                       | —————→ | <b>Efficacité d'extraction.</b>               |
| – Le <b>tripropylétain (TPT)</b>                                          | —————→ | <b>Pertes lors de l'évaporation,</b>          |
| – Le <b>monoheptylétain (MHT)</b>                                         | —————→ | <b>Achèvement de la dérivation.</b>           |
| – Le <b>diheptylétain (DHT)</b>                                           | —————→ | <b>Détection des effets de la</b>             |
| <b>chromatographie en phase gazeuse</b> (par exemple une discrimination). |        |                                               |
| – Le <b>tétrapentylétain (TTPeT)</b>                                      | —————→ | <b>Détermination des taux de récupération</b> |

Chaque classe de substitution (mon, di, tri, tétra) est représentée et les différents étalons internes sont aussi représentatifs des différentes classes de composés analysés.

# Analyse des OTC

## Norme NF EN ISO 23161

| Exemple        | Taux de récupération des étalons internes liés au tétrapentylétain, % |                                                    |                                                                                           |                                                                                               |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
|                | A                                                                     | B                                                  | C                                                                                         | D                                                                                             |
| TPT            | 51                                                                    | 158                                                | 43                                                                                        | 70                                                                                            |
| TTPT           | 55                                                                    | 151                                                | 46                                                                                        | 91                                                                                            |
| MHT            | 60                                                                    | 142                                                | 41                                                                                        | 12                                                                                            |
| DHT            | 96                                                                    | 105                                                | 48                                                                                        | 34                                                                                            |
| TTPeT          | 100                                                                   | 100                                                | 100                                                                                       | 100                                                                                           |
| Cause          | Perte sélective due à l'évaporation                                   | Perte sélective à l'étalonnage due à l'évaporation | Perte distribuée uniformément due à une séparation non quantitative de la phase organique | Perte sélective due à une dérivation non quantitative                                         |
| Effet possible | Quantification erronée des composés organostanniques volatils         | Quantification erronée                             | Limite de détection élevée (par exemple facteur de 2)                                     | Quantification erronée, en particulier des composés organostanniques monoalkylés et dialkylés |

Détermination des composés organostanniques sélectionnés

**TTBT**

(composés organostanniques  
peralkylés)

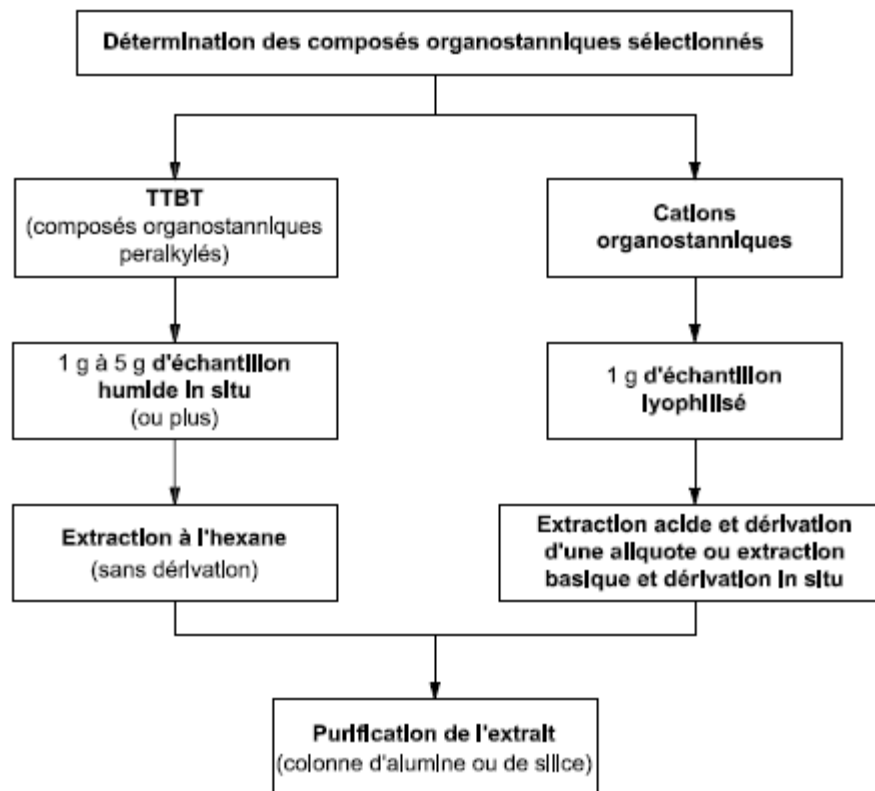
1 g à 5 g d'échantillon  
humide *in situ*  
(ou plus)

**Extraction à l'hexane**  
(sans dérivation)

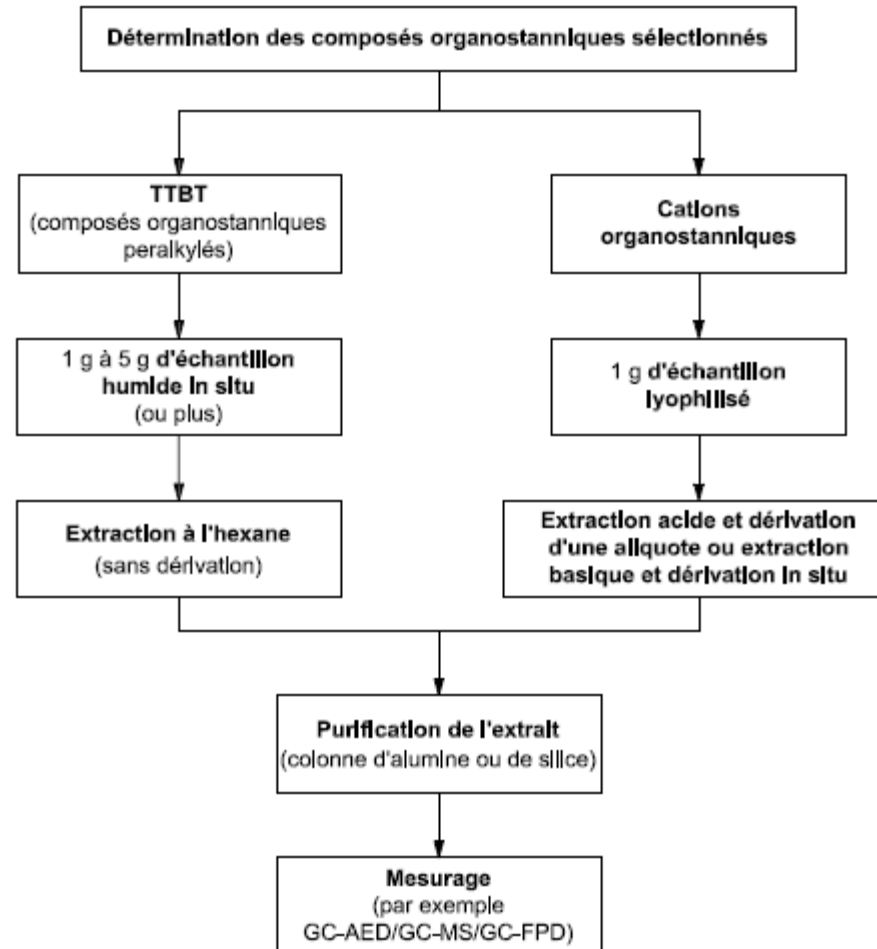
**Norme  
NF ISO 23161**

**Analyse du TTBT  
Extraction par hexane**

# Norme NF ISO 23161



## Norme NF ISO 23161



# Analyse des OTC

**Norme NF EN ISO 23161**

**Dosage d'une sélection de composés organostanniques**

**Méthode par chromatographie en phase gazeuse**



**Limite de quantification: 10 µg/kg**

## Analyse des OTC

### Analyse des biotes

- Pas de norme existante
- Elaboration en 2011 d'une fiche méthode Aquaref

## Analyse des OTC

**Problématique???**

**Limites de quantification !!!**

# Analyse des OTC

## Analyse de l'eau

**Norme NF EN ISO 17353**

**Dosage de composés organostanniques sectionnés**

**Méthode par chromatographie en phase gazeuse**



**Gamme de travail: 10 ng/L à 1000 ng/L**

| Liste des substances prioritaires | NQE<br>(Circulaire DCE 2007/23<br>du 07/05/2007) | NQE /3           |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------|------------------|
| Tributylétain cation              | 0,2 ng/L cation                                  | 0,06 ng/L cation |
| Dichlorure de Dibutylétain        | 170 ng/L cation                                  | 57 ng/L cation   |
| Chlorure de Triphénylétain        | 10 ng/L cation                                   | 3,3 ng/L cation  |

# Analyse des OTC

## Analyse de l'eau

**Norme NF EN ISO 17353**

**Dosage de composés organostanniques sectionnés**

**Méthode par chromatographie en phase gazeuse**



**Gamme de travail: 10 ng/L à 1000 ng/L**

| Liste des substances prioritaires | NQE<br>(Circulaire DCE 2007/23<br>du 07/05/2007) | NQE /3           |
|-----------------------------------|--------------------------------------------------|------------------|
| Tributylétain cation              | 0,2 ng/L cation                                  | 0,06 ng/L cation |
| Dichlorure de Dibutylétain        | 170 ng/L cation                                  | 57 ng/L cation   |
| Chlorure de Triphénylétain        | 10 ng/L cation                                   | 3,3 ng/L cation  |

## Analyse des OTC

### Données laboratoire INERIS

| Organo étains              | NQE<br>(Circulaire DCE 2007/23<br>du 07/05/2007) | LQ cibles<br>(1/3 NQE) | LQ<br>obtenues par<br>GC-PFPD |
|----------------------------|--------------------------------------------------|------------------------|-------------------------------|
| Tributylétain cation       | 0,2 ng/L cation                                  | 0,06 ng/L cation       | 6 ng/L                        |
| Dichlorure de Dibutylétain | 170 ng/L cation                                  | 57 ng/L cation         | 6 ng/L                        |
| Chlorure de Triphénylétain | 10 ng/L cation                                   | 3,3 ng/L cation        | 6 ng/L                        |
| Monobutylétain             |                                                  |                        | 6 ng/L                        |
| Tétrabutylétain            |                                                  |                        | 6 ng/L                        |

**Les LQ cibles (1/3 NQE) ne sont pas atteignables avec les détecteurs préconisés par la norme NF EN ISO 17353**

## Plan de présentation

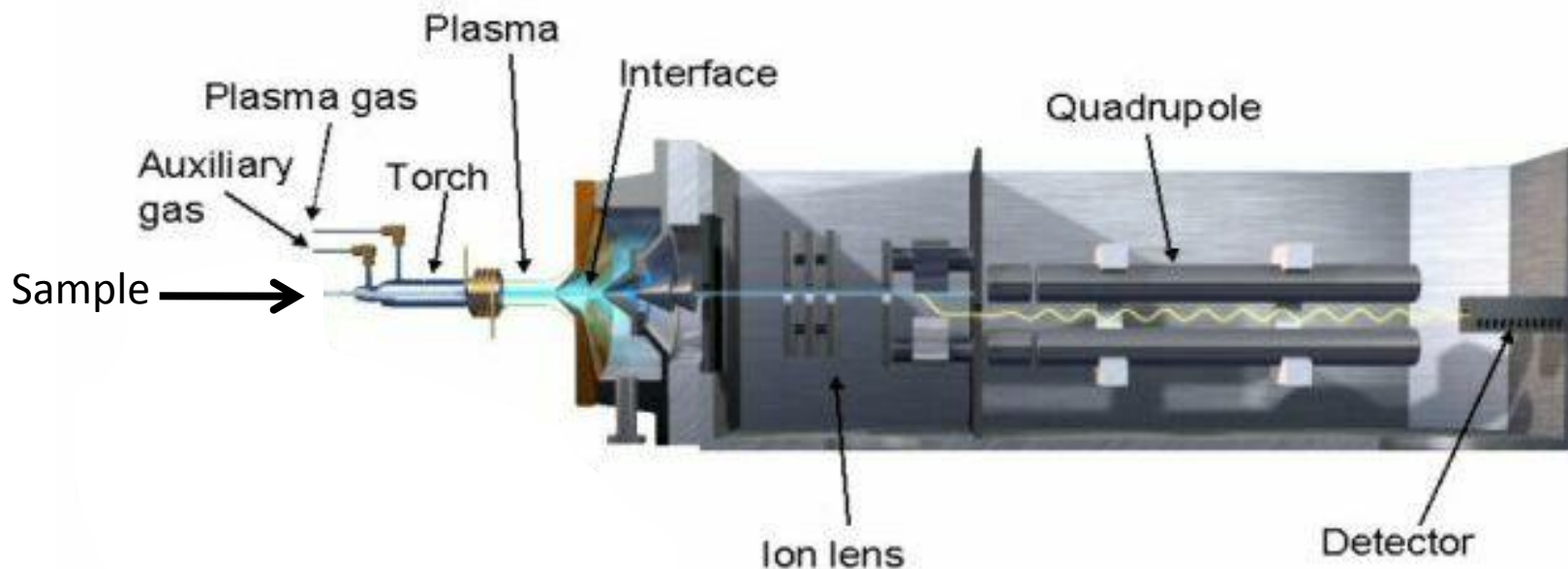
**1. Contexte sur les organoétains (OTC)**

**2. Méthodes d'analyses des OTC**

**3. Analyse des OTC par GC-ICPMS**

# ICP-MS

(ICP: inductively coupled plasma)  
Torche à plasma



Source: Agilent

## ICP-MS

ICP-MS: inductively coupled plasma- mass spectrometer

- Couplé à un spectromètre de masse
  - Sélectivité améliorée par MS
  - Séparation et détection des composés suivant leur ratio  $m/z$
- Spectromètre de masse utilisable:
  - Quadrupole
  - Temps de vol (TOF): haute résolution

## ICP-MS

ICP-MS: inductively coupled plasma- mass spectrometer

### Avantages

Grande sensibilité grâce à l'ionisation provoquée par le plasma

Plupart des éléments: détection au ppb ( $1\mu\text{g/L}$ ) d'extrait

Possibilités d'aller au ppt pour certains éléments

Analyse simultanée de plusieurs éléments

Détermination des ratio isotopiques

Pour éviter la contamination extérieure de l'appareil:

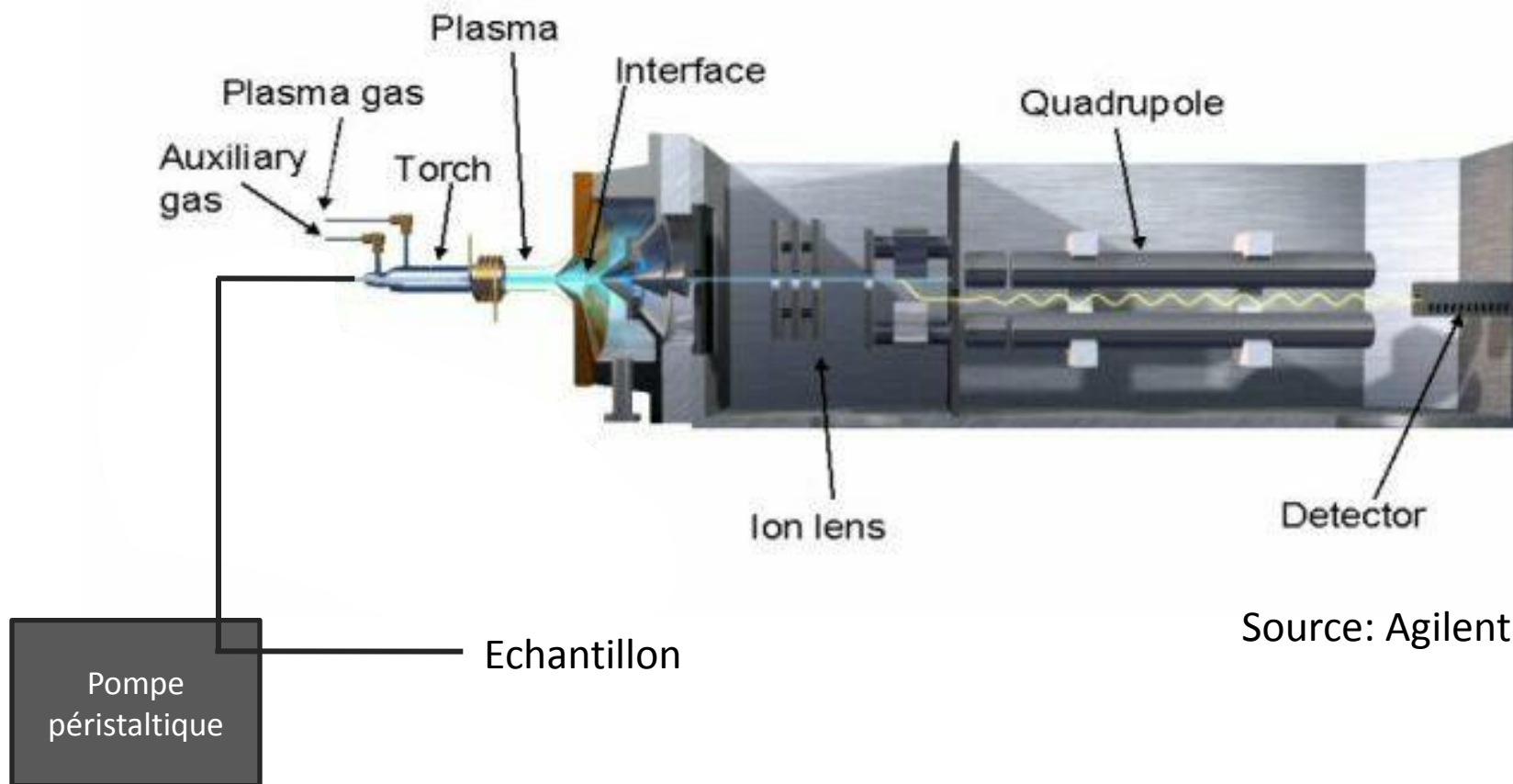
**Nécessité d'opérer en salle blanche**

## ICP-MS

### Constructeurs ICP-MS

- Perkin Elmer
- Agilent
- Thermo Scientific
- ...

## ICP-MS



Source: Agilent



Analyse totale par élément

ICP-MS

ICP-MS



Analyse par élément

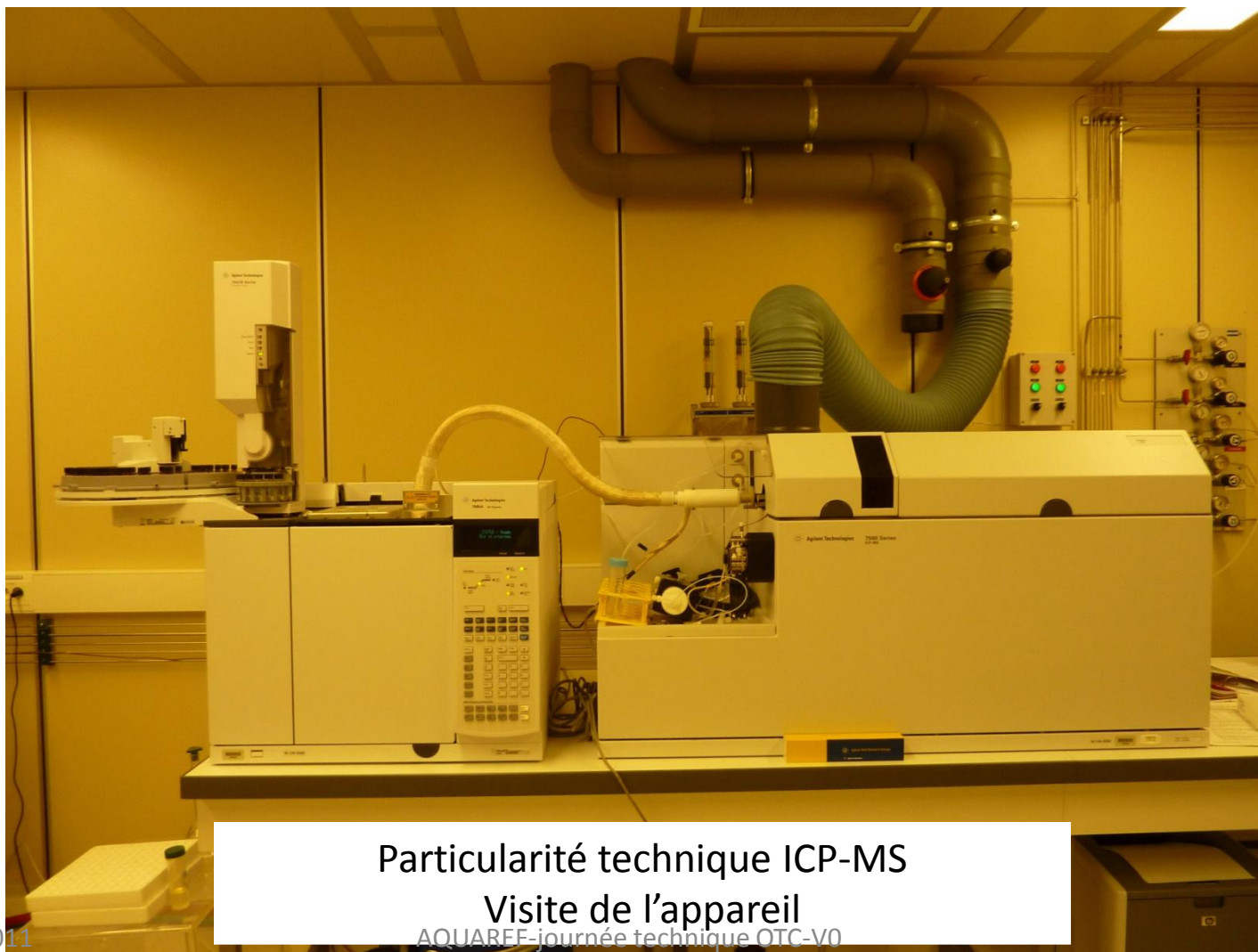
Détermination et quantification individuelle des composés

Spéciation des OTC



Couplage GC-ICPMS

## GC- ICP-MS



Particularité technique ICP-MS  
Visite de l'appareil

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

**Eléments dosés par ICP-MS**

|        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| IA     |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | VIII  |       |       |       |       |       |
| 1      | 2      |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 10    | 11    |       |       |       |       |
| H      | He     |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | Ne    | Ar    |       |       |       |       |
| 1.007  | 4.002  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 20.17 | 39.94 |       |       |       |       |
| 3      | 4      |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 5     | 6     | 7     | 8     | 9     | 10    |
| Li     | Be     |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | B     | C     | N     | O     | F     | Ne    |
| 6.94   | 9.012  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 10.81 | 12.01 | 14.00 | 15.99 | 18.99 | 20.17 |
| 11     | 12     |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 13    | 14    | 15    | 16    | 17    | 18    |
| Na     | Mg     |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | Al    | Si    | P     | S     | Cl    | Ar    |
| 22.98  | 24.30  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 26.98 | 28.08 | 30.97 | 32.06 | 35.45 | 39.94 |
|        |        | IIIA   | IVA    | VA     | VIA    | VIIA   | VIIIA  |        | IX     | X      |        |        | IIIB   | IVB    | VB     | VIB    | VII    | VIII  |       |       |       |       |       |
| 19     | 20     | 21     | 22     | 23     | 24     | 25     | 26     | 27     | 28     | 29     | 30     | 31     | 32     | 33     | 34     | 35     | 36     |       |       |       |       |       |       |
| K      | Ca     | Sc     | Ti     | V      | Cr     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Cu     | Zn     | Ga     | Ge     | As     | Se     | Br     | Kr     |       |       |       |       |       |       |
| 39.09  | 40.08  | 44.95  | 47.90  | 50.94  | 51.99  | 54.93  | 55.84  | 58.93  | 58.71  | 63.54  | 65.38  | 69.72  | 72.64  | 74.92  | 78.96  | 79.90  | 83.80  |       |       |       |       |       |       |
| 37     | 38     | 39     | 40     | 41     | 42     | 43     | 44     | 45     | 46     | 47     | 48     | 49     | 50     | 51     | 52     | 53     | 54     |       |       |       |       |       |       |
| Rb     | Sr     | Y      | Zr     | Nb     | Mo     | Tc     | Ru     | Rh     | Pd     | Ag     | Cd     | In     | Sn     | Sb     | Te     | I      | Xe     |       |       |       |       |       |       |
| 85.46  | 87.62  | 88.90  | 91.22  | 92.90  | 95.94  | 98.90  | 101.07 | 102.90 | 106.4  | 107.86 | 112.41 | 114.82 | 118.71 | 121.75 | 127.60 | 126.90 | 131.29 |       |       |       |       |       |       |
| 55     | 56     | 57     | 58     | 59     | 60     | 61     | 62     | 63     | 64     | 65     | 66     | 67     | 68     | 69     | 70     | 71     | 72     |       |       |       |       |       |       |
| Cs     | Ba     | La     | Hf     | Ta     | W      | Re     | Os     | Ir     | Pt     | Au     | Hg     | Tl     | Pb     | Bi     | Po     | At     | Rn     |       |       |       |       |       |       |
| 132.90 | 137.32 | 138.90 | 178.49 | 180.94 | 183.85 | 186.20 | 190.2  | 192.22 | 195.08 | 196.96 | 200.59 | 204.37 | 207.2  | 208.98 | (209)  | (210)  | (222)  |       |       |       |       |       |       |
| 87     | 88     | 89     | 90     | 91     | 92     | 93     | 94     | 95     | 96     | 97     | 98     | 99     | 100    | 101    | 102    | 103    | 104    |       |       |       |       |       |       |
| Fr     | Ra     | Ac     | Unq    | Unp    | Unh    | Uns    | Uno    | Une    | Unn    |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |
| (223)  | (226)  | (227)  | (261)  | (262)  | (263)  | (262)  | (265)  | (266)  | (272)  |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |       |

Lanthanide Series

|        |        |        |       |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 58     | 59     | 60     | 61    | 62    | 63     | 64     | 65     | 66     | 67     | 68     | 69     | 70     | 71     |
| Ce     | Pr     | Nd     | Pm    | Sm    | Eu     | Gd     | Tb     | Dy     | Ho     | Er     | Tm     | Yb     | Lu     |
| 140.12 | 140.90 | 144.24 | (145) | 150.4 | 151.96 | 157.25 | 158.92 | 162.50 | 164.93 | 167.26 | 168.93 | 173.04 | 174.96 |

Actinide Series

|        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 90     | 91     | 92     | 93     | 94     | 95     | 96     | 97     | 98     | 99    | 100   | 101   | 102   | 103   |
| Th     | Pa     | U      | Np     | Pu     | Am     | Cm     | Bk     | Cf     | Es    | Fm    | Md    | No    | Lr    |
| 232.03 | 231.03 | 238.02 | 237.04 | 244.06 | 247.07 | 251.08 | 252.08 | 257.10 | (258) | (259) | (260) | (261) | (262) |

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---------------------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| Eléments dosés par ICP-MS |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|                           |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**Lanthanide Series**

|        |        |        |       |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 58     | 59     | 60     | 61    | 62    | 63     | 64     | 65     | 66     | 67     | 68     | 69     | 70     | 71     |
| Ce     | Pr     | Nd     | Pm    | Sm    | Eu     | Gd     | Tb     | Dy     | Ho     | Er     | Tm     | Yb     | Lu     |
| 140.12 | 140.90 | 144.24 | (145) | 150.4 | 151.96 | 157.25 | 158.92 | 162.50 | 164.93 | 167.26 | 168.93 | 173.04 | 174.96 |

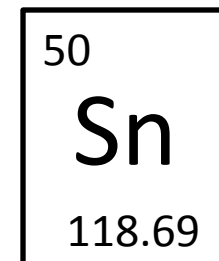
**Actinide Series**

|        |       |        |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 90     | 91    | 92     | 93    | 94    | 95    | 96    | 97    | 98    | 99    | 100   | 101   | 102   | 103   |
| Th     | Pa    | U      | Np    | Pu    | Am    | Cm    | Bk    | Cf    | Es    | Fm    | Md    | No    | Lr    |
| 232.03 | (231) | 238.02 | (237) | (244) | (247) | (251) | (252) | (257) | (259) | (261) | (265) | (269) | (270) |

# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

## Ratio isotopique de l'étain

| Isotope           | %       |
|-------------------|---------|
| $^{112}\text{Sn}$ | 0,97 %  |
| $^{114}\text{Sn}$ | 0,65 %  |
| $^{115}\text{Sn}$ | 0,34 %  |
| $^{116}\text{Sn}$ | 14,54 % |
| $^{117}\text{Sn}$ | 7,68 %  |
| $^{118}\text{Sn}$ | 24,23 % |
| $^{119}\text{Sn}$ | 8,59 %  |
| $^{120}\text{Sn}$ | 32,59 % |
| $^{122}\text{Sn}$ | 4,63 %  |
| $^{124}\text{Sn}$ | 5,79 %  |



## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

Préparation d'échantillon

Paramètres d' extraction

Identique  
Norme  
NF EN ISO 17353

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

Préparation d'échantillon

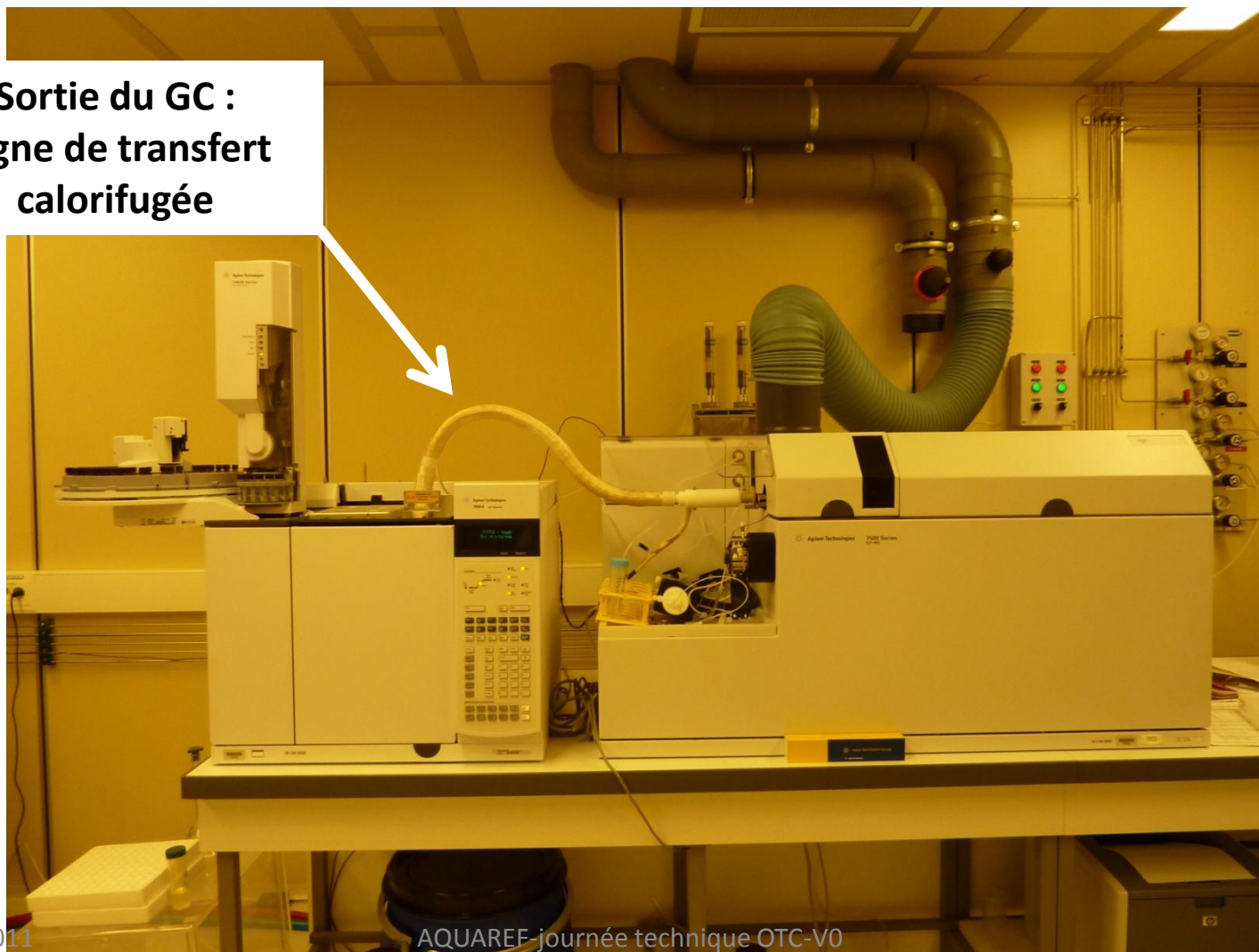
Paramètres d' extraction

Identique  
Norme  
NF EN ISO 17353

Programme séparation chromatographique:  
Quelques modifications possibles/nécessaires

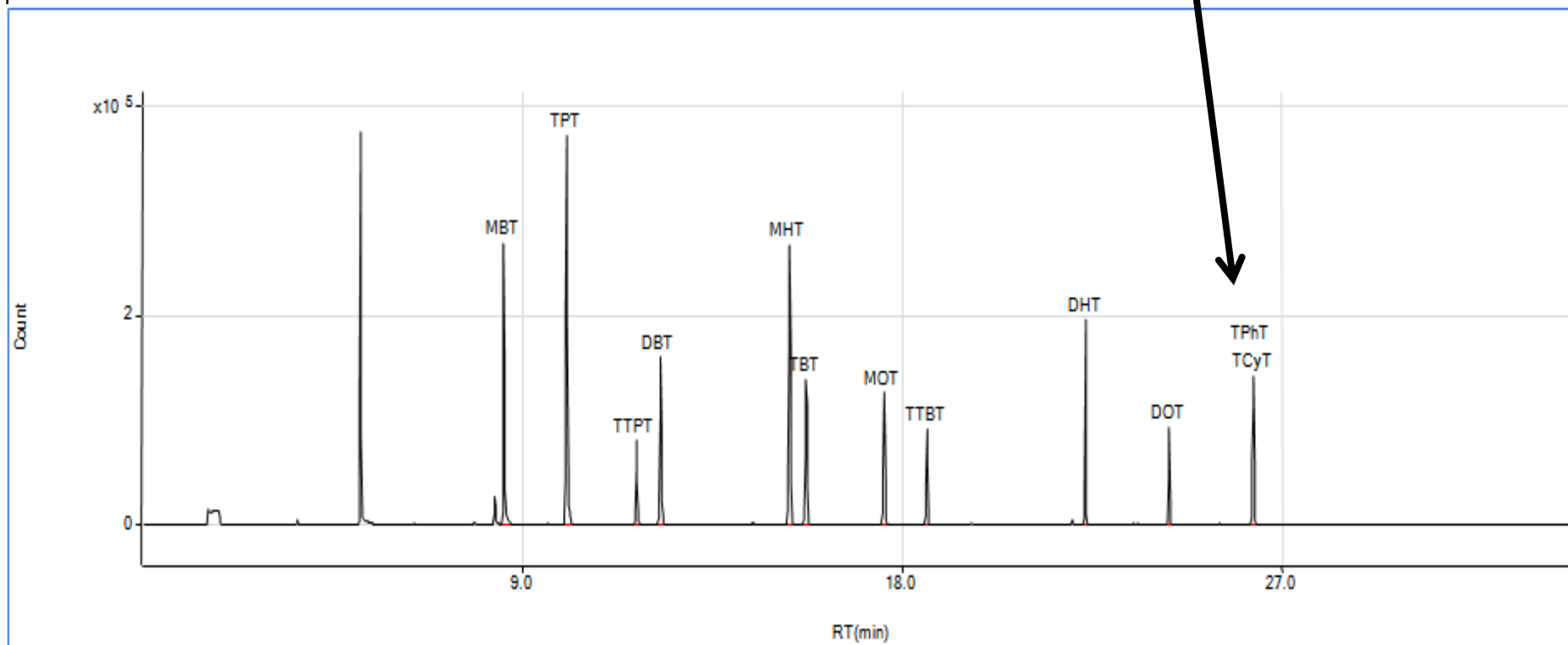
## GC- ICP-MS

**Sortie du GC :  
ligne de transfert  
calorifugée**



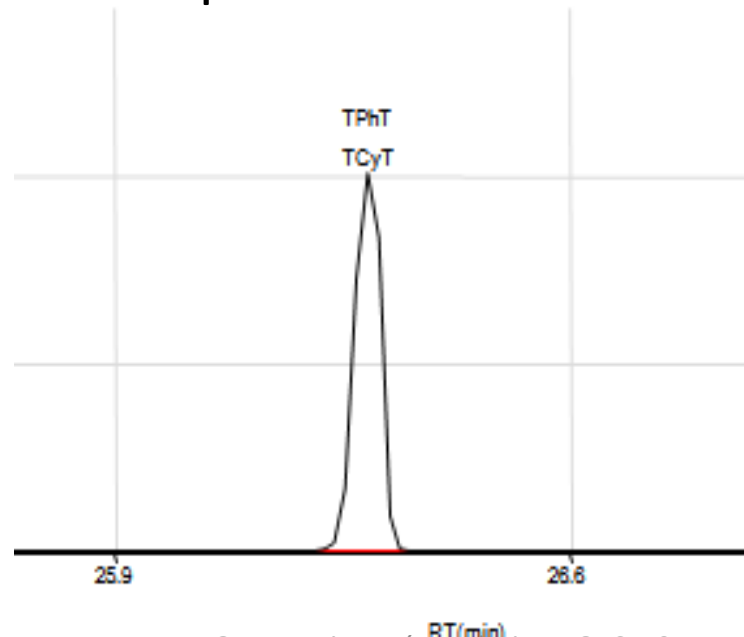
# Analyse par GC-ICPMS

- Superposition des pics du TPhT et du TCyT



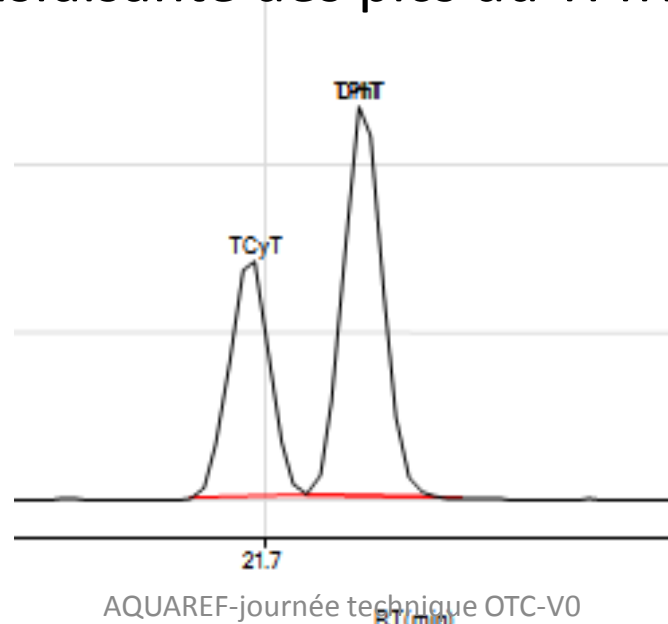
## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

- Premiers essais avec les conditions de montée en température du four initiales.
- 80°C (1min) → 160°C (5°C/min) → 280°C (10°C/min)(5min)
- Superposition des pics du TPhT et du TCyT



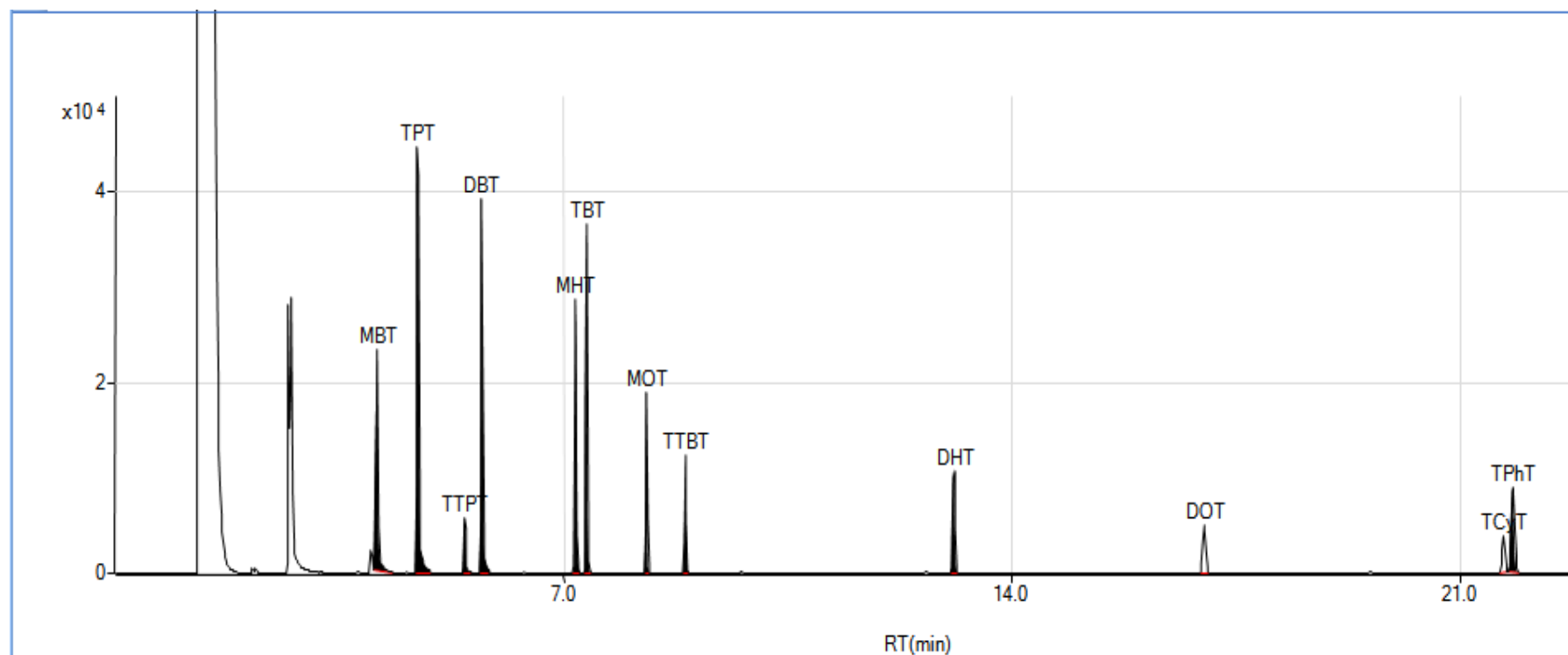
## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

- Essais réalisés avec des conditions de montée en température du four modifiées
- 100°C (1min) → 180°C (10°C/min) → 225°C (3°C/min) → 280 (55°C/min) (1min)
- Résolution satisfaisante des pics du TPhT et du TCyT



# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

Chromatogramme obtenu après modification du programme de température



## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

### Application

**Développement d'une méthode en portée flexible sur l'analyse des organoétains par ICP-MS**

Extraction, purification et séparation chromatographique basée sur la norme NF ISO 17353



**Validation de la méthode**

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

- **Comparaison par rapport aux détecteurs conventionnels**
- **Atteinte des NQE/3 ?**
- **Satisfait aux critères de validation ?**

# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

## Caractérisation de la méthode

Validation d'une LQ présumée  
(norme NF T90-210)

- n prises d'essai avec  $n \geq 5$  dans des conditions de fidélité intermédiaire (changement de jour et d'étalonnage)
- r répétitions avec  $r \geq 2$
- LQ validée si :
  - $m_{LQ} + 2 * s_{LQ} < LQ + 60\% * LQ$
  - $m_{LQ} - 2 * s_{LQ} > LQ - 60\% * LQ$

# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

|                                                                  | <b>Conditions initiales du GC<br/>(détection PFPD)</b> | <b>Nouvelles conditions du GC<br/>(détection ICP-MS)</b> |
|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|
| <b>Gaz vecteur</b>                                               | Hélium                                                 | Hélium                                                   |
| <b>Débit du gaz vecteur</b>                                      | 2mL/min                                                | 2mL/min                                                  |
| <b>Température de l'injecteur</b>                                | 300 C                                                  | 300 C                                                    |
| <b>Injection</b>                                                 | Splitless                                              | Splitless                                                |
| <b>Volume injecté</b>                                            | 2µL                                                    | 2µL                                                      |
| <b>Programmation du four</b>                                     | 80 C (1min)                                            | 100 C                                                    |
|                                                                  | 5 C/min                                                | 10 C/min                                                 |
|                                                                  | 160 C                                                  | 180 C                                                    |
|                                                                  | 10 C/min                                               | 3 C/min                                                  |
|                                                                  | 280 C (5min)                                           | 225 C                                                    |
|                                                                  |                                                        | 55 C/min                                                 |
|                                                                  |                                                        | 280 C (1min)                                             |
| <b>Température de la ligne de transfert<br/>(GC vers ICP-MS)</b> | 290 C                                                  | 290 C                                                    |

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

### Test de validation sur différentes matrices

- Eau d'Evian (composition stable)
- Eau source de Villers Saint Frambourg

### Avec différentes compositions et taux de MES

- Eau de ville
- Eau d'Hépar (forte minéralité)
- Eaux de l'Oise
- Rivière Automne (Picardie) (chargées en MES (100 mg/L))

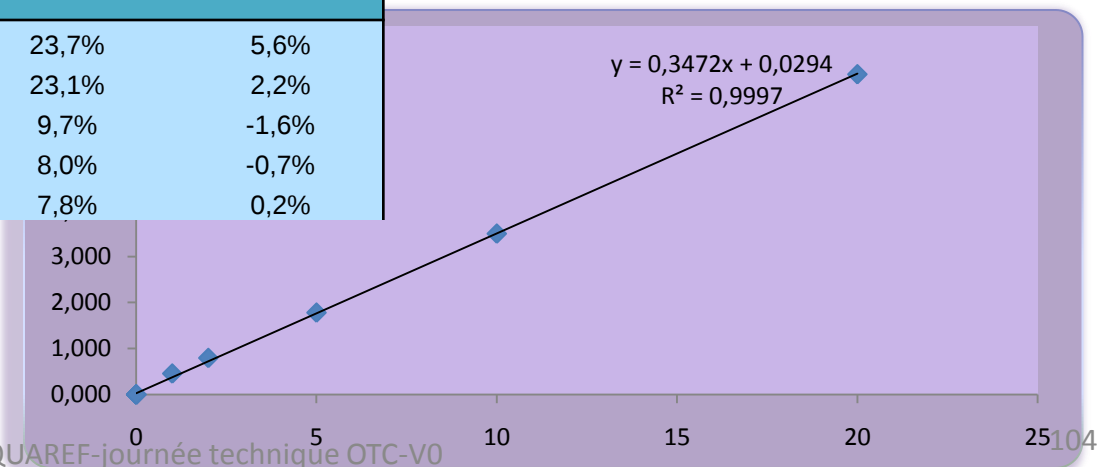
## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

### Exemple: DBT

### Etalonnage linéaire

| Concentration nominale | niv1<br>1 | niv2<br>2 | niv3<br>5 | niv4<br>10 | niv5<br>20 |
|------------------------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|
| moyenne                | 0,456     | 0,794     | 1,780     | 3,496      | 6,960      |
| série 6                | 0,408     | 0,7077    | 1,692     | 3,303      | 6,492      |
| série 7                | 0,366     | 0,6165    | 1,583     | 3,217      | 6,289      |
| série 8                | 0,455     | 0,7833    | 1,843     | 3,603      | 7,188      |
| série 9                | 0,456     | 0,8147    | 1,764     | 3,452      | 7,308      |
| série 10               | 0,594     | 1,0500    | 2,015     | 3,907      | 7,524      |

| concentration théorique | moyenne des teneurs estimées | écart-type des teneurs estimées | CV <sub>obs</sub> | BIAIS <sub>obs</sub> |
|-------------------------|------------------------------|---------------------------------|-------------------|----------------------|
| 1,00                    | 1,056                        | 0,251                           | 23,7%             | 5,6%                 |
| 2,00                    | 2,045                        | 0,473                           | 23,1%             | 2,2%                 |
| 5,00                    | 4,921                        | 0,475                           | 9,7%              | -1,6%                |
| 10,00                   | 9,933                        | 0,796                           | 8,0%              | -0,7%                |
| 20,00                   | 20,046                       | 1,573                           | 7,8%              | 0,2%                 |



# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

## Exemple: DBT

### Validation LQ

(5 séries \*2)

| Série n | Répétition r |       | Moyenne<br>$z_i$ | Variance<br>des séries<br>$S_i^2$ |
|---------|--------------|-------|------------------|-----------------------------------|
|         | r1           | r2    |                  |                                   |
| 1       | 0,478        | 0,466 | 0,472            | 7,2E-05                           |
| 2       | 0,550        | 0,529 | 0,540            | 0,000221                          |
| 3       | 0,467        | 0,448 | 0,458            | 0,000181                          |
| 4       | 0,303        | 0,310 | 0,307            | 2,45E-05                          |
| 5       | 0,637        | 0,627 | 0,632            | 5E-05                             |

Unité :

ng/l

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

### Validation LQ

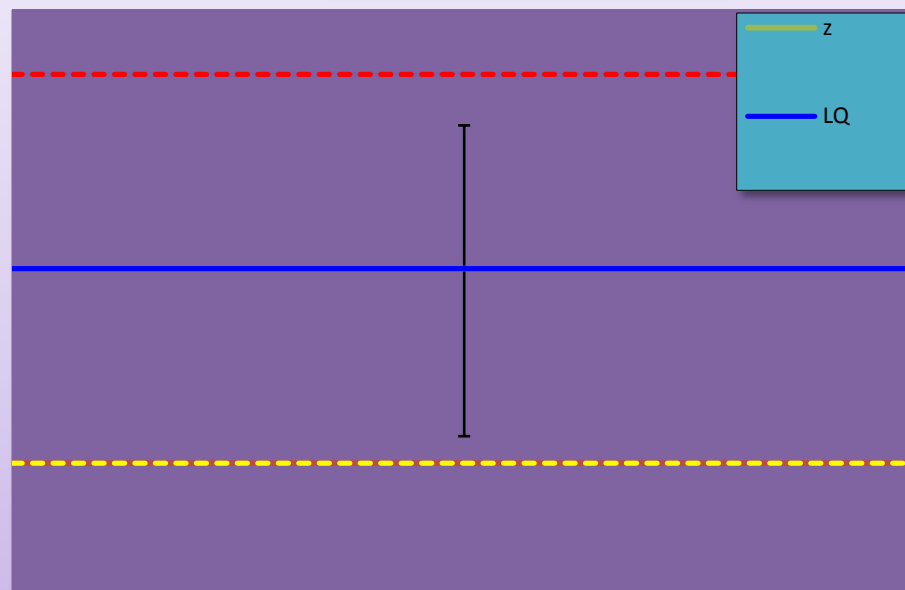
Vérification de la LQ pré-supposée selon

NFT 90-210 v.05/2009 (5.2)

Unité: ng/L

|                                                    | Paramètres<br>d'exactitude de la<br>LQ pré-supposée |
|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| LQ pré-supposée                                    | <b>0,500</b>                                        |
| LD = LQ/3                                          | 0,167                                               |
| Nombre de série : n                                | 5                                                   |
| Nombre de répétitions par série : r                | 2                                                   |
| Variance de répétabilité : $s_{\text{répét}}^2$    | 0,0001                                              |
| Variance des moyennes : $s(z)^2$                   | 0,014                                               |
| Variance inter-séries : $s_B^2$                    | 0,014                                               |
| Variance de fidélité intermédiaire : $s_{Fi}^2$    | 0,014                                               |
| Moyenne Générale : z                               | 0,482                                               |
| Ecart-type de fidélité intermédiaire : $s_{Fi}$    | 0,120                                               |
| CV de fidélité intermédiaire CV <sub>Fi</sub> en % | 24,9%                                               |
| Ecart Maximale Acceptable EMA en %                 | <b>60</b>                                           |
| LQ+(EMA% x LQ)                                     | 0,800                                               |
| $z+2 \times s_{Fi}$                                | 0,721                                               |
| $z-2 \times s_{Fi}$                                | 0,242                                               |
| LQ-(EMA% x LQ)                                     | 0,200                                               |

#### Exactitude de la LQ



#### Conclusions

$z-2 \times s_{Fi} > LQ-(EMA\% \times LQ)$

vérifiée

$z+2 \times s_{Fi} < LQ+(EMA\% \times LQ)$

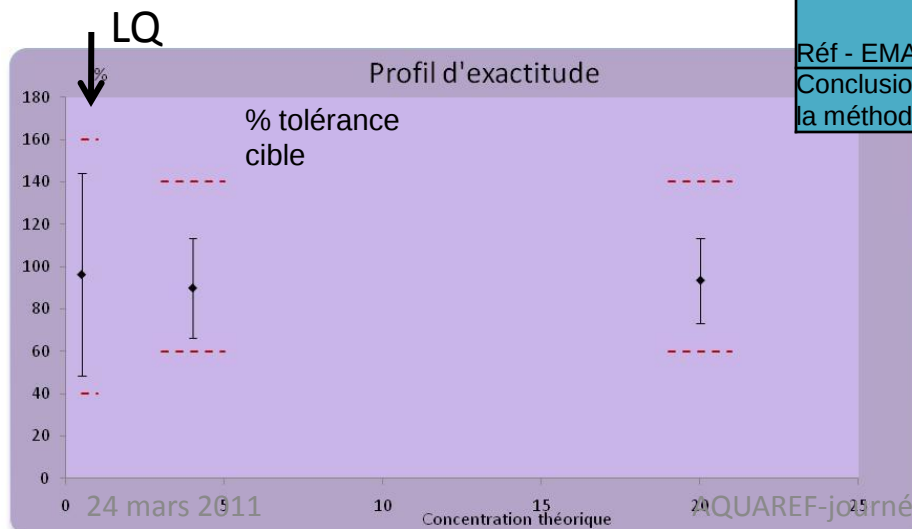
vérifiée

# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

## Exactitude

Interprétation de l'exactitude de la méthode

|                                           |                     |                     |                     |
|-------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Ecart normalisé EN                        | 0,107               | 1,070               | 0,695               |
| Critère                                   | 2,000               | 2,000               | 2,000               |
| Conclusion sur la justesse de la méthode  | justesse vérifiée   | justesse vérifiée   | justesse vérifiée   |
| Biais maximum acceptable                  | 0,05                | 0,4                 | 2                   |
| Réf + EMA                                 | 0,8                 | 5,6                 | 28                  |
| Moyenne + 2 Sfi                           | 0,72                | 4,54                | 22,71               |
| Moyenne - 2 Sfi                           | 0,24                | 2,65                | 14,70               |
| Réf - EMA                                 | 0,2                 | 2,4                 | 12                  |
| Conclusion sur l'exactitude de la méthode | exactitude vérifiée | exactitude vérifiée | exactitude vérifiée |



# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

## CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES DE LA METHODE

### Méthode d'analyse du DBT (organoétain) par GC-ICP-MS

| Caractéristique de la méthode                                                | valeurs observées | Critères | Conclusions         |
|------------------------------------------------------------------------------|-------------------|----------|---------------------|
| <b>Etalonnage</b>                                                            |                   |          |                     |
| <i>Test statistique d'adéquation à la fonction d'étalonnage</i>              |                   |          |                     |
| Fonction                                                                     |                   |          | linéaire            |
| Test de Fisher avec un risque d'erreur de 1% $V_{observée} < \text{critère}$ | 0,70              | 4,10     | vérifié             |
| <b>Limite de quantification présumposée</b>                                  |                   | 0,5      | acceptable          |
| Ecart maximal acceptable %                                                   |                   | 60       |                     |
| Moyenne + 2 écart-type < LQ + EMA                                            | 0,72              | 0,8      | vérifié             |
| Moyenne - 2 écart-type > LQ - EMA                                            | 0,24              | 0,2      | vérifié             |
| <b>Exactitude</b>                                                            |                   |          | acceptable          |
| <b>Exactitude au niveau 1</b>                                                |                   |          | exactitude vérifiée |
| Valeur de référence                                                          |                   | 0,5      |                     |
| Uref                                                                         |                   | 0,169    |                     |
| Ecart maximal acceptable %                                                   |                   | 60       |                     |
| Ecart normalisé EN < critère                                                 | 0,11              | 2        | vérifié             |
| Moyenne + 2 écart-type < Vref + EMA                                          | 0,72              | 0,8      | vérifié             |
| Moyenne - 2 écart-type > Vref + EMA                                          | 0,24              | 0,2      | vérifié             |
| <b>Exactitude au niveau 2</b>                                                |                   |          | exactitude vérifiée |
| Valeur de référence                                                          |                   | 4        |                     |
| Uref                                                                         |                   | 0        |                     |
| Ecart maximal acceptable %                                                   |                   | 40       |                     |
| Ecart normalisé EN < critère                                                 | 1,07              | 2        | vérifié             |
| Moyenne + 2 écart-type < Vref + EMA                                          | 4,54              | 5,6      | vérifié             |
| Moyenne - 2 écart-type > Vref + EMA                                          | 2,65              | 2,4      | vérifié             |
| <b>Exactitude au niveau 3</b>                                                |                   |          | exactitude vérifiée |
| Valeur de référence                                                          |                   | 20       |                     |
| Uref                                                                         |                   | 2        |                     |
| Ecart maximal acceptable %                                                   |                   | 40       |                     |
| Ecart normalisé EN < critère                                                 | 0,70              | 2        | vérifié             |
| Moyenne + 2 écart-type < Vref + EMA                                          | 22,71             | 28       | vérifié             |
| Moyenne - 2 écart-type > Vref + EMA                                          | 14,70             | 14,70    | vérifié             |

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

### Limite de quantification et gammes linéaires validées

| Organo étains<br>(cations) | LQ (ng/L) |                              | Domaines<br>d'application (ng/L) |
|----------------------------|-----------|------------------------------|----------------------------------|
|                            | Objectif  | Validées                     | Validé                           |
| Tributylétain              | 0,05      | 0,1<br>(0,05 ng/L : EMA 75%) | 0,1 à 5                          |
| Dibutylétain               | 2         | 0,5                          | 0,5 à 50                         |
| Triphénylétain             | 2         | 0,25                         | 0,25 à 25                        |
| Monobutylétain             | 2         | 0,5                          | 0,5 à 20                         |
| Tétrabutylétain            | 2         | 0,25                         | 0,25 à 50                        |
| Monooctylétain             | 2         | 0,25                         | 0,25 à 25                        |
| Dioctylétain               | 2         | 0,25                         | 0,25 à 50                        |
| Tricyclohexylétain         | 2         | 0,25                         | 0,25 à 50                        |

## Analyse des OTC

### Données laboratoire INERIS

| Organo étains<br>(cation) | LQ cibles<br>(1/3 NQE)<br>(circulaire 07 Mai 2007) | LQ<br>obtenues par<br>GC-PFPD | LQ<br>obtenues par<br>GC-ICPMS |
|---------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| Tributylétain             | 0,06 ng/L                                          | 6 ng/L                        | 0.1 ng/L                       |
| Dibutylétain              | 57 ng/L <sup>1</sup>                               | 6 ng/L                        | 0.5 ng/L                       |
| Triphénylétain            | 3,3 ng/L <sup>2</sup>                              | 6 ng/L                        | 0.25 ng/L                      |
| Monobutylétain            |                                                    | 6 ng/L                        | 0.5 ng/L                       |
| Tétrabutylétain           |                                                    | 6 ng/L                        | 0.25 ng/L                      |

**Les LQ cibles (1/3 NQE) sont (presque toutes)  
atteignables avec le GC-ICPMS**

<sup>1</sup> Dichlorure de Dibutylétain

<sup>2</sup> Chlorure de Triphénylétain

# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

## Fiche Aquaref MA-33

([www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr))

Prélèvement et analyse pour les substances prioritaires DCE

OTC dans les eaux

(Eau douce, eau souterraine, eau de surface)

GC/ICP/MS

INERIS

## Analyse des OTC

# Fiche méthode Aquaref: MA-39

## Organo-étains (OTC) Méthode d'analyse dans les sédiments

### Analyse par GC-ICPMS

| substances | LQ ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ ) |
|------------|------------------------------|
| MBT        | 10                           |
| DBT        | 10                           |
| TBT        | 10                           |
| TTBT       | 5                            |
| MOT        | 5                            |
| DOT        | 5                            |
| TCyT       | 5                            |
| TPhT       | 2                            |

## Autres applications GC- ICP-MS

**Eléments dosés par ICP-MS**

|          |           |         |        |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |        |         |        |         |         |         |        |        |        |
|----------|-----------|---------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|--------|---------|---------|---------|--------|--------|--------|
| IA       |           |         |        |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |        |         |        | VIII    |         |         |        |        |        |
| 1        | 2         |         |        |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |        |         |        | 10      | 11      |         |        |        |        |
| 3        | 4         |         |        |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |        |         |        | 5       | 6       | 7       | 8      | 9      | 10     |
| Li       | Be        |         |        |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |        |         |        | B       | C       | N       | O      | F      | Ne     |
| 6.94     | 9.0121    |         |        |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |        |         |        | 10.81   | 12.01   | 14.006  | 15.999 | 18.998 | 20.179 |
| 11       | 12        |         |        |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |        |         |        | 13      | 14      | 15      | 16     | 17     | 18     |
| Na       | Mg        |         |        |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |        |         |        | Al      | Si      | P       | S      | Cl     | Ar     |
| 22.9897  | 24.304    |         |        |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |        |         |        | 26.9815 | 28.0855 | 30.9737 | 32.059 | 35.453 | 39.948 |
|          |           | IIIA    | IVA    | VA      | VIA     | VIIA    | VIIIA   |         | IB      | IIIB    |         |         |         |         |        |         |        |         |         |         |        |        |        |
| 19       | 20        | 21      | 22     | 23      | 24      | 25      | 26      | 27      | 28      | 29      | 30      | 31      | 32      | 33      | 34     | 35      | 36     |         |         |         |        |        |        |
| K        | Ca        | Sc      | Ti     | V       | Cr      | Mn      | Fe      | Co      | Ni      | Cu      | Zn      | Ga      | Ge      | As      | Se     | Br      | Kr     |         |         |         |        |        |        |
| 39.0983  | 40.078    | 44.9559 | 47.867 | 50.9415 | 51.9961 | 54.9380 | 55.9349 | 58.9332 | 58.6934 | 63.546  | 65.38   | 69.723  | 72.597  | 74.9216 | 78.96  | 79.904  | 83.80  |         |         |         |        |        |        |
| 37       | 38        | 39      | 40     | 41      | 42      | 43      | 44      | 45      | 46      | 47      | 48      | 49      | 50      | 51      | 52     | 53      | 54     |         |         |         |        |        |        |
| Rb       | Sr        | Y       | Zr     | Nb      | Mo      | Tc      | Ru      | Rh      | Pd      | Ag      | Cd      | In      | Sn      | Sb      | Te     | I       | Xe     |         |         |         |        |        |        |
| 85.4678  | 87.62     | 88.9058 | 91.224 | 92.9064 | 95.94   | 98.906  | 101.07  | 102.905 | 106.42  | 107.868 | 112.411 | 114.818 | 118.710 | 121.757 | 127.60 | 126.905 | 131.29 |         |         |         |        |        |        |
| 55       | 56        | 57      | 72     | 73      | 74      | 75      | 76      | 77      | 78      | 79      | 80      | 81      | 82      | 83      | 84     | 85      | 86     |         |         |         |        |        |        |
| Cs       | Ba        | La      | Hf     | Ta      | W       | Re      | Os      | Ir      | Pt      | Au      | Hg      | Tl      | Pb      | Bi      | Po     | At      | Rn     |         |         |         |        |        |        |
| 132.9054 | 137.327   | 138.905 | 178.46 | 180.947 | 183.85  | 186.207 | 190.23  | 192.225 | 195.084 | 196.967 | 200.596 | 204.37  | 207.2   | 208.98  | (209)  | (210)   | (222)  |         |         |         |        |        |        |
| 87       | 88        | 89      | 104    | 105     | 106     | 107     | 108     | 109     | 110     |         |         |         |         |         |        |         |        |         |         |         |        |        |        |
| Fr       | Ra        | Ac      | Unq    | Unp     | Unh     | Uns     | Uno     | Une     | Unn     |         |         |         |         |         |        |         |        |         |         |         |        |        |        |
| (223)    | (226.025) | (227)   | (261)  | (262)   | (263)   | (262)   | (265)   | (266)   | (272)   |         |         |         |         |         |        |         |        |         |         |         |        |        |        |

Lanthanide Series

|        |        |        |       |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 58     | 59     | 60     | 61    | 62    | 63     | 64     | 65     | 66     | 67     | 68     | 69     | 70     | 71     |
| Ce     | Pr     | Nd     | Pm    | Sm    | Eu     | Gd     | Tb     | Dy     | Ho     | Er     | Tm     | Yb     | Lu     |
| 140.12 | 140.90 | 144.24 | (145) | 150.4 | 151.96 | 157.25 | 158.92 | 162.50 | 164.93 | 167.26 | 168.93 | 173.04 | 174.96 |

Actinide Series

|          |          |          |          |          |          |          |          |          |       |       |       |       |       |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 90       | 91       | 92       | 93       | 94       | 95       | 96       | 97       | 98       | 99    | 100   | 101   | 102   | 103   |
| Th       | Pa       | U        | Np       | Pu       | Am       | Cm       | Bk       | Cf       | Es    | Fm    | Md    | No    | Lr    |
| 232.0377 | 231.0368 | 238.0289 | 237.0481 | 244.0642 | 247.0653 | 251.0764 | 252.0839 | 257.1037 | (258) | (257) | (258) | (259) | (260) |

## Autres applications GC- ICP-MS

|                           |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
|---------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| Eléments dosés par ICP-MS |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| 1                         | 2      |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 3      | 4      | 5      | 6      | 7      | 8      | 9      | 10     |  |
| H                         | He     |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | Li     | Be     | B      | C      | N      | O      | F      | Ne     |  |
| 1.007                     | 4.0026 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 6.94   | 9.0121 | 10.81  | 12.01  | 14.006 | 15.999 | 18.998 | 20.179 |  |
| 9                         | 10     |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 11     | 12     | 13     | 14     | 15     | 16     | 17     | 18     |  |
| Na                        | Mg     |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | Al     | Si     | P      | S      | Cl     | Ar     |        |        |  |
| 22.989                    | 24.305 |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        | 26.981 | 28.085 | 30.973 | 32.06  | 35.453 | 39.948 |        |        |  |
| 19                        | 20     | 21     | 22     | 23     | 24     | 25     | 26     | 27     | 28     | 29     | 30     | 31     | 32     | 33     | 34     | 35     | 36     |        |        |  |
| K                         | Ca     | Sc     | Ti     | V      | Cr     | Mn     | Fe     | Co     | Ni     | Cu     | Zn     | Ga     | Ge     | As     | Se     | Br     | Kr     |        |        |  |
| 39.098                    | 40.08  | 44.955 | 47.88  | 50.941 | 51.996 | 54.938 | 55.847 | 58.933 | 58.71  | 63.546 | 65.38  | 69.723 | 72.59  | 74.921 | 78.96  | 79.904 | 83.80  |        |        |  |
| 37                        | 38     | 39     | 40     | 41     | 42     | 43     | 44     | 45     | 46     | 47     | 48     | 49     | 50     | 51     | 52     | 53     | 54     |        |        |  |
| Rb                        | Sr     | Y      | Zr     | Nb     | Mo     | Tc     | Ru     | Rh     | Pd     | Ag     | Cd     | In     | Sn     | Sb     | Te     | I      | Xe     |        |        |  |
| 85.467                    | 87.62  | 88.905 | 91.22  | 92.905 | 95.94  | 98.906 | 101.07 | 102.90 | 106.4  | 107.86 | 112.41 | 114.82 | 118.69 | 121.75 | 127.60 | 126.90 | 131.29 |        |        |  |
| 55                        | 56     | 57     | 58     | 59     | 60     | 61     | 62     | 63     | 64     | 65     | 66     | 67     | 68     | 69     | 70     | 71     | 72     |        |        |  |
| Cs                        | Ba     | La     | Hf     | Ta     | W      | Re     | Os     | Ir     | Pt     | Au     | Hg     | Tl     | Pb     | Bi     | Po     | At     | Rn     |        |        |  |
| 132.90                    | 137.33 | 138.90 | 178.49 | 180.94 | 183.85 | 186.20 | 190.2  | 192.22 | 195.08 | 196.96 | 200.59 | 204.37 | 207.2  | 208.98 | (209)  | (210)  | (222)  |        |        |  |
| 87                        | 88     | 89     | 90     | 91     | 92     | 93     | 94     | 95     | 96     | 97     | 98     | 99     | 100    | 101    | 102    | 103    | 104    |        |        |  |
| Fr                        | Ra     | Ac     | Unq    | Unp    | Unh    | Uns    | Uno    | Une    | Unn    |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |  |
| (223)                     | (226)  | (227)  | (261)  | (262)  | (263)  | (262)  | (265)  | (266)  | (272)  |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |  |

Organo-mercuriel

Lanthanide Series

|        |        |        |       |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 58     | 59     | 60     | 61    | 62    | 63     | 64     | 65     | 66     | 67     | 68     | 69     | 70     | 71     |
| Ce     | Pr     | Nd     | Pm    | Sm    | Eu     | Gd     | Tb     | Dy     | Ho     | Er     | Tm     | Yb     | Lu     |
| 140.12 | 140.90 | 144.24 | (145) | 150.4 | 151.96 | 157.25 | 158.92 | 162.50 | 164.93 | 167.26 | 168.93 | 173.04 | 174.96 |

Actinide Series

|        |        |        |        |        |        |        |        |        |       |       |       |       |       |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 90     | 91     | 92     | 93     | 94     | 95     | 96     | 97     | 98     | 99    | 100   | 101   | 102   | 103   |
| Th     | Pa     | U      | Np     | Pu     | Am     | Cm     | Bk     | Cf     | Es    | Fm    | Md    | No    | Lr    |
| 232.03 | 231.04 | 238.02 | 237.04 | 244.06 | 247.07 | 251.08 | 252.08 | 257.10 | (258) | (259) | (260) | (261) | (262) |

# Autres applications GC- ICP-MS



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Spectrochimica Acta Part B 59 (2004) 59–66

SPECTROCHIMICA  
ACTA  
PART B

[www.elsevier.com/locate/sab](http://www.elsevier.com/locate/sab)

## Mercury speciation analysis in sea water by solid phase microextraction–gas chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry using ethyl and propyl derivatization. Matrix effects evaluation

Luis R. Bravo-Sánchez<sup>1</sup>, Jorge Ruiz Encinar, José I. Fidalgo Martínez, Alfredo Sanz-Medel\*

*Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, Spain*

Received 13 August 2003; accepted 3 October 2003

### Abstract

An approach to the speciation analysis of mercury in sea-water samples at sub-ppt levels by means of the hyphenation of solid phase microextraction to gas chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry was developed. Blank values turned out to be the limiting factor for lower detection limits of inorganic mercury. Thus, all the reagents were thoroughly cleaned using laboratory made microcolumns packed with 8-hydroxyquinoline on TSK gel. Sodium tetrapropylborate ( $\text{NaBPr}_4$ ) synthesized for the purpose of derivatization of the mercury species resulted in better analytical performances of the method, probably due to lower mercury contamination, than commercial sodium tetraethylborate ( $\text{NaBEt}_4$ ). Detection limits down to a few picogram per liter for both mercury and methylmercury were obtained using  $\text{NaBPr}_4$ . The high salt content of sea-water samples was responsible for strong matrix effects, which were overcome by using standards additions to the samples. The validation of the methodology was carried out by direct comparison of the results for inorganic mercury with those obtained using a flow injection system followed by preconcentration/trapping of the species and its detection by atomic absorption spectrometry. The proposed method was applied to the determination of mercury and methylmercury in coastal sea-water samples from Gijón (Asturias, Spain) and results obtained are discussed in the light of the butyltin levels previously determined in the same area.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Mercury; Methylmercury; Speciation; Sea water; SPME–GC–ICP–MS

## Autres applications GC- ICP-MS

|    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |  |  |  |  |  |       |  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|-----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| IA |  |  |  |  |  |  |  |  |  | IIA |  |  |  |  |  |  |  |  |  | IIIB |  |  |  |  |  |  |  |  |  | IVB |  |  |  |  |  |  |  |  |  | VB  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | VIB |  |  |  |  |  |  |  |  |  | VIIB |  |  |  |  |  |  |  |  |  | VIIIB |  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| H  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | He  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | B    |  |  |  |  |  |  |  |  |  | C   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | N   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | O   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | F    |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ne    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |     |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Li |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Be  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Na   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Mg  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Al  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Si  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | P    |  |  |  |  |  |  |  |  |  | S     |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Cl  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ar  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| K  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ca  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Sc   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ti  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | V   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Cr  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Mn   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Fe    |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Co  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ni  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Cu |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Zn |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ga |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ge |  |  |  |  |  |  |  |  |  | As |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Se |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Br |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Kr |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Rb |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Sr  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Y    |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Zr  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Nb  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Mo  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Tc   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ru    |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Rh  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Pd  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ag |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Cd |  |  |  |  |  |  |  |  |  | In |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Sn |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Sb |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Te |  |  |  |  |  |  |  |  |  | I  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Xe |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Cs |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ba  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | La   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Hf  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ta  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | W   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Re   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Os    |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ir  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Pt  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Au |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Hg |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Tl |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Pb |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Bi |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Po |  |  |  |  |  |  |  |  |  | At |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Rn |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Fr |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ra  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Ac   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Unq |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Unp |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Unh |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Uns  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Uno   |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Une |  |  |  |  |  |  |  |  |  | Unn |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |    |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

**Eléments dosés par ICP-MS**

Polybromodiphényléthér (PBDE)

Polybromodiphényléther (PBDE)

**Lanthanide Series**

|        |        |        |       |       |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 58     | 59     | 60     | 61    | 62    | 63     | 64     | 65     | 66     | 67     | 68     | 69     | 70     | 71     |
| Ce     | Pr     | Nd     | Pm    | Sm    | Eu     | Gd     | Tb     | Dy     | Ho     | Er     | Tm     | Yb     | Lu     |
| 140.12 | 140.90 | 144.24 | (145) | 150.4 | 151.96 | 157.25 | 158.92 | 162.50 | 164.93 | 167.26 | 168.93 | 173.04 | 174.96 |

**Actinide Series**

|        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |        |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 90     | 91     | 92     | 93     | 94     | 95     | 96     | 97     | 98     | 99     | 100    | 101    | 102    | 103    |
| Th     | Pa     | U      | Np     | Pu     | Am     | Cm     | Bk     | Cf     | Es     | Fm     | Md     | No     | Lr     |
| 232.04 | 231.04 | 238.03 | 237.05 | 244.06 | 247.07 | 251.08 | 252.08 | 257.10 | 259.10 | 262.11 | 267.12 | 269.10 | 272.10 |

# Autres applications GC- ICP-MS

Environmental

## Detecting "The New PCBs" Using GC-ICP-MS: Challenges of PBDE Analysis

Steve Wilbur and Emmett Soffey, Agilent Technologies.

BDEs are widely used as flame retardants in plastics used in computers, construction materials, furniture and textiles. Structurally, they resemble PCBs, dioxins and furans. This similarity in structure coupled with recent data showing significant concentrations in the environment and human and animal tissues have raised concern. Every day, the typical consumer comes in contact with dozens, if not hundreds of consumer goods that contain PBDEs. Since PBDEs are not covalently bound to the plastics in which they are incorporated, they are easily released into the environment. Products containing PBDEs typically contain from 5–20% of the product weight as PBDE. Because PBDEs are poorly soluble in water, but highly fat soluble, they are readily bioaccumulated in fatty tissues of animals and humans. Recent research on laboratory animals has shown that low-level exposure to PBDEs can cause permanent neurological and developmental damage. Those thought to be most at risk are pregnant women, developing fetuses and young children. Already levels of PBDEs found in some mothers and fetuses are approaching levels known to impair learning and development in mice.<sup>1</sup>

### Structure

The general structure of PBDEs is depicted in Figure 1. There are 10 possible sites for bromination, five on each ring. Similar to PCBs and dioxins, there are a large number of possible congeners depending on the number and location of bromine substitutions. In the instance of PBDEs, there are 209 possible congeners, with the individual congeners named 1 through 209. The decabromo congener is PBDE-209.

does chlorine, the possibility of interferences from chlorinated compounds can be troublesome. Much work is ongoing to determine the optimum GC conditions for PBDE analysis. At present, the best inertness for the sensitive 209 congener has been shown to be a short, thin film 5 m Agilent DB-5 MS column.<sup>2</sup> Other columns tested show significant loss of the 209 congener.<sup>3</sup> Worldwide, the deca product (PBDE-209), is the most widely used, making up 83% by weight of the total usage. This congener is, therefore, the most important analytically. It is also the most difficult to measure.

### GC-ICP-MS Analysis

Because the ICP-MS measures only the bromine, molecular weight is not an issue for detection. ICP-MS also exhibits extremely high sensitivity and selectivity for bromine, eliminating possible interferences from other halogenated polyaromatic compounds. In this work, a mixture of 14 PBDE congeners ranging from #17 to #209 were analysed by a GC-ICP-MS system (an Agilent 6890 GC with ALS coupled to an Agilent 7500a ICP-MS). The chromatogram is depicted in Figure 2. Congeners at 50 ng/mL in order of elution are as follows BDE: -17, -28, -71, -47, -66, -100, -99, -85, -154, -153, -138, -183, -190, and -209 (at 250 ng/mL).

Based on signal to noise measured in the 10 ppb standard (Figure 2), approximate detection limits are in the range of 100 ppt, comparable to those achievable by micro-ECD. Given that ICP-MS exhibits superior linearity, it does not suffer from non-analyte interferences and can definitively identify brominated compounds; GC-ICP-MS may be the method of choice for trace level analysis of PBDEs in a variety of samples.

## Conclusion analyse des OTC

- L'analyse des OTC avec les détecteurs «conventionnels » ne permet pas d'atteindre des seuils de quantifications égaux ou inférieurs aux NQE/3
- L'ICP-MS est un détecteur alternatif pour l'analyse des OTC
- Ses performances lui permettent de pouvoir détecter les NQE/3 fixer par la DCE (à l'exception du TBT).  
De plus, il satisfait également aux critères de validation fixés par la norme NF T90-210.

## **ANNEXE 5**

---

**Support « Analyse des phtalates**

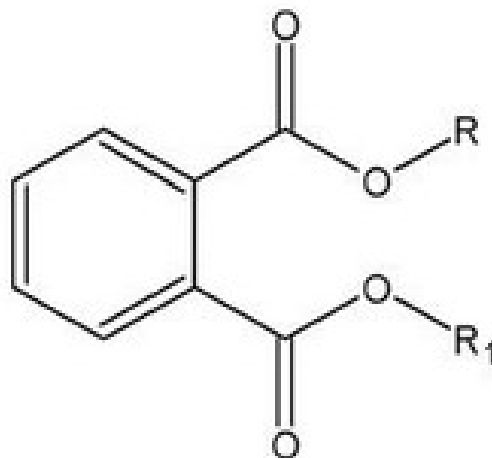
# Journée technique Phtalates



- Utilisés depuis 50 ans et plus de 3 millions de tonnes par an sont produits de nos jours.
- Employés comme plastifiants (propriétés de flexibilité, améliorent la tenue aux chocs et au froid, l'allongement à la rupture,...)
- Aussi dans les cosmétiques (agents fixateurs afin d'augmenter le pouvoir de pénétration d'un produit sur la peau ou d'empêcher le vernis de craquer)
- Nombreuses autres applications...

# Généralités

## Structure générale des phtalates



# Généralités

## Exemples de phtalates

| Nom                              | Formule           | Abréviation | Masse molaire<br>g/mol | n° CAS    |
|----------------------------------|-------------------|-------------|------------------------|-----------|
| Phtalate de diméthyle            | $C_{10}H_{10}O_4$ | DMP         | 194,2                  | 131-11-3  |
| Phtalate de diéthyle             | $C_{12}H_{14}O_4$ | DEP         | 222,2                  | 84-66-2   |
| Phtalate de dipropyle            | $C_{14}H_{18}O_4$ | DPP         | 250,3                  | 131-16-8  |
| Phtalate de diisobutyle          | $C_{16}H_{22}O_4$ | DiBP        | 278,4                  | 84-69-5   |
| Phtalate de dibutyle             | $C_{16}H_{22}O_4$ | DBP         | 278,4                  | 84-74-2   |
| Phtalate de butyle et de benzyle | $C_{19}H_{22}O_4$ | BBzP        | 312,4                  | 85-68-7   |
| Phtalate de dicyclohexyle        | $C_{20}H_{26}O_4$ | DCHP        | 330,4                  | 84-61-7   |
| Phtalate de di-2-éthylhexyle     | $C_{24}H_{38}O_4$ | DEHP        | 390,6                  | 117-81-7  |
| Phtalate de di-n-octyle          | $C_{24}H_{38}O_4$ | DOP         | 390,6                  | 117-84-0  |
| Phtalate de didécyle             | $C_{28}H_{46}O_4$ | DDcP        | 446,7                  | 84-77-5   |
| Phtalate de diundécyle           | $C_{30}H_{50}O_4$ | DUP         | 474,4                  | 3648-20-2 |

# Généralités

## Nom

Phtalate de diméthyle

Phtalate de diéthyle

Phtalate de dibutyle

Phtalate de benzylbutyle

Phtalate de di-2-éthyl hexyle

Phtalate de di-cyclohexyle

Phtalate de di-n-octyle

Phtalate de di-isononyle

Phtalate de di-isodécyle

## Exemples d'utilisation

Déodorants

Parfumeries, déodorants, produits cosmétiques pour les cheveux et le corps, savons

Parfumeries, déodorants, produits cosmétiques pour cheveux, vernis à ongle, insecticides

Parfumeries, adhésifs et colles, produits pour l'automobile, revêtements

Le plus utilisé. Parfumeries, films plastiques épais contenant pour la nourriture, poches pour produits sanguins, cathéters, etc.

Laboratoires de recherche

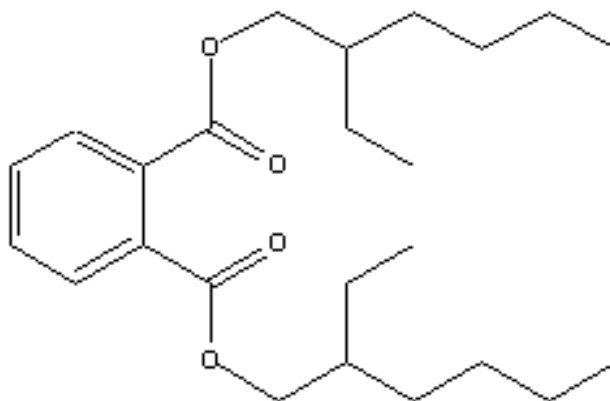
Produits flexibles à base de matière plastique

Jouets pour enfants, revêtements à plancher, gants, emballages alimentaires

Applications médicales, poches pour produits sanguins, tubulures

# Généralités

## DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE (DEHP)



Le DEHP est une substance faisant partie de la liste des 33 substances prioritaires de la Directive cadre Eau.

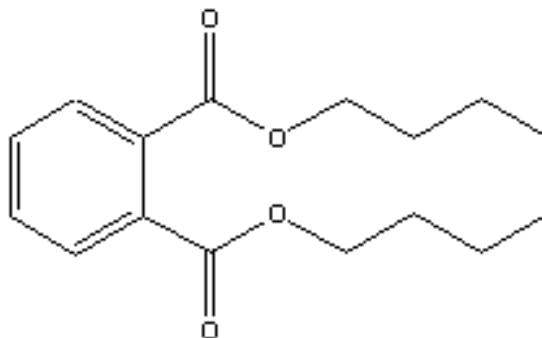
INERIS - Données technico-économiques sur  
les substances chimiques en France  
DI(2-ETHYLHEXYL)PHTHALATE



Di(2-ethylhexyl)phthalate

# Généralités

## PHTALATE DE DIBUTYLE (DBP)



Bien que n'étant pas inscrit dans les listes de la Directive Cadre Eau, le DBP est interdit dans les articles de puériculture ou les jouets (Directive 2005/84/CE et décret de transposition n°2006-1361 du 9 novembre 2006 en France).

Méthode analytique

Norme NF EN ISO 18856

**Dosage de certains phtalates par chromatographie phase gazeuse/spectrométrie de masse après extraction sur phase solide (SPE)**

Eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées et eau potable

## Méthode analytique

### Norme NF EN ISO 18856

| N° | Nom                              | Formule           | Abréviation | Masse molaire<br>g/mol | N° CAS <sup>a</sup> |
|----|----------------------------------|-------------------|-------------|------------------------|---------------------|
| 1  | Phtalate de diméthyle            | $C_{10}H_{10}O_4$ | DMP         | 194,2                  | 131-11-3            |
| 2  | Phtalate de diéthyle             | $C_{12}H_{14}O_4$ | DEP         | 222,24                 | 84-66-2             |
| 3  | Phtalate de dipropyle            | $C_{14}H_{18}O_4$ | DPP         | 250,3                  | 131-16-8            |
| 4  | Phtalate de diisobutyle          | $C_{16}H_{22}O_4$ | DiBP        | 278,4                  | 84-69-5             |
| 5  | Phtalate de dibutyle             | $C_{16}H_{22}O_4$ | DBP         | 278,4                  | 84-74-2             |
| 6  | Phtalate de butyle et de benzyle | $C_{19}H_{20}O_4$ | BBzP        | 312,4                  | 85-68-7             |
| 7  | Phtalate de dicyclohexyle        | $C_{20}H_{26}O_4$ | DCHP        | 330,4                  | 84-61-7             |
| 8  | Phtalate de di-2-éthylhexyle     | $C_{24}H_{38}O_4$ | DEHP        | 390,6                  | 117-81-7            |
| 9  | Phtalate de di- <i>n</i> -octyle | $C_{24}H_{38}O_4$ | DOP         | 390,6                  | 117-84-0            |
| 10 | Phtalate de didécyle             | $C_{28}H_{46}O_4$ | DDcP        | 446,7                  | 84-77-5             |
| 11 | Phtalate de diundécyle           | $C_{30}H_{50}O_4$ | DUP         | 474,4                  | 3648-20-2           |

<sup>a</sup> CAS: Chemical Abstracts System.

## Analyse des phtalates

### Méthode analytique

Norme NF EN ISO 18856

**Dosage de certains phtalates par chromatographie phase gazeuse/spectrométrie de masse après extraction sur phase solide (SPE)**

Eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées et eau potable

Concentrations en masse comprises entre

**0,02 µg/L jusqu'à 0,15 µg/L**

**Méthode analytique**

**Norme NF EN ISO 18856**

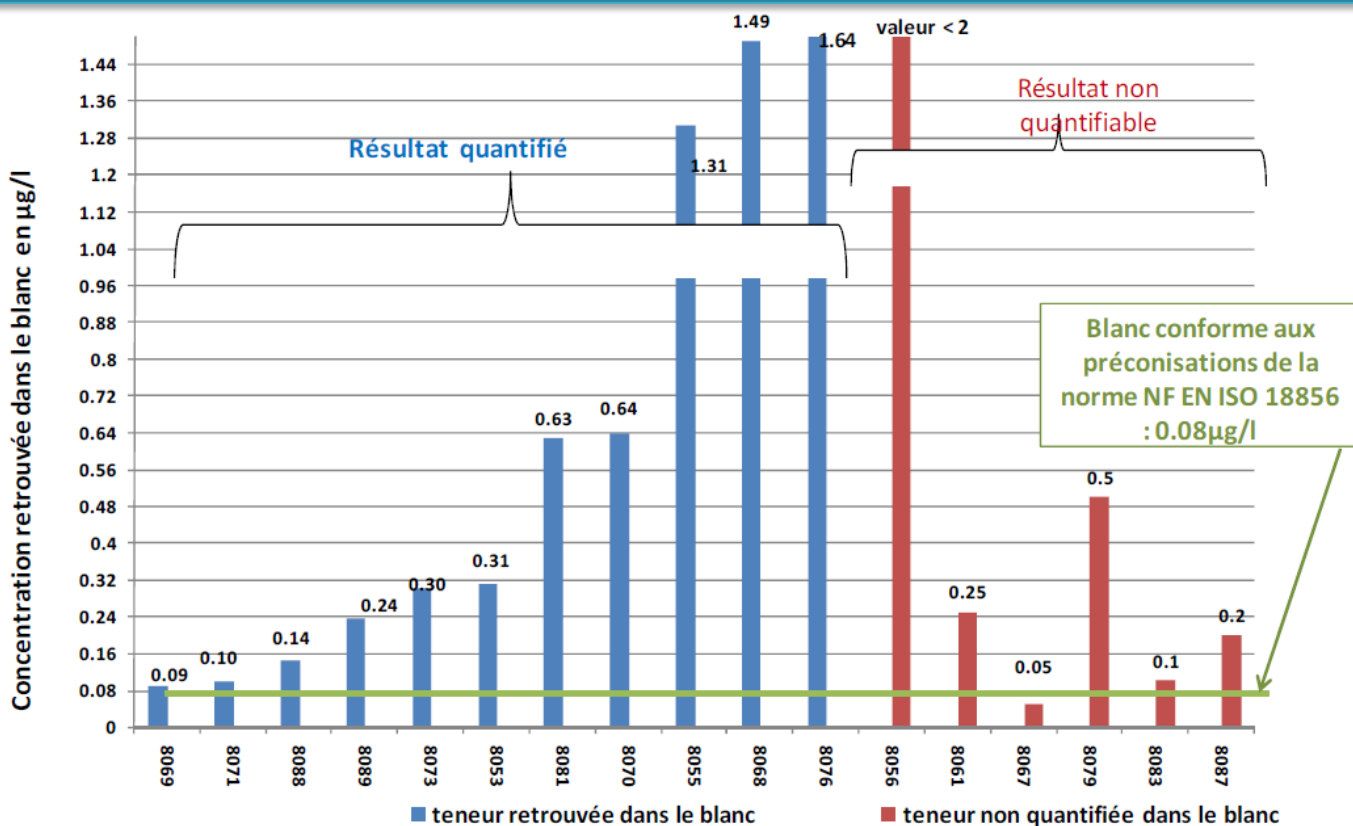
**Dosage de certains phtalates par chromatographie phase gazeuse/spectrométrie de masse après extraction sur phase solide (SPE)**

Eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées et eau potable

Niveau maximal de blanc

**0,008 µg/L par phtalate**

## Essai Inter Laboratoires sur l'analyse des phtalates mené par l'INERIS en 2009



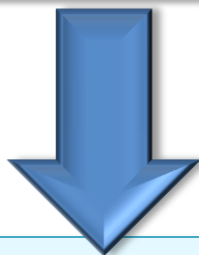
Valeur de blanc observée dans la matrice « blanc » par l'ensemble des participants sur le DEHP

## Essai Inter Laboratoires sur l'analyse des phtalates mené par l'INERIS en 2009

- Difficultés à obtenir la valeur de blanc définie par la norme NF EN ISO 18856  
(niveau maximal de blanc : 0,080 µg/L par phtalate)
- Difficultés, pour certains laboratoires, à pouvoir rendre des résultats quantifiés à la valeur de blanc définie
- Persistance de ces difficultés (indiquant un échec dans la recherche approfondie des laboratoires en vue de la réduction de la contamination responsable de ces problèmes)
- Le niveau de blanc maximal imposé par la norme nécessite des mesures d'organisation plus strictes que les protocoles habituels des laboratoires

## Problématique analyse des phtalates

Essai Inter Laboratoires sur l'analyse des phtalates  
mené par l'INERIS en 2009



**Examiner les sources  
de contamination des phtalates  
et présenter  
des remèdes envisageables  
économiquement acceptables**

# Problématique analyse des phtalates

## Possibles sources de contamination

| Élément étudié                                     | Nombre de répétitions | Sources potentielles de contamination en DEHP                  | Teneur moyenne en DEHP introduite, exprimée en |                                                                |                                           |
|----------------------------------------------------|-----------------------|----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
|                                                    |                       |                                                                | ng DEHP /L d'eau                               | multiple de la valeur maximale du blanc autorisée par la norme | contribution à la contamination totale, % |
| <i>Préleveur</i>                                   | 6                     | - Préleveur automatique (tubulures)                            | 12 000                                         | 150                                                            | <b>74</b>                                 |
|                                                    | 3                     | - Flaconnage (joint de bouchon)                                | 160                                            | 2                                                              | 1                                         |
| <i>Cartouches SPE en verre /</i>                   | 6                     | - Cartouches d'extraction en verre <u>sans conditionnement</u> | 600                                            | 8                                                              | 4                                         |
|                                                    | 6                     | - Cartouches d'extraction en verre <u>avec conditionnement</u> | 160                                            | 2                                                              | 1                                         |
| <i>Cartouches SPE en plastique</i>                 | 6                     | - Cartouches d'extraction en PE <u>sans conditionnement</u>    | 550                                            | 7                                                              | 3                                         |
|                                                    | 6                     | - Cartouches d'extraction en PE <u>avec conditionnement</u>    | 160                                            | 2                                                              | 1                                         |
|                                                    | 3                     | - Solvants d'élution et de rinçage                             | 210                                            | 3                                                              | 1                                         |
|                                                    | 3                     | - Gants : caoutchouc nitrile                                   | 320                                            | 4                                                              | 2                                         |
|                                                    | 3                     | - Gants : latex                                                | 1 600                                          | 20                                                             | <b>10</b>                                 |
|                                                    |                       |                                                                |                                                |                                                                |                                           |
| <i>Conditionnement des extraits pour l'analyse</i> | 3                     | - flacons adaptés à l'analyseur (via leur sur emballage)       | 400                                            | 5                                                              | 2                                         |
|                                                    | 3                     | - Septum des flacons adaptés à l'analyseur =                   | 140                                            | 2                                                              | 1                                         |
| <i>Dosage</i>                                      | 3                     | - Colonne                                                      | Non détecté                                    | /                                                              | /                                         |
|                                                    | 3                     | - Seringue                                                     | Non détecté                                    | /                                                              | /                                         |
|                                                    | 3                     | - Septum de l'injecteur                                        | Non détecté                                    | /                                                              | /                                         |

## Problématique analyse des phtalates

**1. Prélèvement**

**2. Conservation d'échantillon**

**3. Préparation d'échantillon**

**4. Analyse chromatographique**

## 1. Prélèvement



## 1. Prélèvement

### Matériel de prélèvement

- **Bannir les systèmes de prélèvement en matière plastique** (*type polychlorure de vinyle PVC et polyéthylène téréphtalate PET*) reconnus comme pouvant relarguer des phtalates



## 1. Prélèvement

### Matériel de prélèvement

- **Bannir les systèmes de prélèvement en matière plastique** (*type polychlorure de vinyle PVC et polyéthylène téréphtalate PET*) reconnus comme pouvant relarguer des phtalates



## 1. Prélèvement

### Matériel de prélèvement

- **Bannir systèmes de prélèvement en matériaux plastiques** (*type polychlorure de vinyle PVC et polyéthylène téréphtalate PET*) reconnus comme pouvant relarguer des phtalates



## 1. Prélèvement

### Matériel de prélèvement

- **Bannir systèmes de prélèvement en matériaux plastiques** (type polychlorure de vinyle PVC et polyéthylène téréphtalate PET) reconnus comme pouvant relarguer des phtalates



## 1. Prélèvement

### Matériel de prélèvement

- ~~Bannir systèmes de prélèvement en matériaux plastiques (type polychlorure de vinyle PVC et polyéthylène téréphtalate PET) reconnus comme pouvant relarguer des phtalates~~

~~(Bien que certains matériaux plastiques ne contiennent pas de phtalates, ceux-ci peuvent venir s'adsorber sur la surface et être difficile à nettoyer)~~

- **Recommandé:**  
Système de prélèvement en inox ou en **verre**

Si besoin de tubulures: téflon

## 1. Prélèvement

### Nettoyage/ conditionnement du matériel de prélèvement

Avant le prélèvement:

- Calciner **toute la verrerie** nécessaire au prélèvement à 400 °C pendant 4 heures (dans un four à moufle)

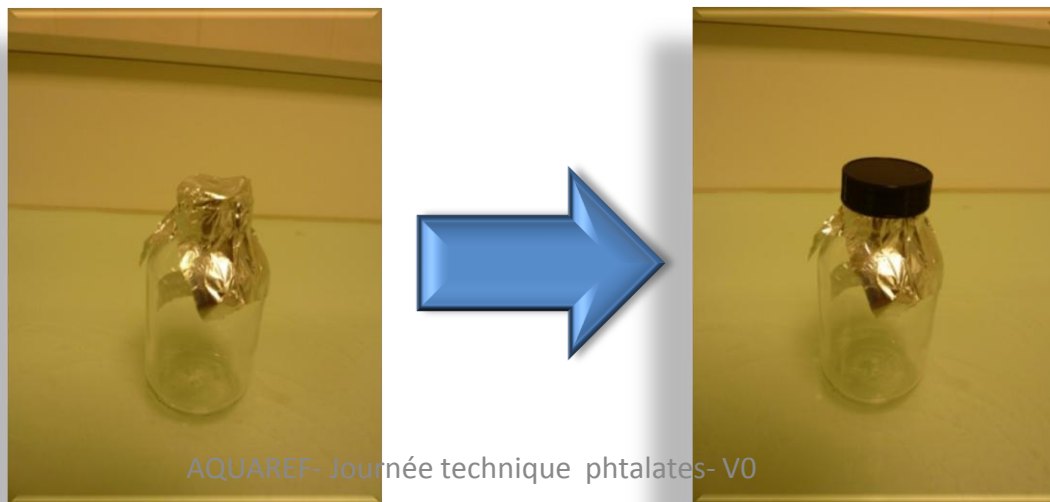


## 1. Prélèvement

### Nettoyage/ conditionnement du matériel de prélèvement

**Avant le prélèvement:**

- Une fois sortie du four, la verrerie devrait être fermée/protégée pour éviter les dépôts de phtalates
- Fermée par de l'aluminium (lui-même préalablement calciné à 400 C)
- Fermée avec des bouchons appropriés (de préférence en verre ou PTFE)



# 1. Prélèvement

## Nettoyage/ conditionnement du matériel de prélèvement

**Avant le prélèvement:**

- Si des bouchons en plastiques doivent être utilisés:

**Nettoyage avant utilisation sur le terrain.**

Lavage par solvant d'extraction puis séchés à l'azote, et stockés dans des récipients appropriés (voir détail dans la section préparation d'échantillon)

- Une procédure identique doit être appliquée pour le matériel en PTFE (tubulure,...)

## 1. Prélèvement

### Matériel de prélèvement recommandé

- **Dans tous les cas, vérifier l'absence de polluants dans le flaconnage mis en œuvre (*blanc de flaconnage*)**

# 1. Prélèvement

## Matériel de prélèvement

Afin de minimiser les sources de contamination

- **Eviter** l'utilisation de matériels intermédiaires:  
Entonnoirs, louches etc... pour le remplissage des  
flacons



## 1. Prélèvement

### Matériel de prélèvement

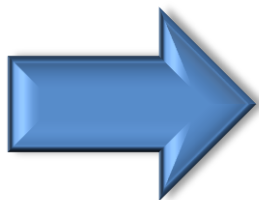
Afin de minimiser les sources de contamination

- Utiliser du matériel en **verre ou en métal** pour prélever ou remuer (des spatules en métal ,...)
- Si des parties en matériaux plastiques sont **inévitables** (bouchon de flacons, tubulure,...) dans le système de prélèvement, **rincer** le système avec au moins 5 fois le volume de l'échantillon  
(préférer le PTFE au plastique pour les tubulures)

## 1. Prélèvement

### Matériel de prélèvement

- Dans tous les cas, contrôler le niveau de relargage du système de prélèvement



**Effectuer des blancs du système de prélèvement**

## 1. Prélèvement

### Précaution de prélèvement

Afin de minimiser les sources de contamination

- Ne pas toucher à main nue les échantillons ou le matériel de prélèvements (les doigts peuvent être contaminés)

Utiliser de préférence des **gants en nitrile** (pas de gants en **plastique** ou en **latex**)



nitrile



latex

## 1. Prélèvement

### Précaution de prélèvement

Afin de minimiser les sources de contamination

- Lors du jour de prélèvement, éviter l'utilisation personnelle de crème traitante pour les mains, de parfum, déodorant, produit cosmétiques en général.



# 1. Prélèvement

## Précaution de prélèvement

Afin de minimiser les sources de contamination

- si la manipulation doit être réalisée à main nue; les laver à l'eau chaude **sans utiliser de détergents** (qui contiennent des phtalates). L'eau chaude permettra d'enlever une partie des phtalates adsorbés sur la peau.

## 2. Conservation d'échantillon

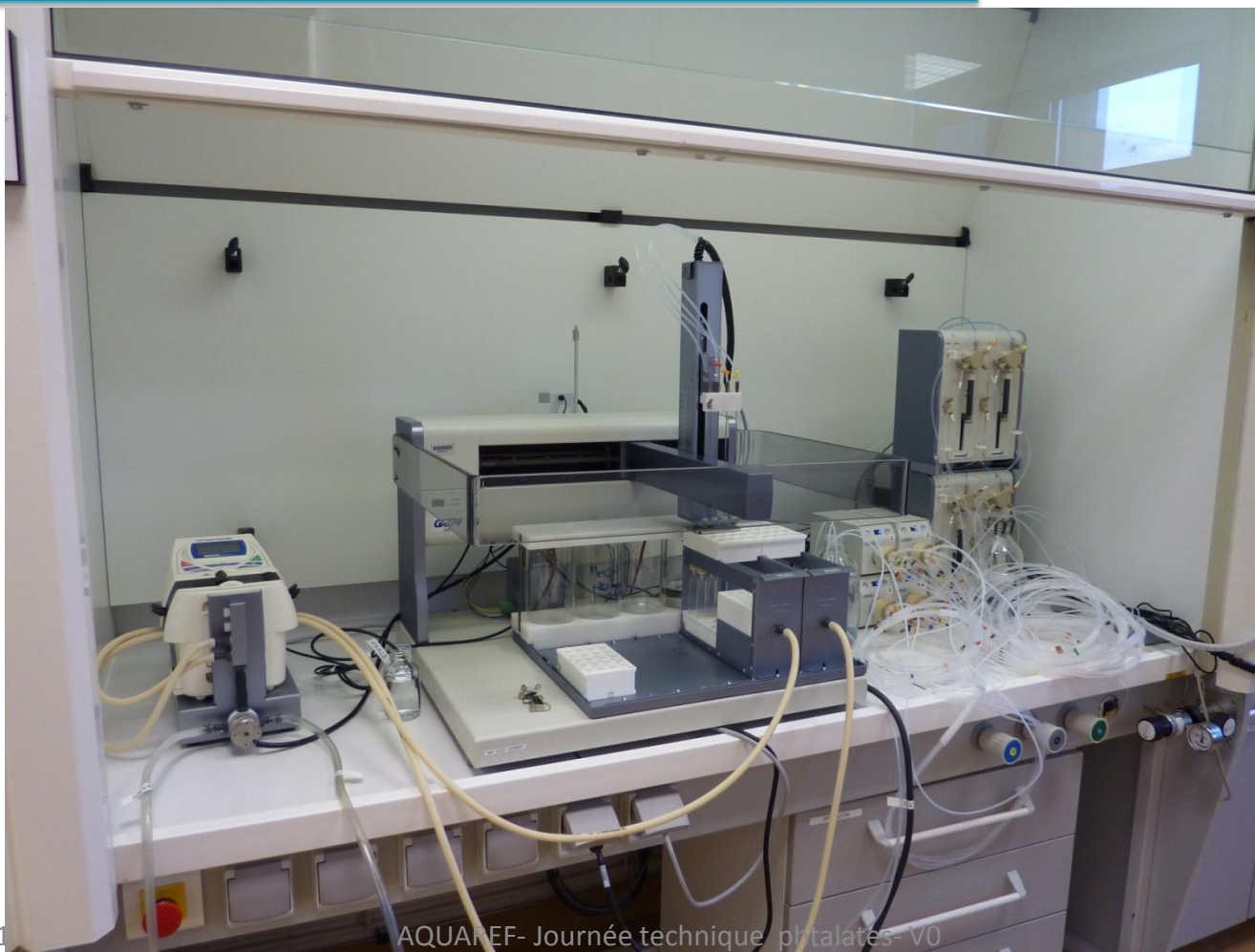


## 2. Conservation d'échantillon

### Recommandations

- N'ajouter aucun agent stabilisant
- Transporter dans une enceinte réfrigérée à 4 °C ( $\pm 3^{\circ}\text{C}$ ) sous un délai de 24 h.
- Analyser dès que possible.
- Si le stockage est inévitable, conserver à 4°C. Analyser dans un délai de 4 jours
- Remettre à température ambiante en vue de l'analyse

### 3. Préparation d'échantillon



### 3. Préparation d'échantillon

#### Recommandations

- Suivre les recommandations de la norme NF EN ISO 18856
- « Dosage de certains phtalates par chromatographie phase gazeuse/spectrométrie de masse après extraction sur phase solide (SPE) »

### 3. Préparation d'échantillon

#### Contamination de l'atmosphère du laboratoire

- Lors du jour de prélèvement, éviter l'utilisation personnelle de crème traitante pour les mains, de parfum, déodorant, produit cosmétiques en général, ils peuvent en effet contenir des phtalates.



### 3. Préparation d'échantillon

#### Contamination de l'atmosphère du laboratoire

- En général et particulièrement quelques jours avant l'analyse, éviter de laver les laboratoires concernés avec du matériel et des produits nettoyants qui contiennent et dispersent des phtalates dans l'atmosphère



## 3. Préparation d'échantillon

Cette photographie est montrée à titre d'illustration mais elle ne constitue pas un exemple de laboratoire type pour l'analyse des phtalates



### 3. Préparation d'échantillon

#### Contamination de l'atmosphère du laboratoire

- Eviter dans la mesure du possible, la présence de matériaux plastiques dans les laboratoires concernés
- Idéalement, une salle dédiée à l'analyse des phtalates avec un air purifié par filtre pourrait être utilisée (type salle blanche)

### 3. Préparation d'échantillon

#### Manipulations

**Les mêmes remarques que pour le prélèvement s'appliquent**

- **Bannir matériel d'analyse en matériaux plastiques et utiliser plutôt du verre ou du métal**
- Ne pas toucher à main nue, les échantillons ou le matériel d'analyse (les doigts peuvent être contaminé)

#### **Utiliser des gants en nitrile**

- Ne pas utiliser de gants en plastique ou en latex
- Eviter le contact du matériel d'analyse ou des échantillons avec du plastique. Préférer le verre ou le métal (pour les spatules par exemples...)

### 3. Préparation d'échantillon

#### Matériel

- Matériel en verre:

Ballons en verre

Tube Zymark®

Flacon d'échantillonnage en verre

Pipette pasteur

Tout matériel en verre (général)

Calcination et stockage  
avec feuille d'aluminium

Exception: Verrerie graduée (Fiole jaugées, éprouvette graduées, ...)  
cartouche SPE en verre

### 3. Préparation d'échantillon

#### Préparation du matériel d'échantillonnage

- Calciner **toute la verrerie** nécessaire à 400°C pendant 4 heures.



### 3. Préparation d'échantillon

#### Préparation du matériel d'échantillonnage

- Une fois calcinée, si elle n'est pas immédiatement utilisée, obturer la verrerie avec les bouchons correspondants ou de l'aluminium préalablement calciné à 400°C. **Ne pas laisser la verrerie à l'air libre** car les phtalates présents dans l'atmosphère vont venir s'y déposer.



### 3. Préparation d'échantillon

#### Préparation du matériel d'échantillonnage

- Une fois calcinée, si elle n'est pas immédiatement utilisée, obturer la verrerie avec les bouchons correspondants ou de l'aluminium préalablement calciné à 400°C. **Ne pas laisser la verrerie à l'air libre** car les phtalates présents dans l'atmosphère vont venir s'y déposer.



### 3. Préparation d'échantillon

#### Matériel

- Matériel en verre:

Ballons en verre

Flacon d'échantillonnage en verre

Pipette pasteur

Matériel en verre (général)

Calcination et stockage  
avec feuille d'aluminium

Eprouvette graduées

Fiole jaugées

Cartouche en verre SPE

Rinçage avec solvant d'élution  
Stockage avec feuille  
d'aluminium

### 3. Préparation d'échantillon

#### Matériel

- Bouchons contenant capsule en PTFE pour les flacons d'échantillonnage
- Autre bouchons...

} Rinçage avec solvant d'élution

- Si des parties en matériaux plastiques ou PTFE sont inévitables pour l'analyse

} Rinçage avec solvant d'élution

- Dans tous les cas, vérifier l'absence de polluants dans le flaconnage mis en œuvre (*blanc d'analyse*)

### 3. Préparation d'échantillon

#### Stockage

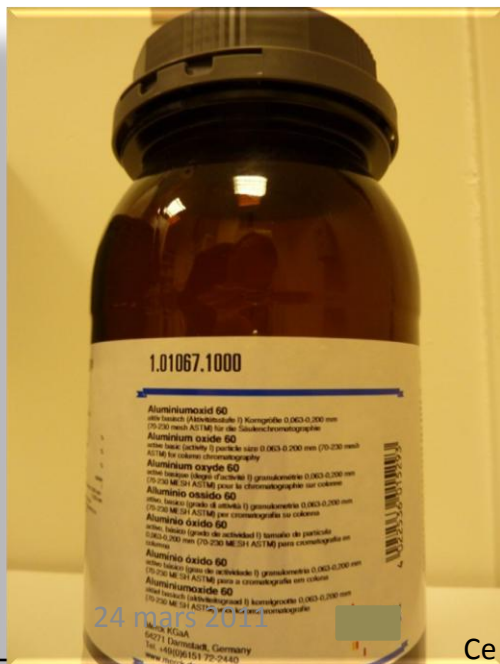
- Stocker la petite verrerie dans des conteneurs en acier inoxydable préalablement rincé avec du solvant (Norme NF EN ISO 18856)
- Les composants peuvent être aussi stockés dans des dessiccateurs remplis d'oxyde d'aluminium basique. L'alumine va piéger les phtalates présents dans l'air et éviter une contamination du matériel analytique (Fankhauser *et al.*)



## 3. Préparation d'échantillon

### Purification du solvant

- Les solvants commercialement disponibles sont généralement contaminés en phtalates (pouvant provenir du bouchon en plastique ou d'autres sources,... )



Suppression des phtalates présents dans les solvants  
(Fankhauser *et al.*)

- Ajout d'oxyde d'aluminium **basique** ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )
  - 3% masse d'alumine/volume de solvant,
  - Agiter manuellement et laisser l'alumine se déposer au fond de la bouteille de solvant pendant 3 heures,
  - Éviter la remise en suspension

### 3. Préparation d'échantillon

#### Choix de solvant d'élution

- Recommandé par la norme NF EN ISO 18856 : Acétate d'éthyle

- Autres solvants possibles

Dichlorométhane



Hexane

Autres solvants utilisés (moins couramment): isooctane, éther de pétrole,...

### 3. Préparation d'échantillon

#### Choix de solvant d'élution

- Recommandé par la norme NF EN ISO 18856 : Acétate d'éthyle
- Solvants possibles

Acétate d'éthyle

Dichlorométhane

Hexane

Polarité



### 3. Préparation d'échantillon

#### Choix de solvant d'élution

- Recommandé par la norme NF EN ISO 18856 : Acétate d'éthyle
- Solvants possibles

Acétate d'éthyle

Dichlorométhane

Hexane

Polarité

Efficacité d'extraction  
des phtalates

### 3. Préparation d'échantillon

#### Choix de solvant d'élution

- Recommandé par la norme NF EN ISO 18856 : Acétate d'éthyle
- Solvants possibles

Acétate d'éthyle

Dichlorométhane

Hexane

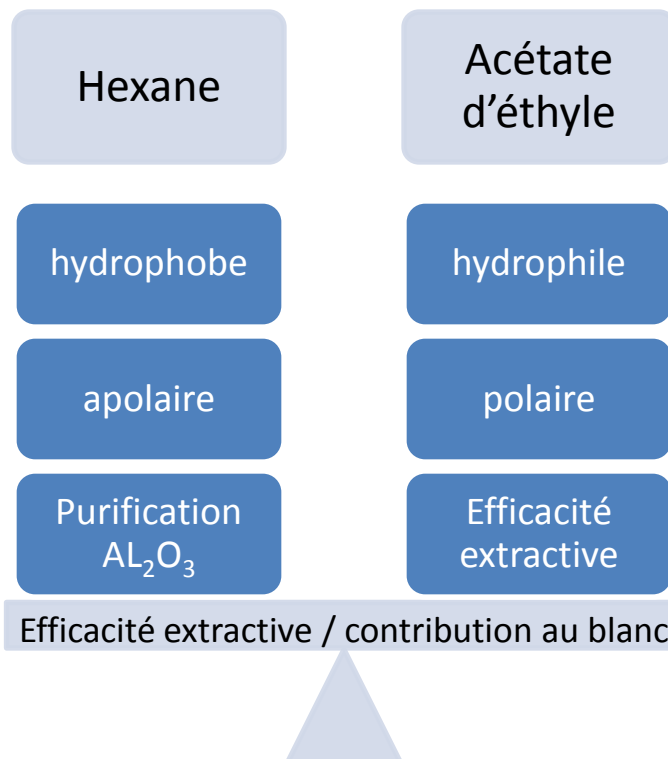
Polarité

Efficacité d'extraction  
des phtalates

Efficacité de  
suppression des  
phtalates par  $\text{Al}_2\text{O}_3$

### 3. Préparation d'échantillon

#### Choix de solvant d'élution



### 3. Préparation d'échantillon

#### Flacons de conservation des extraits

- Les flacons de conservation des extraits doivent être calcinés comme le reste de la verrerie
- Les septa avec une face en PTFE sont à privilégier. Ils convient de les laver préalablement avec le solvant utilisé pour les extractions, séchés à l'azote et stockés dans un conteneur approprié (ceux décrits dans la partie stockage).
- Les bouchons doivent être également rincés, séchés et éventuellement stockés avant utilisation

## 4. Analyse chromatographique



## 4. Analyse chromatographique

### Arrivé de gaz vecteur

- Des contaminations en phtalates peuvent provenir du gaz vecteur ou du système d'alimentation (des conduits d'arrivée) du chromatographe en phase gazeuse
- Un filtre à charbon actif devrait donc être installé entre le régulateur de gaz et l'appareil analytique



!! Attention à la qualité du charbon actif !!  
Faire des blancs pour vérifier la pureté du filtre

## 4. Analyse chromatographique

### Injecteur

#### *Septum*

- Le septum de l'injecteur peuvent potentiellement représenter une source importante de contamination
- Alternativement, un injecteur sans septum pourra être utilisé (type Merlin Microseal®,...).



## 4. Analyse chromatographique

### Injecteur

#### *Liner*

- Pour chaque nouvelle campagne analytique sur les phtalates, un nouveau liner (dé-activé) devrait être utilisé.
- Le nouveau liner devrait être installé, de préférence, avec une pince **métallique** pour éviter le contact avec les doigts et des risques de contamination élevés.
- Afin de nettoyer l'injecteur, Fankhauser *et al.* suggèrent d'en entourer la tête avec de la laine de verre et de le chauffer à 400 C pendant 1h avec un débit de 20 mL/min. de gaz vecteur

## 4. Analyse chromatographique

### Injecteur

*Solution de lavage de l'injecteur*

- Comme pour la verrerie, les flacons de lavage doivent être préalablement calcinés à 400 C
- Les solutions de lavage de la seringue doivent être remplies de la même solution que celle utilisée pour l'extraction (solvant traité à l'oxyde d'aluminium basique).

## 4. Analyse chromatographique

### Injecteur

*Solution de lavage de l'injecteur*

Ajout d'aluminium calciné au flacon de lavage

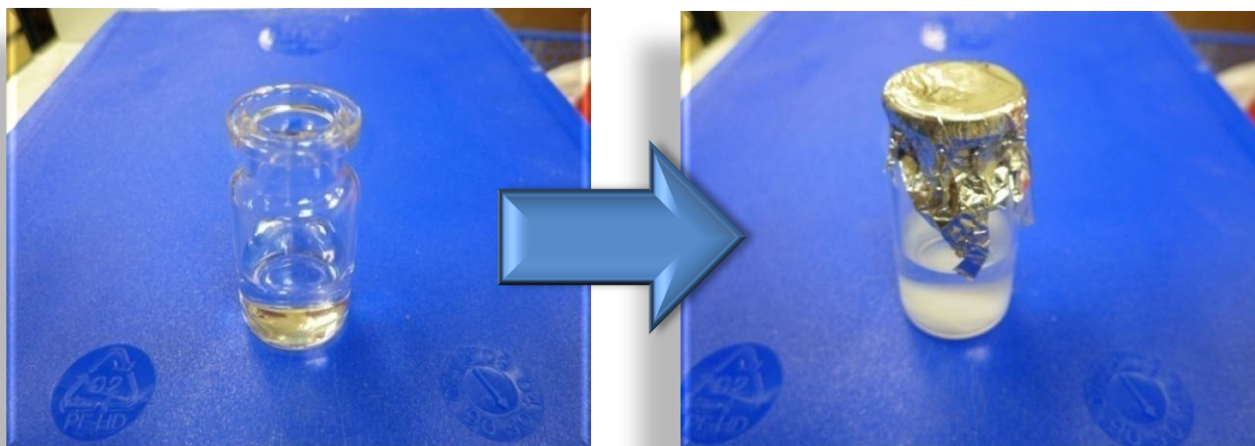


## 4. Analyse chromatographique

### Injecteur

*Solution de lavage de l'injecteur*

Ajout d'alumine au fond du flacon



## 4. Analyse chromatographique

### Injecteur

#### *Seringue d'injection*

- Lavage de la seringue: 10 volumes de solvant minimum
- Nettoyage de la seringue pendant la séquence d'injection
  - Au moins 2 lavages pré-run  
2 lavages post-run

## 4. Analyse chromatographique

### Flacons de passeur

- **Une seule injection** par vial :
  - Une fois percé, possible contamination par les phtalates de l'air ambiant.
  - Risque de contamination en phtalates par le septum percé
- Emploi de réducteur de volume pour minimiser la perte d'extrait

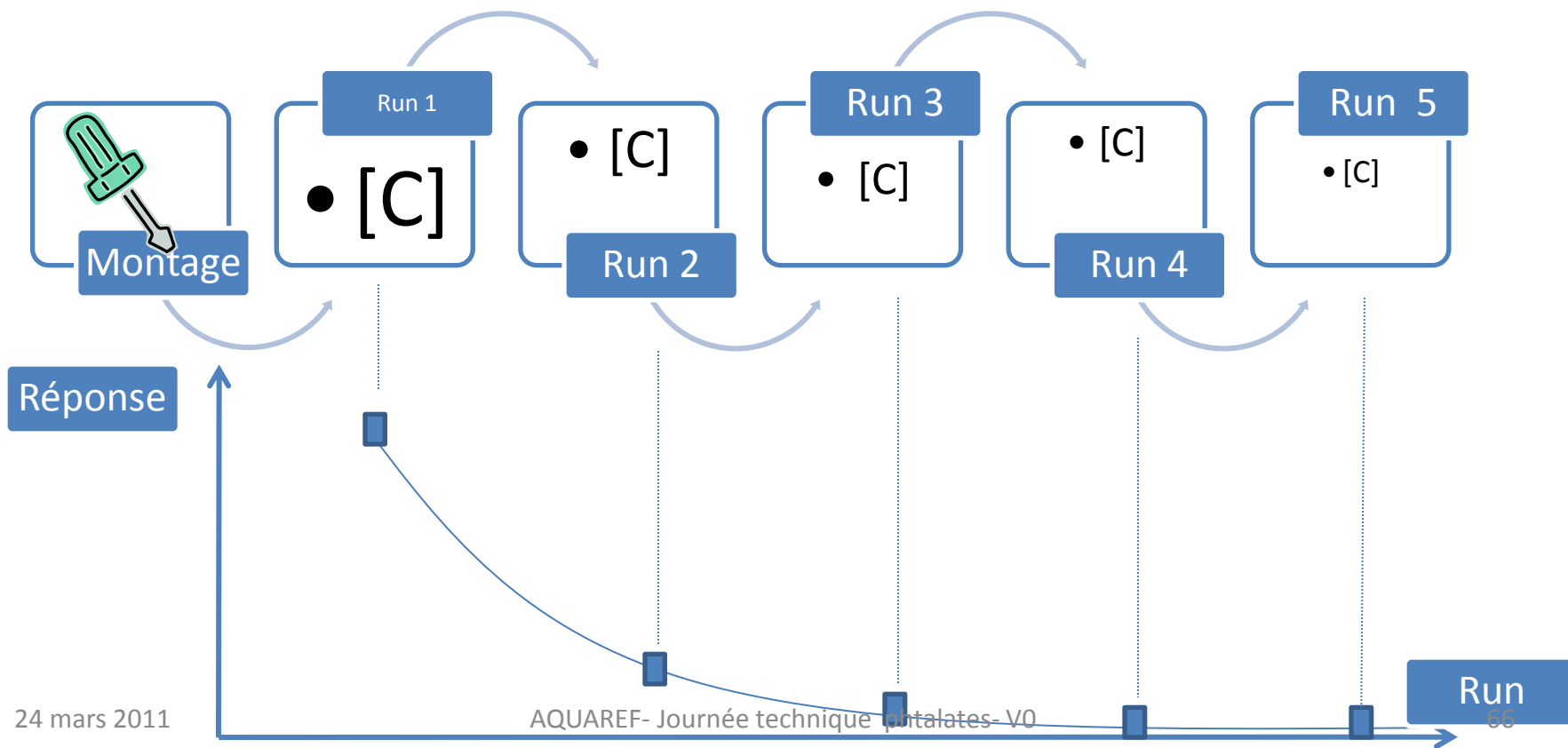
## 4. Analyse chromatographique

### Colonne

- Utiliser des gants nitriles pour l'installation de la colonne et la manipulation des ferrules. (Eviter le contact avec les doigts)
- Si les doigts, sans gants, doivent être utilisés; les laver à l'eau chaude **sans utiliser de détergents** (qui contiennent des phtalates). L'eau chaude permettra d'enlever une partie des phtalates adsorbés sur la peau.

## 4. Analyse chromatographique

### Conditionnement du GC



## **5. Bilan et conclusion**

- **Eviter d'utiliser des matériaux plastiques pour le prélèvement et l'analyse**
- **Eviter l'utilisation de produits d'hygiène et d'entretien le jour des analyses de phtalates**
- **Calciner toute la verrerie à 400 C**
- **Mettre de l'alumine basique dans les solvants**
- **Ne pas négliger le conditionnement du GC avant l'analyse**

## 5. Bilan et conclusion

- Contrôler la contamination et ses sources:

### **Effectuer des blancs**

- Prélèvement
- Prétraitement d'échantillon
- Systèmes chromatographiques

- Rapport d'étude INERIS, Essai interlaboratoires sur les substances prioritaires de la directive cadre eau, 2009

[http://www.ineris.fr/eil/eil.php?Contenu=programmes\\_08](http://www.ineris.fr/eil/eil.php?Contenu=programmes_08)



EIL Phtalates

- Rapport d'étude INERIS, Etude des sources de contamination et impact sur le dosage du Di(ethylhexyl) phtalate, 2005
- Norme NF EN ISO 18856:2005, qualité de l'eau - Dosage de certains phtalates par chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse
- A. Fankhauser-Noti, K. Grob, Blank problems in trace analysis of diethylhexyl and dibutyl phthalate: investigation of the sources, tips and tricks, Analytica Chimica Acta, 582 (2007) 353-360
- Bart Tienpont, manuscrit de thèse, « Determination of phtalates in environmental, food and biomatrices – An analytical challenge », 2004, Université de Gand, Belgique  
[http://lib.ugent.be/fulltxt/RUG01/000/809/731/RUG01-000809731\\_2010\\_0001\\_AC.pdf](http://lib.ugent.be/fulltxt/RUG01/000/809/731/RUG01-000809731_2010_0001_AC.pdf)