

Di et triéthylplomb

Méthode d'analyse dans les sédiments

Généralités

Cette méthode d'analyse ne peut être revendiquée dans le cadre de l'accréditation et/ou de l'agrément des laboratoires d'analyse, tel qu'exigé pour la surveillance réglementaire, pour les raisons suivantes :

- absence d'étalons commercialement disponibles pour certains paramètres ciblés par la présente méthode et défaut de qualité (pureté insuffisante, défaut de traçabilité aux unités SI) des étalons disponibles
- méthode de dosage indirecte pour le diéthylplomb par extrapolation

Pour ces mêmes raisons la validation de la méthode et le calcul des incertitudes n'ont pas été effectués conformément aux NF T 90-210 et NF ISO 11352.

Cette méthode peut être utilisée à titre indicatif pour amener des informations quant à l'occurrence du di- et triéthylplomb dans les milieux.

Nom de la famille de substances	Organoplombs
Nom des substances individuelles	PbTriEt : triéthylplomb ou plomb triéthyl PbDiEt : diéthylplomb ou plomb diéthyl
Code SANDRE des substances individuelles	7022 7020
Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]	Sédiments [6]
Principe de la méthode	Analyse par extraction solide liquide, dérivation et extraction liquide-liquide suivie d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (GC-ICPMS)
Acronyme	GC-ICPMS
Domaine d'application	PbTriEt, PbDiEt: 0,8 à 700 ng/g Les concentrations sont exprimées en nanogramme d'organo-cations par gramme de sédiment sec.

Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Taux de matière sèche
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	<p>1) Tous les réactifs utilisés doivent être d'une pureté suffisante pour l'analyse par ICP-MS.</p> <p>2) La verrerie est nettoyée au lave-vaisselle avec un cycle acide/basique (ou alternativement rincée à l'eau distillée 3 fois), puis à l'acide nitrique 1% pendant la nuit, puis rincées trois fois à l'eau distillée et ensuite calcinées dans un four à calcination à 450°C pendant un minimum de 4 h. Les bouchons sont rincés à l'eau distillée 3 fois, puis à l'acide nitrique 1% pendant la nuit, puis rincés trois fois à l'eau milliQ et séchés à l'étuve. 3) En raison de la réactivité élevée de l'agent de dérivation, pour éviter le risque de pollution et la dégradation du réactif, il est conseillé d'utiliser la totalité du flacon pour préparer la solution de dérivation et de ne pas manipuler à proximité de substances, solutions ou échantillons contenant les substances à doser sous la même sorbonne que l'agent de dérivation.</p>
Interférents (préciser la matrice)	<p>Interférents identifiés : aucun.</p> <p>Matrice testée : sédiment de rivière.</p>

AVERTISSEMENT : Il convient que l'utilisateur de cette méthode connaisse bien les pratiques courantes de laboratoire. Cette méthode n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il incombe à l'utilisateur d'établir des pratiques appropriées en matière d'hygiène et de sécurité et de s'assurer de la conformité à la réglementation nationale en vigueur. Certains des solvants utilisés dans le mode opératoire sont toxiques et dangereux. Les manipuler avec précaution.

Il est absolument essentiel que les essais conduits conformément à cette méthode soient exécutés par du personnel ayant reçu une formation adéquate.

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :	Sédiments : fraction analysée inférieure à 2 mm [32].
Conditionnement et conservation des échantillons	<p>Conservation des échantillons lyophilisés à température ambiante dans des flacons en verre brun ou protégés de la lumière.</p> <p>Pas d'étude de stabilité ni des conditions spécifiques au conditionnement et à la conservation des échantillons.</p>
Filtration :	Sans objet.
Pré-traitement des échantillons liquide ou solide	Pas de pré-traitement. Agitation manuelle ou sur table rotative des échantillons lyophilisés avant la prise d'essai.

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)	Matière sèche de sédiment : entre 200 et 300 mg
---	---

Réactifs

Solution tampon acétate (1 mol/L) :

Dissoudre environ 136 g d'acétate de sodium dans 1 L d'eau ultra-pure. Ajouter une quantité adéquate d'acide acétique glacial, pour atteindre un pH de 5 ± 0.1 . Compléter au volume avec de l'eau ultra-pure.

Solution de dérivation :

Une solution de l'agent de dérivation tétrapropylborate de sodium (NaBPr_4) est préparée mensuellement à 10% (m/m) dans le tétrahydrofurane (THF). Une solution aqueuse de NaBPr_4 à 1% (v/v) est préparée dans l'eau ultra-pure juste avant l'utilisation.

Étalons

Étalons - Solutions mères mono-substances :

Les solutions mères de PbTriEt et PbDiEt sont préparées à partir de leurs sels (chlorures). Les étalons peuvent être sous une forme autre que celle de chlorures à partir du moment où la dissociation est complète en solution.

Des problèmes de mise en solution des poudres ont été observés pour le tri- et diéthylplomb¹. Les solvants typiquement utilisés en littérature n'ont pas permis d'obtenir une solubilisation complète de la poudre. Une solubilisation a pu être obtenue en diminuant le pH de la solution mère : la solution a été préparée dans l'eau ultra-pure, puis 50 à 150 μL d'acide chlorhydrique (HCl) ont été ajoutés sous agitation jusqu'à disparition totale des particules solides dans le flacon. Les solutions intermédiaires sont préparées dans le mélange (3/1, v/v) d'acide acétique glacial et méthanol.

La stabilité des solutions n'a pas été évaluée, mais sur la base des connaissances établies pour les organoétains, on peut considérer stables des solutions de 1 mg/L au moins pendant 6 mois, si conservées à 4°C à l'abri de la lumière. Les solutions à concentration < 1 mg/L sont à préparer le jour de l'analyse.

Extraction solide/liquide

Deux types d'extraction sont possibles : sous champs micro-ondes (MW) ou par bain à ultrasons (US). 5 mL du mélange (3/1, v/v) d'acide acétique glacial et méthanol sont ajoutés à la prise d'essai de sédiment afin d'obtenir un mélange contenant au maximum 20 % en masse de matière solide.

¹Programme d'activité AQUAREF 2017 action D - Amélioration des opérations d'analyse physico-chimiques, « Substances pertinentes sédiments Dosage du diéthylplomb par GC-ICP-MS : Étalonnage »

Volume ou masse finale avant analyse :	1 mL																																	
Méthode analytique utilisée :	<table border="1"> <tr> <td rowspan="7">Paramètres du GC Agilent 7890A</td> <td>Colonne</td> <td>HP-5 (30 m x 0,32 mm D.I. et 0,25 µm épaisseur du film, 5% phényle et 95% méthyle-polysiloxane).</td> </tr> <tr> <td>Gaz porteur</td> <td>Hélium</td> </tr> <tr> <td>Débit du gaz carrier</td> <td>2 mL min⁻¹</td> </tr> <tr> <td>Volume injecté</td> <td>2 µL</td> </tr> <tr> <td>Température de l'injecteur</td> <td>250 °C</td> </tr> <tr> <td>Mode d'injection</td> <td>Splitless</td> </tr> <tr> <td>Température du four</td> <td>Température initiale de 60°C; rampe de 60°C/min jusqu'à 310°C (3 min).</td> </tr> <tr> <td rowspan="2">Paramètres interface GC-ICPMS</td> <td>Température de la ligne de transfert</td> <td>250°C</td> </tr> <tr> <td>Température de l'injecteur</td> <td>250°C</td> </tr> <tr> <td rowspan="6">Paramètres de l'ICPMS Agilent 7700 x</td> <td>Puissance RF</td> <td>1550 W</td> </tr> <tr> <td>Débit du gaz plasmagène</td> <td>15 L min⁻¹</td> </tr> <tr> <td>Débit du gaz porteur</td> <td>1.5 mL min⁻¹</td> </tr> <tr> <td>Ajout d'oxygène</td> <td>16 psi</td> </tr> <tr> <td>Temps d'intégration</td> <td>30 ms</td> </tr> <tr> <td>Isotopes mesurés</td> <td>²⁰⁸Pb, ²⁰⁶Pb</td> </tr> </table> <p>Ces conditions sont données à titre indicatif. Elles seront à adapter en fonction du type de matériel utilisé pour le GC et l'ICPMS, selon la colonne chromatographique utilisée et selon le type d'échantillon.</p>	Paramètres du GC Agilent 7890A	Colonne	HP-5 (30 m x 0,32 mm D.I. et 0,25 µm épaisseur du film, 5% phényle et 95% méthyle-polysiloxane).	Gaz porteur	Hélium	Débit du gaz carrier	2 mL min ⁻¹	Volume injecté	2 µL	Température de l'injecteur	250 °C	Mode d'injection	Splitless	Température du four	Température initiale de 60°C; rampe de 60°C/min jusqu'à 310°C (3 min).	Paramètres interface GC-ICPMS	Température de la ligne de transfert	250°C	Température de l'injecteur	250°C	Paramètres de l'ICPMS Agilent 7700 x	Puissance RF	1550 W	Débit du gaz plasmagène	15 L min ⁻¹	Débit du gaz porteur	1.5 mL min ⁻¹	Ajout d'oxygène	16 psi	Temps d'intégration	30 ms	Isotopes mesurés	²⁰⁸ Pb, ²⁰⁶ Pb
Paramètres du GC Agilent 7890A	Colonne		HP-5 (30 m x 0,32 mm D.I. et 0,25 µm épaisseur du film, 5% phényle et 95% méthyle-polysiloxane).																															
	Gaz porteur		Hélium																															
	Débit du gaz carrier		2 mL min ⁻¹																															
	Volume injecté		2 µL																															
	Température de l'injecteur		250 °C																															
	Mode d'injection		Splitless																															
	Température du four	Température initiale de 60°C; rampe de 60°C/min jusqu'à 310°C (3 min).																																
Paramètres interface GC-ICPMS	Température de la ligne de transfert	250°C																																
	Température de l'injecteur	250°C																																
Paramètres de l'ICPMS Agilent 7700 x	Puissance RF	1550 W																																
	Débit du gaz plasmagène	15 L min ⁻¹																																
	Débit du gaz porteur	1.5 mL min ⁻¹																																
	Ajout d'oxygène	16 psi																																
	Temps d'intégration	30 ms																																
	Isotopes mesurés	²⁰⁸ Pb, ²⁰⁶ Pb																																
Equipements ² (modèles utilisés) :	GC Agilent 7890A couplé à l'ICPMS Agilent 7700 x.																																	
Type d'étalonnage	Etalonnage externe.																																	
Modèle utilisé	Modèle de régression linéaire.																																	
Etalons / Traceurs utilisés	Pas d'étalons internes disponibles.																																	

² Les matériels cités ici constituent des exemples d'application satisfaisante. Ces mentions ne constituent pas une recommandation exclusive, ni un engagement quelconque de la part du rédacteur ou d'AQUAREF

La solution étalon de triéthylplomb est utilisée pour établir la gamme d'étalonnage pour le dosage du triéthylplomb et du diéthylplomb (par extrapolation). En effet, à cause de la mauvaise qualité de l'étalon de PbDiEt, il a été décidé de ne pas utiliser la gamme d'étalonnage de cet étalon, mais plutôt de mesurer la teneur de PbDiEt dans les échantillons par extrapolation en utilisant la gamme d'étalonnage de PbTriEt.

Préparation des étalons (x ng/g)

Les solutions étalons sont préparées dans le mélange (3/1, v/v) d'acide acétique glacial et méthanol. 5 étalons sont préparés au minimum par gamme d'étalonnage. Transférer 1 mL de chaque solution étalon dans un flacon en verre pour l'étape de dérivation/extraction liquide/liquide.

L'étape de dérivation est une étape délicate et la méthode ici présentée ne dispose pas d'étalons internes. Il est donc important que la réaction de dérivation se passe dans la même matrice pour les étalons et pour les échantillons. Par conséquent on utilise le mélange (3/1, v/v) d'acide acétique glacial et méthanol comme solvant d'extraction et comme solvant de préparation des solutions étalons et on utilise les mêmes volumes d'étalon et d'échantillon (1 mL).

Domaine de concentration

PbTriEt : 0,028 à 70 ng/g dans la phase aqueuse et dans la phase hexane (il s'agit des mêmes concentrations en phase aqueuse et en phase hexane, puisque il n'y a pas de préconcentration à l'étape extraction liquide/liquide). Les concentrations sont exprimées en organo-cations.

Méthode de calcul des résultats

La masse de PbTriEt mesurée par étalonnage externe est divisée par la masse de la prise d'essai de sédiment, pour reporter une concentration finale en ng d'organocation par g de sédiment. Il est préférable de peser l'ajout de solvant d'extraction.

Rendement

Les rendements sont vérifiés à l'aide d'un sédiment de contrôle. Celui-ci est préparé à l'aide d'un sédiment naturel exempt de PbTriEt, qui sera dopé à différents niveaux de concentration. La concentration retrouvée pour ce sédiment doit être comprise entre 70 et 130 % de sa concentration nominale. Dans le cas contraire, vérifier les conditions de réalisation des étapes du mode opératoire et/ou le système de mesure.

Blancs

Un ou deux blancs méthodes sont préparés par série d'analyse. Les blancs méthodes n'ont pas révélé de résultats significatifs et en conséquence ils ne sont pas soustraits par défaut dans la méthode. Ils sont à effectuer dans les séries d'analyse en termes de contrôles qualité.

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante

Méthode Aquaref « Famille des organostanniques – OTC. Méthode d'analyse dans les sédiments »

J. Cavalheiro et al. *Water Research* 94 (2016) 32-41

Norme dont est tirée la méthode

Norme XP-T 90-250 (juillet 2006) : « Dosage de certains composés organo-étains dans les sédiments – Méthode par chromatographie en phase gazeuse. »

Niveau de validation selon Norman

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée

Sans objet.

Domaine de validation

Les gammes de concentrations suivantes ont été validées :
PbTriEt, PbDiEt : 4 à 700 ng/g
Le premier point de gamme correspond à la limite de quantification.
Les concentrations sont exprimées en organo-cations et en poids sec de sédiment.

Matériaux de référence utilisés

Aucun matériau de référence existant pour les organoplombs.
Le sédiment d'eau douce BCR 646 (matériau de référence pour les butylétains et les phenylétains) a été utilisé pour les tests de recouvrement de PbTriEt.

Blancs analytiques (concentration ou résultat maximum acceptable)

6 blancs analytiques ont été réalisés pour identifier des possibles contaminations provenant des réactifs. Les teneurs de PbTriEt et PbDiEt doivent être inférieures aux LQ/3.

Rendement

Le protocole analytique a été validé en effectuant des tests de recouvrement sur un sédiment. Le sédiment d'eau douce BCR 646 a été dopé à différents niveaux de concentration de PbTriEt. Les rendements sont donnés dans le tableau ci-dessous.

<i>ng PbTriEt/ g sed mesurés</i>	<i>ng PbTriEt/ g sed dopés</i>	<i>Taux de recouvrement (%)</i>	<i>Fidélité intermédiaire (%)</i>	<i>U% (k=2)</i>
677	680	100	4%	5%
68	74	92	13%	19%
4.2	5	84	23%	33%
0.8	1.2	65	24%	35%

Mesures réalisées sur 2-3 répétitions par niveau de concentration. Les tests de recouvrement n'ont pas pu être réalisés pour le PbDiEt parce que le BCR 646 et d'autres sédiments testés contiennent déjà des concentrations si élevées de PbDiEt qu'il n'est pas possible de procéder par soustraction.

Limite de quantification(LQ)

La limite de quantification pour PbTriEt correspond au point plus bas mesuré avec un taux de recouvrement acceptable :

Substances	LQ ($\mu\text{g}/\text{kg}$ (ps))
PbTriEt	4
PbDiEt	4

La même LQ est extrapolée au PbDiEt. Cette teneur correspond à 7 fois l'exigence de limite de quantification pour cette substance mentionnée par l'avis limites de quantification des couples «paramètre-matrice» de l'agrément des laboratoires (0.6 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (ps) au 31/12/2018).

Incertitudes (%) sur les résultats

Estimation des incertitudes réalisée à partir des données de fidélité intermédiaire à différents niveaux de concentration couvrant le domaine de la méthode. Facteur d'élargissement : $k = 2$. Les valeurs apparaissent dans le tableau des rendements. 35% à la limite de quantification.

Contacts

Auteurs

Enrica Alasonati, Paola Fiscaro

Institut

LNE

Contact

enrica.alasonati@lne.fr ; paola.fiscaro@lne.fr