

Recommandations métrologiques pour l'amélioration des performances analytiques de la méthode de dosage des butylétains dans les eaux continentales

E. ALASONATI, P. FISICARO

Février 2017

Rapport final



Avec l'approbation de



et le soutien de



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour la période 2016-2018 dans le cadre du partenariat ONEMA – AQUAREF, au titre de l'action E-Améliorer la qualité des données bancarisées.

Auteur (s) :

Enrica Alasonati
LNE
enrica.alasonati@lne.fr

Paola Fiscaro
LNE
paola.fiscaro@lne.fr

Approbateur :

Sophie Vaslin-Reimann
Sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

Jean Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Les correspondants

Onema : Isabelle Barthe-Franquin (isabelle.barthe-franquin@onema.fr)

Etablissement : Sophie Vaslin-Reimann, sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Référence du document : Recommandations métrologiques pour l'amélioration des performances analytique de la méthode de dosage des butyletains dans les eaux continentales, E. Alasonati, P. Fiscaro, AQUAREF 2016, 14 pages

Droits d'usage :	<i>Accès libre</i>
Couverture géographique :	International
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

SOMMAIRE

INTRODUCTION	5
1. LES SOLUTIONS ETALONS	6
2. LES BLANCS ANALYTIQUES	9
3. LES INCERTITUDES DE MESURE	12
CONCLUSIONS	14

Liste des Figures :

Figure 1. Dosage des solutions multi-étalons commerciales Fournisseur 1 et Fournisseur 2	7
Figure 2. Stabilité des butylétains dans le MRC LNE : Dosage des solutions multi-étalons commerciales Fournisseur 1 et Fournisseur 2	8
Figure 3. Exemple de certificat d'analyse d'une solution commerciale	9
Figure 4. Fraction massique de TBT mesurée par quatre laboratoires aux niveaux de concentration EQS (0,2 ng/L cation) et LOQ (0,06 ng/L cation), avec et sans soustraction des blancs. Incertitude de mesure élargie, U ($k=2$). La zone grise représente la valeur gravimétrique attendue. Inst.= Institut. (<i>Alasonati et al., Talanta, 2016</i>).	10
Figure 5. Pourcentage de résultats de mesure ayant une incertitude élargie de x%. a. CIL - campagne 2012 menée par l'INERIS : « Organoétains - DCE Compatible ». b. CILs - Etude AQUAREF 2015 action E - « Outils pour le renforcement de la traçabilité métrologique dans les programmes de surveillance des milieux aquatiques » menées par BIPEA et AGLAE.	13

INTRODUCTION

Le tributylétain (TBT) et ses produits de dégradation sont des polluants prioritaires réglementés par la directive cadre sur l'eau (DCE) depuis 2001. Les laboratoires en charge de la surveillance du milieu se trouvent confrontés aux performances des méthodes analytiques qui ne sont pas toujours compatibles avec les normes de qualité environnementales (NQE) imposées par les directives 2013/39/CE et 2008/105/CE : pour le TBT 0,2 ng/L en organocation. En France, la NQE du dichlorure de dibutylétain (DBT) est fixée à 170 ng/L par la circulaire du 07/05/07 définissant les "normes de qualité environnementale provisoires (NQE_p)".

L'analyse quantitative de ces substances présente toujours des problèmes liés à la qualité des étalons commerciaux, à la présence de blancs analytiques non négligeables, à la définition du mesurande, ainsi qu'à l'établissement d'incertitudes de mesure cohérentes. Il est important de noter que, encore aujourd'hui, peu de laboratoires sont en mesure de se rapprocher des NQE imposées par la DCE pour le TBT

A ce jour, aucun matériau de référence pour les composés organo-stanniques dans l'eau, certifié par un institut de métrologie, n'existe sur le marché. Quelques solutions multi-étalons sont commercialisées, mais les mesures effectuées sur les solutions les plus couramment utilisées par les laboratoires sont sources de questionnement car les valeurs indiquées sur les certificats peuvent être erronées.

En absence de matériaux de référence certifiés, le recours à une méthode à caractère primaire, permet d'assurer la qualité de la donnée et sa comparabilité. Une méthode de référence primaire (dilution isotopique associée à la spectrométrie de masse par couplage inductif) a été développée par le LNE pour trois composés organo-stanniques : le monobutylétain cation, le dibutylétain cation et le tributylétain cation.

Cette méthode primaire a été utilisée pour fournir des valeurs de référence lors de comparaisons inter laboratoires (CIL) organisées par l'INERIS (année 2012) et par AGLAE et BIPEA (année 2015).

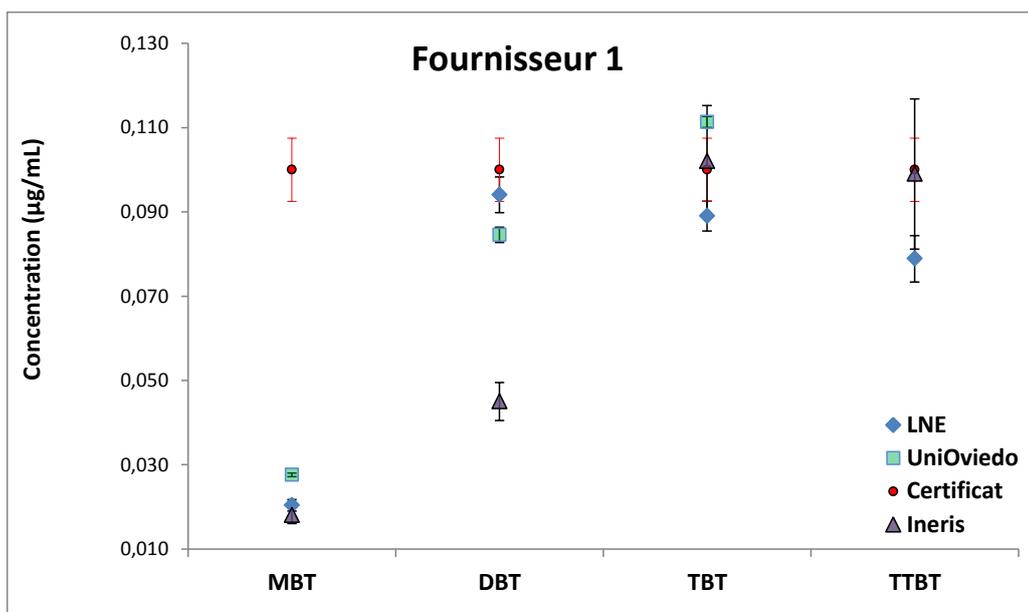
Ces CIL ont permis de mettre en évidence quelques points faibles dans les méthodes de dosage des composés organo-stanniques utilisées par les laboratoires d'analyses.

L'objectif de ce document est de résumer ces principaux points faibles et d'établir des recommandations pour l'amélioration des performances analytiques.

1. LES SOLUTIONS ETALONS

La qualité des solutions étalons commercialement disponibles a été source de questionnement et sujet d'étude dans le cadre d'Aquaref ces trois dernières années. Le travail conduit en 2013 par le LNE avait montré une tendance à la surestimation de la teneur en tributylétain (TBT) et à la sous-estimation de la teneur en tétrabutylétain (TTBT) présents dans un mélange commercial par rapport au certificat d'analyse fourni par le fabricant¹. Une débutylation du TTBT initialement présent dans la solution étalon avait été suspectée.

Une comparaison inter laboratoires avait ensuite été réalisée en 2014 entre trois laboratoires expérimentés, l'Ineris, l'Université d'Oviedo et le LNE, sur deux solutions multi-étalons commerciales : les laboratoires ne retrouvèrent pas systématiquement les valeurs certifiées. Notamment, les participants dosèrent tous des concentrations de MBT drastiquement inférieures aux certificats dans les 2 solutions commerciales (biais de -30% à -80%) (**Fig. 1**). Ces résultats ont montré que les étalons disponibles commercialement ne sont pas de bonne qualité².



¹ Programme d'activité AQUAREF 2013 action E - Améliorer la qualité des données bancarisées « Etude de l'impact des solutions étalons d'organoétains sur la traçabilité des valeurs de référence »

² Programme d'activité AQUAREF 2014 action E - Améliorer la qualité des données bancarisées « Etude de l'impact des solutions étalons d'organoétains sur la traçabilité des valeurs de référence »

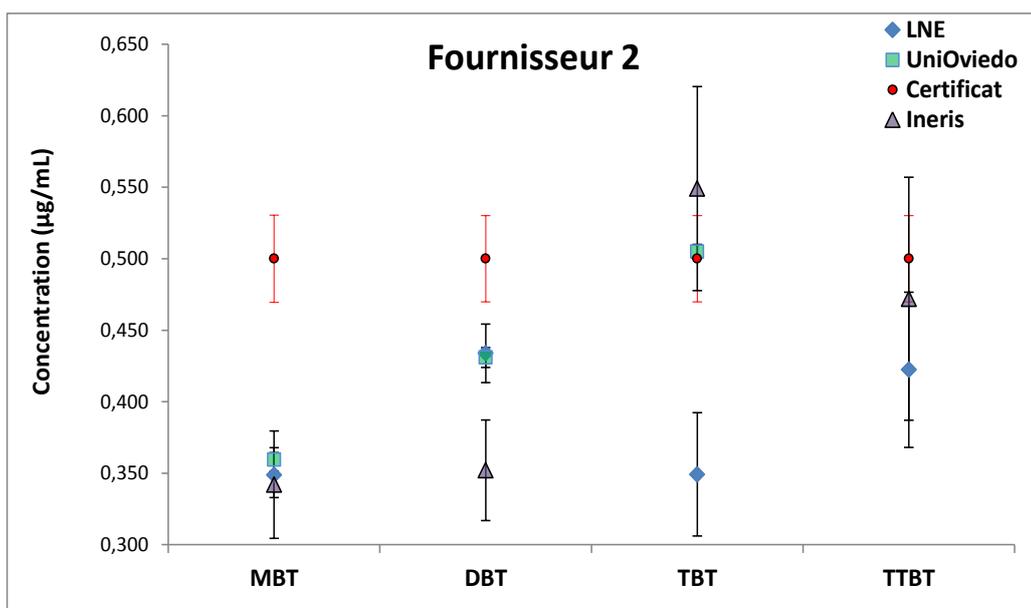


Figure 1. Dosage des solutions multi-étalons commerciales Fournisseur 1 et Fournisseur 2

Un matériau de référence certifié pour les organoétains en solution n'existant pas, l'évaluation des performances de la méthode pose un problème. Le LNE a donc préparé son propre matériau de référence, une solution multi-étalons contenant l'ensemble de la famille des butylétains à une concentration de l'ordre de 500 µg/kg (exprimé en étain) pour chaque espèce. Cette solution étalon LNE a été certifiée par dilution isotopique DI-GC-ICP/MS pour l'ensemble des espèces à l'exception du TTBT pour lequel un étalonnage externe a été utilisé, en raison du manque d'étalon enrichi en isotopie pour ce composé. Les incertitudes relatives associées aux valeurs certifiées sont comprises entre 4 et 7 %³.

La stabilité de ce MRC a été suivie pendant 8 mois. Aucune instabilité significative des quatre butylétains n'a été observée, ce qui prouve l'absence d'inter-conversion des espèces (**Fig. 2 a,b,c,d**). La ligne rouge représente la moyenne de l'ensemble des dosages pour chaque organoétain à laquelle est associée la moyenne des incertitudes individuelles élargies ($k=2$) calculées à partir de $n=3$ injections.

Ce matériau a fait l'objet d'une comparaison inter-laboratoires entre trois établissements experts dans le domaine de l'analyse de spéciation : celle-ci a permis de confirmer les valeurs certifiées du LNE.

³ Labarraque et al., Spectra Analyse n. 313, Décembre 2016

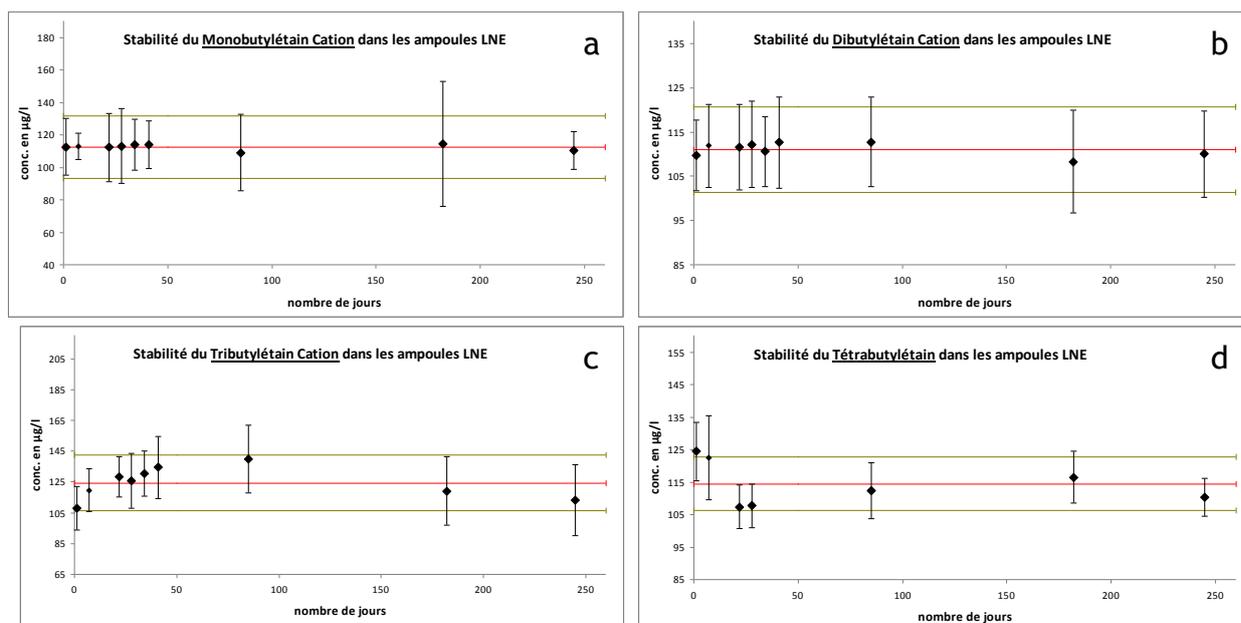


Figure 2. Stabilité des butylétains dans le MRC LNE : Dosage des solutions multi-étalons commerciales Fournisseur 1 et Fournisseur 2

RECOMMANDATIONS

- Utiliser, si possible, des matériaux de référence, comme la solution multi-étalons LNE, pour l'étalonnage des appareils de mesure ou pour le contrôle qualité des étalons habituellement utilisés par votre laboratoire.
- De manière générale les fournisseurs ne garantissent pas la **stabilité des solutions multi-espèces** : toute évolution des concentrations liée à une interaction entre produits dans un mélange n'est pas prise en compte. L'occurrence du processus d'inter conversions des espèces n'avait pas été mise en évidence sur les deux solutions commerciales étudiées en 2014², cependant nous recommandons d'acheter des solutions individuelles de MBT, DBT, TBT et TTBT, et de les mélanger juste avant les analyses, afin d'éviter tout risque de débutylation. Sinon, il est possible d'utiliser une solution multi-étalons de référence, dont la stabilité des quatre espèces dans le mélange a été démontrée pour une période de 8 mois (**Fig. 2**)(exemple de la solution LNE décrite ci-dessus).
- Attention au **solvant utilisé pour la préparation des solutions mères** : il est préférable d'utiliser un solvant moins polaire pour les composées à plus haut degré de substitution, comme le TBT et le TTBT. Au cours de l'étude 2014, le LNE avait mis en évidence l'influence du solvant utilisé pour la préparation des solutions mères lors des dosages par dilution isotopique : de meilleurs résultats avaient été obtenus en utilisant le THF au lieu du mélange HAC/MeOH².
- Attention aux **certificats d'analyse** : vérifier l'expression en équivalent cation

ainsi que la prise en compte de la pureté. En cas de doute, recontacter le fournisseur. Ainsi, par exemple, il arrive que le tétrabutylétain soit marqué comme un cation, ce qui fait entraîner un gros doute sur le certificat... (**Fig. 3**).

	Nom
1	Tetrabutylétain cation
2	Tributylétain cation
3	Dibutylétain cation
4	Monobutylétain cation
5	Tricyclohexylétain cation
6	Diocetylétain cation
7	Monooctylétain cation
8	Triphenylétain cation
	Méthanol

Figure 3. Exemple de certificat d'analyse d'une solution commerciale

2. LES BLANCS ANALYTIQUES

Le dosage des composés organo-stanniques à des seuils de concentrations «DCE compatibles» est limité par la présence de pollutions dans les blancs analytiques. Les sources de pollution sont multiples : l'agent de dérivation, les solvants, la verrerie, le matériel de laboratoire, le lieu de préparation des échantillons, etc. Ces pollutions peuvent être maîtrisées et réduites, mais la plupart du temps il est impossible de s'en affranchir complètement. Le blanc analytique devient alors clé pour le dosage et il s'avère nécessaire de l'inclure dans le traitement des résultats.

Une étude menée par le LNE sur le dosage du TBT par dilution isotopique (DI) a montré que la soustraction du signal du blanc au signal de l'échantillon est fondamentale pour obtenir des résultats corrects (**Fig. 4**)⁴.

⁴ Alasonati et al., Talanta, 160 (2016), 499-511 <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2016.07.056>

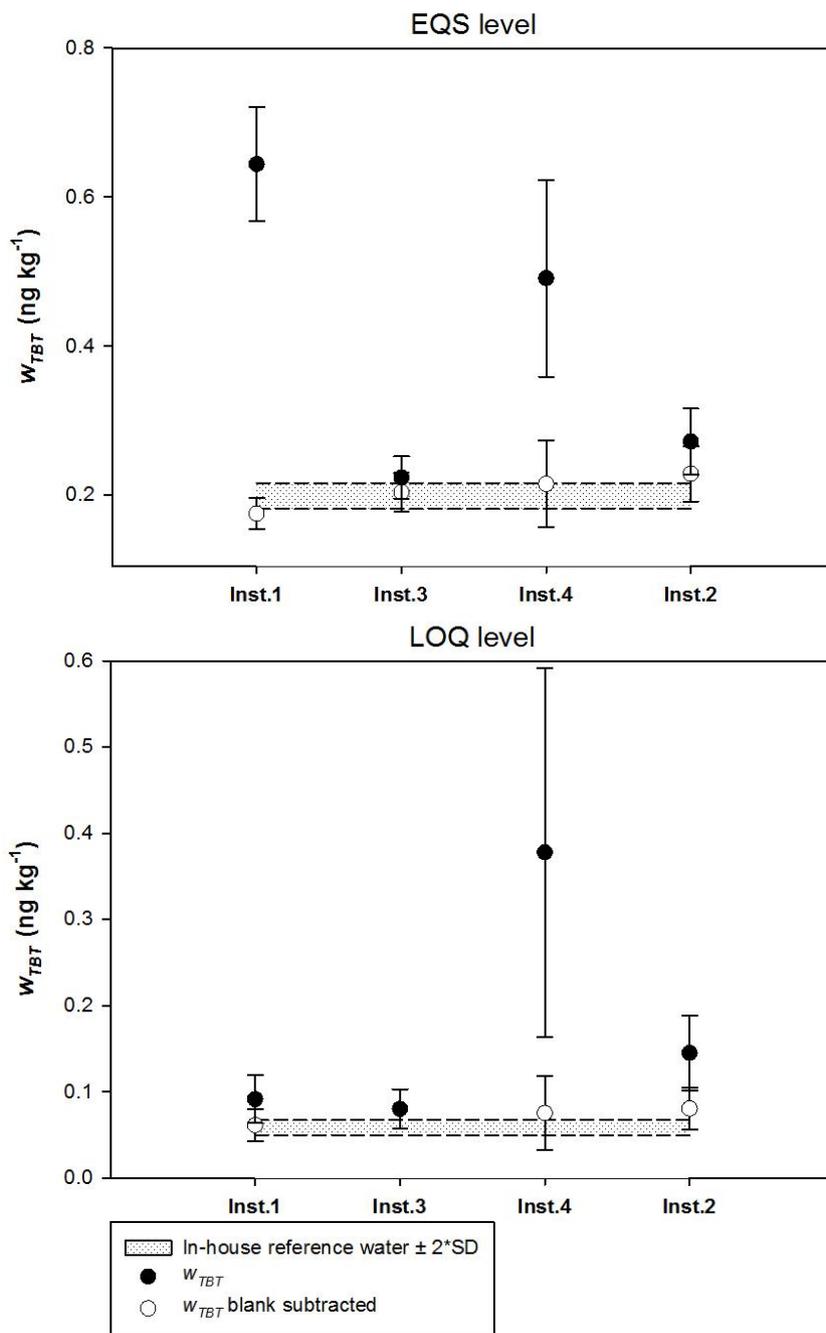


Figure 4. Fraction massique de TBT mesurée par quatre laboratoires aux niveaux de concentration EQS (0,2 ng/L cation) et LOQ (0,06 ng/L cation), avec et sans soustraction des blancs. Incertitude de mesure élargie, U ($k=2$). La zone grise représente la valeur gravimétrique attendue. Inst.= Institut. (Alasonati et al., Talanta, 2016).

Quatre laboratoires de métrologie ont participé à cette étude, menée à deux niveaux de concentration : NQE (EQS) et LOQ, correspondant respectivement à 0,2 ng/L et 0,06 ng/L en organo cations. Quand la fraction massique du TBT est mesurée sans soustraction du signal du blanc au signal de l'échantillon, les valeurs obtenues sont surestimées par rapport à la valeur gravimétrique.

Dans le cadre du programme Aquaref (action E), des essais inter laboratoires organisés par les OCILs ont porté sur le dosage des butylétains à des seuils de concentrations proches de la NQE. En 2015, les laboratoires participant aux CILs ont été invités à répondre à une série de questions sur leurs procédures internes⁵. Les réponses des laboratoires aux questionnaires envoyés, montrent que tous les laboratoires préparent aujourd'hui des blancs analytiques : 45% soustraient le signal du blanc au signal de l'échantillon analysé, 41% les utilisent pour le contrôle qualité et 14% pour le calcul de la limite de quantification. La soustraction du signal du blanc est donc déjà pratiquée, mais elle n'est pas systématique.

RECOMMANDATIONS

Dans le but d'améliorer les performances analytiques des laboratoires tout en abaissant les LOQs, il est recommandé d'évaluer la procédure à suivre pour les blancs analytiques au cas par cas, en fonction de la concentration visée et de la nature des blancs :

- (i) Préparer un nombre de blancs ≥ 3 permet de facilement éliminer les résultats correspondant à un blanc contaminé de manière aléatoire.
 - (ii) Lorsque les signaux des blancs sont répétables et comparables aux signaux des échantillons, il serait nécessaire de chercher les sources de contamination afin de les réduire.
 - (iii) Quand les signaux des blancs sont inférieurs aux signaux des échantillons, la présence de ce « bruit de fond » peut être acceptée et incluse dans le traitement des données par simple soustraction.
- Les blancs doivent être préparés de la même façon que les échantillons et doivent subir la même procédure.
 - Calciner tout le matériel de laboratoire en verre thermo-résistant au moins 4 h à 450°C.
 - Le matériel de laboratoire non thermo-résistant doit être lavé à l'acide nitrique ou chlorhydrique 5-10% (pureté 65%) suivi d'un rinçage à l'eau ultra-pure.
 - Si possible préparer les solutions d'agent de dérivation et les solutions étalons à haute concentration dans des lieux différents. Bien nettoyer le lieu de préparation des échantillons à faible concentration et des blancs juste avant la préparation, éviter les poubelles de paille, le papier essuyage, etc.
 - Lorsque l'eau minérale est utilisée pour la préparation des blancs, préférer le conditionnement dans des bouteilles en verre.

⁵ Programme d'activité AQUAREF 2015 action E - Améliorer la qualité des données bancarisées « Outils pour le renforcement de la traçabilité métrologique dans les programmes de surveillance des milieux aquatiques ».

- Si les signaux des blancs sont importants : vérifier l'agent de dérivation et les solvants et renouveler les stocks en cas de pollution. Vérifier toute étape critique dans la préparation et la mesure des échantillons.
- La purification de l'agent de dérivation (par extraction à l'hexane, par ventilation, ...) n'est pas conseillée, car son efficacité n'a pas été démontrée, elle est chronophage et risque d'entraîner davantage de contamination en augmentant le nombre de manipulations.

3. LES INCERTITUDES DE MESURE

- En 2012, l'INERIS a organisé une comparaison inter laboratoires sur quelques substances de la DCE, dont les organoétains dans des eaux de rivière. 17 laboratoires français ont participé à cet essai et 15 ont restitué des résultats. Les incertitudes reportées par les participants sont présentées en **Fig. 5a** pour chaque espèce : la figure représente le nombre de laboratoires en pourcentage (fréquence) qui ont déclaré une incertitude de x% sur leurs résultats ($k=2$). 40% à 50% des résultats présentent des incertitudes supérieures à 100%.

Les laboratoires qui ont participé aux CILs 2015⁵ sur le dosage des butylétains dans des eaux de rivière ont tous reporté des incertitudes de mesure ($k=2$), comme demandé par les OCILs. Sur l'ensemble des 29 laboratoires participant à cette étude, les incertitudes de mesure varient majoritairement entre 10% et 60%, avec un pic à 30% (**Fig. 5b**).

Bien que les laboratoires impliqués ne soient pas forcément les mêmes, cette comparaison chronologique met en avant une amélioration de la qualité des données de dosage des OTCs dans l'eau de surface, notamment des incertitudes de mesure déclarées.

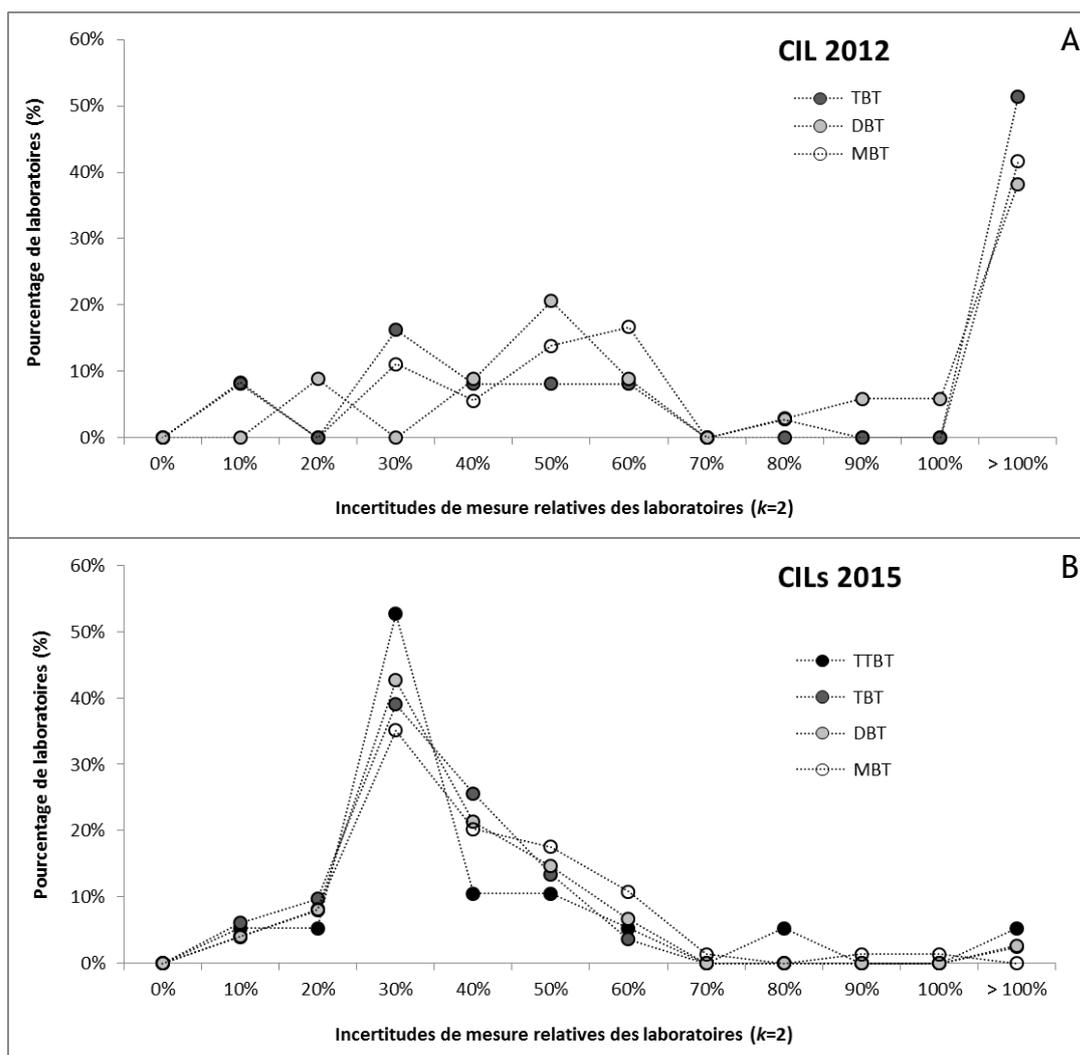


Figure 5. Pourcentage de résultats de mesure ayant une incertitude élargie de x%. a. CIL - campagne 2012 menée par l'INERIS : « Organoétains - DCE Compatible ». b. CILs - Etude AQUAREF 2015 action E - « Outils pour le renforcement de la traçabilité métrologique dans les programmes de surveillance des milieux aquatiques » menées par BIPEA et AGLAE.

- Au cours de l'étude précédemment citée, menée par le LNE sur le dosage du TBT par dilution isotopique (DI)⁴, les facteurs influençant l'incertitude de mesure ont été étudiés : plusieurs paramètres participent à l'incertitude finale, et non seulement la fidélité intermédiaire. De plus, celle-ci est la résultante de deux contributions, la répétabilité de la méthode de préparation des échantillons (plusieurs répliques d'échantillons) et la répétabilité instrumentale (plusieurs injections).

RECOMMANDATIONS

- Il serait utile pour les laboratoires d'établir un véritable budget de l'incertitude associé à la mesure, de manière à mettre en évidence les facteurs critiques

liées à la procédure de la mise en œuvre.

- Dans l'expression des résultats, tout comme pour les solutions étalons, il est recommandé de faire très attention aux choix des unités de mesure, notamment à l'expression en concentration d'organocation ou en concentration élémentaire.

CONCLUSIONS

Les principaux aspects critiques du dosage des composés organostanniques dans les eaux continentales sont résumés dans ce document. Dans le but de faire progresser leurs performances analytiques, et de se rapprocher des limites de qualités imposées par la DCE pour le TBT (0,2 ng/L organocation), des recommandations sur les solutions étalons, les blancs analytiques et les incertitudes de mesure sont proposées aux laboratoires en charge de la surveillance du milieu aquatique.