

Etude bibliographique sur la disponibilité de solutions étalons pour les composés éthylés du plomb

G. Labarraque, P. Fisicaro

Mars 2017

Rapport final

Avec le soutien de

et de



Avec le soutien de



et de



Contexte de programmation et de réalisation

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

Auteur (s) :

Guillaume LABARRAQUE
LNE
guillaume.labarraque@lne.fr

Paola FISICARO
LNE
paola.fisicaro@lne.fr

Approbateur (s) :

Sophie VASLIN-REIMANN
LNE
sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Vérification du document :

Jean-Philippe GHESTEM
BRGM
jp.ghestem@brgm.fr

Les correspondants

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

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

Référence du document : G. Labarraque, P. Fisicaro. Etude bibliographique sur la disponibilité de solutions étalons pour les composés éthylés du plomb, AQUAREF 2016, 12 pages

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

Sommaire

1. CONTEXTE	7
2. RECHERCHE DE FOURNISSEURS DE SOLUTIONS ETALONS	8
3. METHODES D'ANALYSES	9
4. ACTIONS PROPOSEES PAR LE LNE POUR LE DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE POUR LA QUANTIFICATION DES COMPOSES D'ORGANO-PLOMB...	10
5. CONCLUSIONS	11
6. BIBLIOGRAPHIE	11

TITRE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA DISPONIBILITE DE SOLUTIONS ETALONS POUR LES COMPOSES ETHYLES DU PLOMB

AUTEUR(S) : G. LABARRAQUE, P. FISICARO

RESUME

Les composés éthylés du plomb sont nouvellement identifiés par l'arrêté du 7/8/15 comme des « substances pertinentes à surveiller » (S.P.A.S.).

Ces composés, d'une grande toxicité pour l'environnement, ne sont pas (ou très rarement) analysés jusqu'à présent par les laboratoires opérant dans la surveillance réglementaire nationale. De plus, il n'existe pas de méthode normalisée. Une des grandes difficultés pour l'analyse de ces substances concerne la disponibilité de solutions étalons. Cette étude bibliographique a eu pour objectif de recenser les étalons disponibles sur le marché.

Mots clés (thématique et géographique) :

Composés éthylés du plomb, étalons, traçabilité aux unités SI

TITLE: BIBLIOGRAPHIC STUDY ON THE AVAILABILITY OF STANDARD SOLUTIONS FOR ETHYLATED LEAD COMPOUNDS

AUTHOR(S): G. LABARRAQUE, P. FISICARO

ABSTRACTS

The ethyl compounds of lead are identified by the decree of 7/8/15 as "relevant substances to be monitored".

These compounds, which are highly toxic for the environment, are not (or very rarely) analyzed by laboratories operating in national surveillance up to now. There is no standardized method. One of the major difficulties for the analysis of these substances concerns the availability of standard solutions. The aim of this bibliographic study was to identify the standards available on the market.

Key words (thematic and geographical area):

Ethylated species of lead, standards, traceability to SI units

1. CONTEXTE

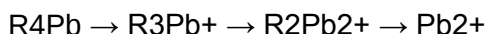
Le plomb est l'un des polluants les plus dangereux pour l'environnement et les composés d'organoplomb sont généralement plus toxiques que les composés inorganiques du plomb.

La présence des organoplomb est la conséquence directe de l'utilisation des additifs du tétraéthylplomb dans les essences des automobiles. Compte tenu de la haute toxicité de ces composés, l'essence avec plomb est interdite en Europe depuis le 1^{er} janvier 2000.

La toxicité des alkyls plomb varie avec le degré d'alkylation. Ces composés sont nouvellement identifiés par l'arrêté du 7/8/15 comme des « substances pertinentes à surveiller » (S.P.A.S.).

L'impact de la pollution des composés d'organoplomb sur l'environnement a fait l'objet de nombreuses études durant les années 1990 qui ont conduit à des publications concernant la mise au point des méthodes de séparation et quantification des différentes espèces d'éthyle et méthyle plomb.

D'une manière générale, le tétraéthylplomb n'est pas stable dans l'environnement. Il se dégrade en milieu aquatique en espèces ioniques triéthylplomb puis en diéthylplomb voire en plomb inorganique sous l'action de la photosynthèse [3].



Tous ces composés sont toxiques pour toutes formes de vie dans l'environnement bien que le tétraéthylplomb soit le plus toxique pour les espèces animales et les formes ioniques pour la végétation [4].

En 2012, une étude sur la présence de contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM a été réalisée [1]. Cette action a été encadrée par un comité de pilotage présidé par la DEB (Direction de l'Eau et de la Biodiversité, MEDDE) et constitué notamment de l'ONEMA, des Agences de l'Eau et des Offices de l'Eau. Les spécifications techniques de l'étude ont été produites par l'INERIS et AQUAREF en 2011 sur la base des besoins exprimés par le Ministère de l'Ecologie et de l'ONEMA.

Pour cette étude, 182 substances ont été sélectionnées (dont 82 substances pour une recherche dans la matrice eau, 134 dans la matrice sédiment et 48 dans les deux matrices). Trois campagnes de prélèvement ont été organisées sur la matrice eau et une sur la matrice sédiment, en périodes hydrologiques différentes sur un total de 158 points répartis sur l'ensemble du territoire métropolitain et DOM.

Les composés organiques du plomb font partie des 48 substances qui ont été recherchées sur les deux matrices eau et sédiments. L'étude montre que le diéthylplomb a été beaucoup plus quantifié dans la matrice sédiment (79%) que dans la matrice eau (34%). Le même profil d'occurrence peut être observé pour le triéthylplomb, très faiblement quantifié dans la matrice eau (0,9%) mais fortement quantifié dans la matrice sédiment (19%).

Une étude de la variation temporelle pour les composés d'organoplomb, qui ont été analysées dans 2 campagnes (printemps et automne 2012), a montré que le diéthylplomb montre une forte variabilité saisonnière entre la première campagne, où la substance est très quantifiée (76,3%) et à des concentrations élevées, et la deuxième où la substance n'est quantifiée que dans 1,7% des analyses.

Il faut noter que c'est la seule substance analysée lors de cette étude prospective pour laquelle une différence aussi importante est observée entre les deux campagnes de mesure, bien que le contrôle de qualité analytique et le suivi déployés tout au long de l'étude semblent exclure des possibles causes analytiques pour cette variation.

En 2014, AQUAREF a réalisé une enquête auprès des laboratoires nationaux afin de connaître les capacités analytiques concernant les substances les plus émergentes, notamment en termes de limites de quantification (LQ) [2].

L'étude a mis en évidence que le tétraéthylplomb fait partie des paramètres pour lesquels aucun ou un seul laboratoire déclare réaliser l'analyse dans la matrice eau et le diéthylplomb ainsi que le triéthylplomb font partie des paramètres pour lesquels aucun ou un seul laboratoire a déclaré réaliser l'analyse dans la matrice sédiment.

L'arrêté surveillance du 7/8/2015 ne fait mention que du diéthyl plomb en tant que SPAS dans les sédiments.

En cohérence avec cet arrêté, l'avis de l'agrément des laboratoires en date du 8/11/2015 (confirmé en janvier 2017) mentionne une exigence de limite de quantification pour cette substance de 0.6 µg/kg au 31/12/2018.

Une étude récente menée par l'Ineris et l'Université de Pau a montré que l'**occurrence** de ces espèces dans les milieux aquatiques en France métropolitaine se situe au niveau de 1 à 20 ng/l (Pb) dans les eaux et de 1 à 60 ng/g (Pb) dans les sédiments [5].

Dans ce contexte, une action AQUAREF pour évaluer la faisabilité de développement d'une méthode fiable pour la quantification des composés organiques du plomb a été lancée en 2016 et se poursuivra en 2017-2018. Cette action s'appuiera sur les méthodes publiées dans la littérature scientifique et disponibles dans certains laboratoires de recherche nationaux, notamment ceux ayant contribué à la réalisation de la campagne de 2012 [1].

Ce rapport s'inscrit dans l'action E1a du programme d'activité d'AQUAREF pour l'année 2016 : Evaluer la comparabilité des solutions étalons commerciales pour les substances critiques et son impact sur la qualité des résultats de mesure.

Son objectif est de recenser les étalons disponibles sur le marché pour les composés d'organoplomb et établir une bibliographie succincte, préliminaire au développement d'une méthode d'analyse pour le diéthylplomb dans les sédiments.

Bien que seul le diéthyl plomb dans les sédiments soit réglementé, compte-tenu de la pénurie de données, des informations sur cette substance sont fournies et par extension sur quelques autres composés dans la même famille.

2. RECHERCHE DE FOURNISSEURS DE SOLUTIONS ETALONS

En chimie analytique, toute mesure nécessite en amont d'étalonner l'appareil. Pour cela, les étalons mis en œuvre sont des solutions mono ou poly substances qui sont préparées soit à partir de la substance pure puis de ses dilutions successives, soit à partir de solutions contenant une ou plusieurs substances puis par dilutions successives, si besoin.

Des matériaux de référence certifiés (MRC) sont la base pour établir la traçabilité métrologique des résultats de mesure, or dans le cas des composés organiques du plomb, aucun MRC n'est disponible.

La disponibilité sur le marché d'étalons pour ces composés est très limitée. En effet, les fournisseurs cités dans la bibliographie des années 1990 – 2000 n'existent plus ou ne produisent plus ces composés éthylés du plomb car ces espèces sont peu dosées actuellement.

Une étude récente menée par l'Ineris et l'Université de Pau mentionne que la quantification du diéthylplomb a dû être effectuée par interpolation en utilisant un étalon de triéthylplomb compte-tenu du manque d'étalons pour le diéthylplomb [5].

Cependant, l'interrogation d'une banque de données internationale, Chemical Book (www.chemicalbook.com), regroupant l'ensemble des produits chimiques et leurs producteurs, nous a permis de trouver des fournisseurs pour les trois composés éthylés du plomb (Tableau 1).

Tableau 1 : produits (Et)_xPb et fournisseurs

Composé	(Et) ₄ Pb	(Et) ₃ Pb ⁺ (Cl ⁻)	(Et) ₂ Pb ⁺⁺ (Cl ⁻)
n° CAS	78-00-2	1067-14-7	13231-90-8
Fournisseur	abcr GmbH (www.abcr.de)	abcr GmbH (www.abcr.de)	Sigma Aldrich (www.sigmaaldrich.com)
Réf-fournisseur	AB181360	AB128516	S798401-50mg
Pureté	-	98 %	-
Conditionnement	5g (liquide)	25g (poudre)	50mg (poudre)

Cependant, aucune indication sur la pureté de ces étalons n'est donnée, à l'exception du tri-éthylplomb. Cela signifie qu'aucune information n'est fournie pour ces matériaux concernant leur traçabilité métrologique.

Dans ce contexte, afin de disposer d'une méthode pour le dosage de ces composés capable de fournir des résultats traçables aux unités SI, un travail d'évaluation de la pureté des étalons est nécessaire.

3. METHODES D'ANALYSES

Beaucoup de publications se concentrent entre les années 90 – 2000, mais peu a publié après cette époque.

Des protocoles d'analyse simultanée des différentes espèces des composés organométalliques d'étain, de mercure et de plomb ont été développés [6,7].

La séparation et l'identification de ces composés peuvent se faire par couplage de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif, GC-ICP/MS, car les espèces éthylées du plomb se volatilisent facilement [8].

Cependant, leur quantification nécessite une attention particulière, car même dans une source d'ionisation telle que le plasma à couplage inductif (ICP) une différence de sensibilité entre les différentes espèces d'un même composé organométallique peut être constatée [9].

Une méthode pour la dérivation simultanée et l'extraction en phase solide (SPME) de composés organostanniques et organoplomb dans des échantillons ou des extraits aqueux basés sur la séparation chromatographique en phase gazeuse et la détection par émission atomique est décrite. La dérivation est effectuée in situ en solution aqueuse par du tétrapropylborate de sodium [ref 10].

Une méthode pour la spéciation complète et la détermination du plomb alkylé et du plomb inorganique (II) dans des échantillons aqueux a été développée. Ceci a été réalisé par une dérivation in situ avec du tétraéthylborate de sodium marqué au deutérium. La

dérivatisation a été réalisée directement dans l'échantillon aqueux et les dérivés ont été extraits par une fibre de microextraction en phase solide (SPME). Les analyses des extraits ont ensuite été effectuées par GC/MS et pas GC/FID. La recherche présentée démontre que le SPME et le réactif de dérivation deutéré peuvent être utilisés avec succès pour la spéciation des composés du Pb dans des échantillons d'eau. Cette méthode a été appliquée pour surveiller la dégradation de plomb tétraéthyl [11].

Une seule méthode basée sur la dilution isotopique GC-ICPMS a été trouvée dans la littérature [10]. Cette méthode nécessite des étalons enrichis en isotopie. Or, ceux-ci n'existent pas pour les composés éthylés du plomb. Cette étape va donc nécessiter la synthèse d'étalons isotopiquement enrichis pour les trois espèces. Une solution de tétraéthylplomb enrichie en ^{206}Pb peut être obtenue par éthylation par le tétra-éthyl borate d'une solution d'un étalon inorganique enrichi en ^{206}Pb . Sous l'action du chlorure d'iode le tétraéthylplomb se transforme en tri- et di- éthyle plomb.

Bien qu'une méthode par dilution isotopique ne soit pas indispensable pour des analyses en routine, disposer d'une telle méthode aurait donné la possibilité de fournir des valeurs de référence pour appuyer la validation de méthodes appliquées en routine.

4. ACTIONS PROPOSEES PAR LE LNE POUR LE DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE POUR LA QUANTIFICATION DES COMPOSES D'ORGANO-PLOMB

Compte tenu du nombre très réduit d'étalons disponibles sur le marché (et ceux-ci n'étant pas de MRC) et de l'impossibilité de développer une méthode basée sur la dilution isotopique, il apparaît difficile de disposer d'une méthode de référence capable de fournir des résultats traçable au SI pour les composés organiques du plomb.

Cependant, en se basant sur les méthodes publiées dans la littérature, le LNE se propose de développer une méthode qui puisse être utilisée pour de mesures de routine. Afin d'assurer la comparabilité des résultats obtenus à l'aide de cette méthode, un travail de caractérisation des étalons disponibles est indispensable, avant de passer à l'analyse des espèces dans les matrices environnementales. Pour cela, différentes étapes sont à prévoir :

- Evaluation de la pureté par la détermination des impuretés élémentaires par ICPMS ainsi que celles d'éventuelles molécules organiques par GCMS(MS).
- Préparation des solutions étalons diluées par dilution ou dissolution des poudres dans un solvant organique approprié (méthanol ou autre).
- Mise au point des conditions de séparation et de l'identification de ces composés par couplage GC-ICP/MS. Les méthodes mises en œuvre sont très proches de celles des composés organométalliques de l'étain et du mercure.

La deuxième étape consistera dans le développement de la méthode de préparation des échantillons de matrice sédiment et de l'analyse par GC-ICPMS en utilisant les solutions de tétra-, tri-, di- éthylplomb précédemment caractérisées :

- Optimisation des procédures d'extraction des composés d'organoplomb. Pour cela, les protocoles validés pour les composés organostanniques et organomercuriels seront mises en œuvre et adaptées si nécessaire.

- Préparation gravimétrique d'une solution multi-composés de tétra-, tri- et di-éthylplomb et quantification des espèces par étalonnage externe et couplage GC-ICPMS.

5. CONCLUSIONS

Aujourd'hui, les espèces éthylées du plomb font partie de la liste des « substances pertinentes à surveiller » (S.P.A.S.). Leur grande toxicité pour l'environnement nécessite de pouvoir les identifier et les quantifier. Cependant, à l'heure actuelle ces composés ne sont que très peu, voire jamais, analysés par les laboratoires de routine.

Cette étude bibliographique a eu pour objectif de recenser les étalons disponibles sur le marché. Actuellement, les solutions certifiées en composés tétra-, tri-, di- éthylés du plomb n'existent plus, ce qui signifie que l'établissement de la traçabilité aux unités SI n'est pas possible à l'heure actuelle. Toutefois, quelques fournisseurs ont été en mesure de nous fournir des étalons, bien que non certifiés.

De plus, une recherche bibliographique a mis en évidence l'existence de méthodes d'analyse pour le dosage de composés.

Une méthode de dosage en routin des composés organique du plomb sera développée. La caractérisation au préalable des étalons existant sera nécessaire afin d'assurer la comparabilité des résultats obtenus.

6. BIBLIOGRAPHIE

[1] Fabrizio Botta et Valeria Dulio (2014). Résultats de l'étude prospective 2012 sur les contaminants émergents dans les eaux de surface continentales de la métropole et des DOM. Rapport Final, DRC-13-136939-12927A, 139 pp.

[2] Jean-Philippe Ghestem et Christine Féray – Appui à la révision des listes de substances pertinentes à surveiller : Enquête sur les capacités analytiques des laboratoires – Rapport AQUAREF 2014 – 25 p. + annexes

[3] T.Gorecki, J.Paroliszyn. Anal. Chem, Vol 68, No17, September 1, 1996

[4] R.D. Fallon. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1994, 53, 603

[5] J. Cavalheiro et al. / Water Research 94 (2016) 32-41

[6] Thèse ; E. Noubissie « *Spéciation des composés organométalliques (Hg, Sn, Pb) dans les sols* ». Université de Pau et des pays de l'Adour. Avril 2015

[7] A. Wasik, J. Namiesnik. Polish Journal of Environmental Studies. Vol 10, No 6 (2001), 405-413

[8] J-H. Huang et al. Analytica Chimica Acta, 493 (2003) 23-34

[9] N. Poperechna and K.G. Heumann. Anal. Chem. 2005, 77

[10] Crnoja, M., Haberhauer-Troyer, C., Rosenberg, E. , Grasserbauer, M.; J. Anal. At. Spectrom. 2001, 16, 1160-1166

[11] Yu, X., Pawliszyn, J Anal Chem, 2000, 72, 1788-1792

[12] J. R. Encinar et al, J. Anal. At. Spectrom. 2001, 16, 475-480