

Substances pertinentes dans les sédiments Dosage du diéthylplomb par GC-ICP-MS : Evaluation de la qualité des étalons

E. Alasonati, S. Raveau, P. Fisicaro

Juillet 2018

Rapport d'étude

Avec le soutien de :
**AGENCE FRANÇAISE
POUR LA BIODIVERSITÉ**
ÉTABLISSEMENT PUBLIC DE L'ÉTAT



Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2017, au titre de l'action D - Amélioration des opérations d'analyse physico-chimiques.

Auteur (s) :

Enrica ALASONATI
LNE
enrica.alasonati@lne.fr

Sandrine RAVEAU
LNE
sandrine.raveau@lne.fr

Paola FISICARO
LNE
paola.fisicaro@lne.fr

Vérification du document :

Anice YARI
Irstea
anice.yari@irstea.fr

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

Les correspondants

AFB : Pierre François Staub, pierre-francois.staub@afbiodiversite.fr

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

Référence du document : E. Alasonati, S. Raveau, P. Fisicaro. Substances pertinentes sédiments - Dosage du diéthylplomb par GC-ICP-MS : Evaluation de la qualité des étalons, Rapport AQUAREF 2017, 18 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>

1. CONTEXTE	7
2. ANALYSE DES SOLUTIONS ETALONS	8
2.1 Disponibilité des solutions étalons	8
2.2 Préparation des solutions étalons	9
2.3 Analyse du tétraéthylplomb	9
2.4 Analyse du triéthylplomb.....	10
2.5 Analyse du diéthylplomb	12
Influence de la variation du pH sur la dérivation du DE	14
2.6 Evaluation des sources de contamination en Pb inorganique	15
Influence de la verrerie utilisée sur les blancs.....	15
Influence du tampon acétate.....	16
3. CONCLUSION.....	17
ANNEXE 1 : MESURAGE PAR COUPLAGE GC-ICP-MS	18

SUBSTANCES PERTINENTES SEDIMENTS - DOSAGE DU DIETHYLPLOMB PAR GC-ICP-MS : ÉVALUATION DE LA QUALITE DES ETALONS

E. Alasonati, S. Raveau, P. Fiscaro

RESUME

Le diéthylplomb fait partie des substances pertinentes à surveiller (SPAS) dans les sédiments en application de l'arrêté « surveillance » du 7/8/15 et l'avis de l'agrément des laboratoires mentionne une exigence de limite de quantification pour cette substance de 0.6 µg/kg au 31/12/2018. L'objectif de ce travail est de fixer des lignes directrices pour le développement d'une méthode adaptée au dosage du diéthylplomb. Ce rapport s'intéresse plus particulièrement à la problématique de l'étalonnage.

Des solutions étalons ont été préparées par dilution du produit pur ou dissolution de poudres. Pour les composés di- et tri- substitués, une réaction de dérivation par utilisation du tétra-propylborate de sodium en solution aqueuse, suivie d'une extraction liquide-liquide dans une phase organique, ont été effectuées. Les conditions de séparation et d'identification de ces composés par couplage GC-ICP-MS ont été mises à point. La séparation était satisfaisante pour le tétra- et le tri-éthylplomb. Des problèmes de mise en solution des poudres ont été observés pour le tri- et diéthylplomb. A l'heure actuelle, l'identification du diéthylplomb par GC-ICPMS n'a pas encore été possible. Le travail continue sur ces aspects du développement de la méthode dans le cadre de l'action D1c2 du programme d'activité d'AQUAREF pour l'année 2018.

Mots clés (thématique et géographique) :

diéthylplomb, étalons d'organoplomb, GC-ICP-MS, milieu aqueux

SEDIMENTS ENVIRONMENTALLY RELEVANT SUBSTANCES - DI-ETHYLLEAD ASSAY BY GC-ICP-MS: ASSESSMENT OF THE QUALITY OF CALIBRANTS

E. Alasonati, S. Raveau, P. Fisicaro

ABSTRACT

Diethyllead is listed in France as an environmentally relevant substance to be monitored in sediments. A limit of quantification of 0.6 µg/kg should be reached by accredited laboratories as of 12/31/2018. The objective of this work is to set guidelines for the development of a suitable method for the quantification of diethyllead: in this report we address more particularly the calibration topic.

Standard solutions were prepared by dilution of the pure product or dissolution of the powders. For di- and tri-substituted compounds, a derivatization reaction using sodium tetrapropylborate in aqueous solution, followed by liquid-liquid extraction in an organic phase, was carried out. The conditions of separation and identification of these compounds by GC-ICP-MS have been implemented. The separation was satisfactory for tetraethyllead and triethyllead. Problems of dissolution of the powders were observed for tri- and diethyllead. At the moment, the identification of diethyllead by GC-ICP-MS has not yet been possible. The work is ongoing on these aspects of the method development in the framework of action D1c2 of AQUAREF's activity program for the year 2018.

Key words (thematic and geographical area):

diethyllead, organolead standards, GC-ICP-MS, aquatic medium

Liste des abréviations

TE : Triéthylplomb

DE : Diéthylplomb

TTE : Tétra-éthylplomb

TTP : Tétra-propylplomb

GC-ICP-MS : chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif

SPAS : substances pertinentes à surveiller

1. CONTEXTE

Les espèces éthylées du plomb font partie de la liste des « substances pertinentes à surveiller » (SPAS). La présence des organoplombs dans l'environnement 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 1er janvier 2000. 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 prestataires.

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. L'arrêté surveillance du 7/8/2015 ne fait mention que du **diéthylplomb** en tant que SPAS dans les **sédiments**¹. 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**².

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 sédiments³. Suite à cette étude, le di-éthyl plomb a été inscrit dans la liste des SPAS dans l'arrêté du 7/8/2015.

Dans ce contexte, une action AQUAREF a été lancée en 2016 et se poursuivra en 2017-2018 afin de proposer une méthode fiable et compatible avec un contexte de surveillance réglementaire régulière des composés organiques du plomb dans les sédiments. En 2016, le LNE a rédigé un rapport dont l'objectif était de recenser les étalons disponibles sur le marché pour les composés d'organoplomb et d'établir une bibliographie succincte, préliminaire au développement d'une méthode d'analyse pour le diéthylplomb dans les sédiments⁴. Ce travail a mis en évidence que 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

¹ Arrêté du 7 août 2015 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

² Avis du 11 février 2017 relatif aux limites de quantification des couples « paramètre-matrice » de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques

³ J. Cavalheiro et al. / Water Research 94 (2016) 32-41

⁴ Action E1a AQUAREF 2016 - « Etude bibliographique sur la disponibilité de solutions étalons pour les composés éthylés du plomb »

plus possible à l'heure actuelle. Toutefois, quelques fournisseurs ont été en mesure de fournir des étalons (§ 2.1) non certifiés.

Ce rapport s'inscrit dans l'action D1c2 du programme d'activité d'AQUAREF pour l'année 2017 : Développement et validation de méthodes analytiques – Substances pertinentes – Sédiments. Son objectif est de fixer des lignes directrices pour le développement d'une méthode adaptée au dosage du diéthylplomb, avec une attention particulière apportée à la problématique de l'étalonnage. Une fiche méthode pour le dosage du diéthylplomb dans les sédiments sera proposée fin 2018.

2. ANALYSE DES SOLUTIONS ETALONS

2.1 DISPONIBILITE DES SOLUTIONS ETALONS

La disponibilité sur le marché d'étalons pour les composés d'organoplomb 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. L'étude menée par l'INERIS et l'Université de Pau en 2016 mentionne que la quantification du diéthylplomb a dû être effectuée par extrapolation en utilisant un étalon de triéthylplomb compte-tenu du manque d'étalons pour le diéthylplomb³. Compte tenu de ces difficultés, cette étude ne se focalise pas seulement sur le développement de la méthode analytique pour le dosage du diéthylplomb, mais vise aussi le dosage du tétraéthylplomb (TTE) et du triéthylplomb (TE). Les quatre composés tétra-, tri-, et di- éthylés du plomb présentés dans le Tableau 1 ont pu être achetés et utilisés pour la préparation des solutions étalons analysées dans cette étude.

Tableau 1 : Etalons (Et)_xPb et fournisseurs

Composé	(Et) ₄ Pb Tétraéthylplomb (TTE)	(Et) ₃ Pb ⁺ (Cl ⁻) Triéthylplomb (TE)		(Et) ₂ Pb ⁺⁺ (Cl ⁻) Diéthylplomb (DE)
n° CAS	78-00-2	1067-14-7		13231-90-8
Fournisseur	abcr GmbH (www.abcr.de)	abcr GmbH (www.abcr.de)	LGC Labor GmbH (www.lgcstandards.com)	Sigma Aldrich (www.sigmaaldrich.com)
Réf. fournisseur	AB181360	AB128516	17834500	S798401-50mg
Pureté	97%	98%	99%	-
Conditionnement	5 g (liquide)	25 g (poudre)	100 mg (poudre)	50 mg (poudre)

La pureté est donnée pour le triéthylplomb et le tétra-éthylplomb. Le diéthylplomb fait partie de la collection « AldrichCPR », qui comprend des produits chimiques uniques et rares qui ont été amassés à partir de diverses sources, académiques et industrielles. Pour ce genre de produit aucun certificat d'analyse ou d'origine n'est disponible⁵.

Les solutions étalons ont été préparées par dilution du produit pur ou dissolution des poudres.

2.2 PREPARATION DES SOLUTIONS ETALONS

Le tétraéthylplomb se présente sous forme liquide et la préparation des solutions mères ne pose aucun problème. En revanche, la mise en solution des poudres de triéthylplomb et diéthylplomb a été très problématique. Dans la littérature, les solvants les plus utilisés pour la dissolution des poudres d'organoplombs sont le méthanol (MeOH) et l'eau ultra-pure⁶. La concentration des solutions mères varie entre 1 et 1000 mg/L. Cependant, lors de la préparation des solutions mères de triéthylplomb et diéthylplomb, la mise en solution a été insatisfaisante, une quantité importante de poudre ne s'est pas solubilisée et s'est déposée au fond du flacon en verre.

Les solvants suivants, de polarité différente, ont été testés sans succès : eau ultra-pure, éthanol, méthanol, mélange acide acétique/ méthanol 3:1 (v:v), tétrahydrofurane, acétone, acétonitrile. L'agitation avec un barreau magnétique pendant plusieurs heures, l'augmentation de la température de la solution et la diminution de la concentration de la solution mère n'ont pas amélioré la solubilisation des composés. 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. Cette approche, la seule qui a permis une solubilisation des poudres, pourrait en contrepartie engendrer une minéralisation des organoétains, hypothèse à vérifier dans la suite de l'étude.

2.3 ANALYSE DU TETRAETHYLPLOMB

La solution mère de TTE a été préparée dans le MeOH à 12 g(Pb)/kg. Les dilutions intermédiaires et la gamme d'étalonnage ont été directement préparées dans l'hexane. La courbe d'étalonnage entre 0,3 et 1,1 µg(Pb)/kg est linéaire, avec un coefficient de détermination (R^2) de 0,99 pour les trois isotopes mesurés (Pb^{206} , Pb^{207} , Pb^{208}) (Fig. 1). Les paramètres instrumentaux concernant la chromatographie en phase gazeuse, l'interface GC-ICP-MS et la spectrométrie de masse, ont été adaptés à partir des conditions utilisées pour

⁵ This product is part of the AldrichCPR collection (formerly the Rare Chemical Library), which includes unique and rare chemicals that have been amassed from a variety of sources, academic and industry. Many of these providers are no longer in business or have retired and sold their collections to Sigma-Aldrich. In all cases, we have relied on our sources to give us as much information on the product as possible. While the chemistry is diverse, the information about the products, including analytical data, is typically not available. As a result, all materials sold from this collection, as stated on the labels and our web site, are sold "as is" with no analytical data. We are not able to provide Certificates of Analysis or Certificates of Origin for these products.

⁶ *Cavalheiro et al.* Wat. Research 2016, *Peñalver et al.* Talanta 2011, *Encinar et al.* J. Anal. At. Spectrom. 2001, *Centineo et al.*, Journ. Chrom. A 2004.

l'analyse des organoétains et sont résumés dans le paragraphe 3 « Mesurage par couplage GC-ICP-MS ». Le temps de rétention du tétraéthylplomb est de 3,6 min.

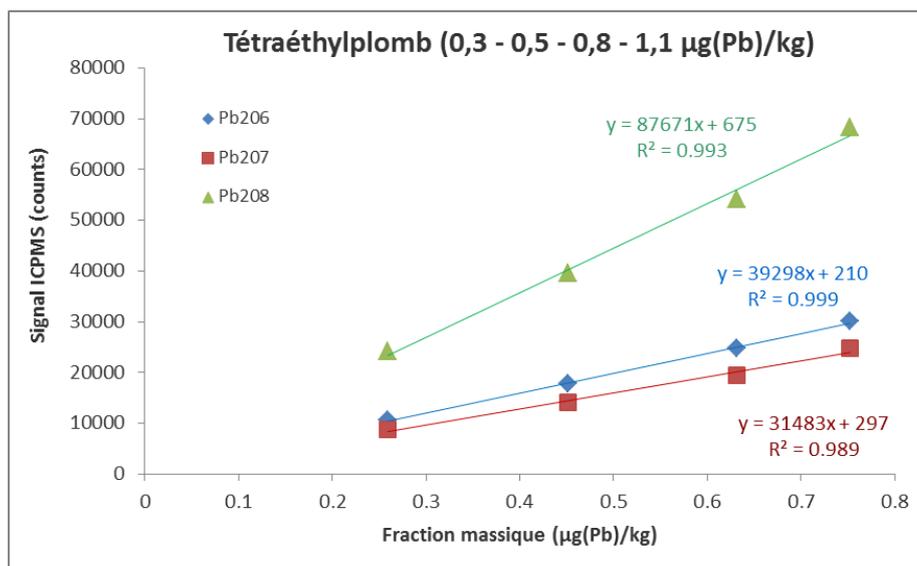


Fig. 1 Linéarité de la droite d'étalonnage du tétraéthylplomb

2.4 ANALYSE DU TRIETHYLPLOMB

La solution mère de TE (abcr GmbH) a été préparée à 650 mg(Pb)/kg dans l'eau ultra-pure avec acidification à l'HCl (voir § 2.2). Les dilutions intermédiaires et la gamme d'étalonnage ont été préparées dans l'eau ultra-pure. La procédure de dérivation/extraction liquide-liquide utilisée a été la suivante : 1 mL de solution est tamponné par ajout de 3 mL de tampon acétate (pH 4, 1M) et ajusté à pH 4. 1 mL d'hexane et 0,3 mL de solution de tétrapropylborate de sodium à 1% sont ensuite ajoutés. La concentration résultante d'agent de dérivation dans le milieu de réaction est ainsi de 0,05% (w/v), en accord avec la concentration optimale déterminée par *Peñalvar et al*⁷. Les échantillons sont agités sur une table d'agitation à ~200 rpm pendant 30 min avant de récupérer la phase organique dans un vial d'injection.

La courbe d'étalonnage entre 0,4 et 5 µg(Pb)/kg est linéaire, avec un coefficient de détermination (R^2) supérieur à 0,999 pour les trois isotopes mesurés (Pb²⁰⁶, Pb²⁰⁷, Pb²⁰⁸) (**Fig. 2**). Le temps de rétention du triéthylplomb est de 3.9 min.

⁷ *Peñalver et al.* Talanta 87 (2011) 268- 275

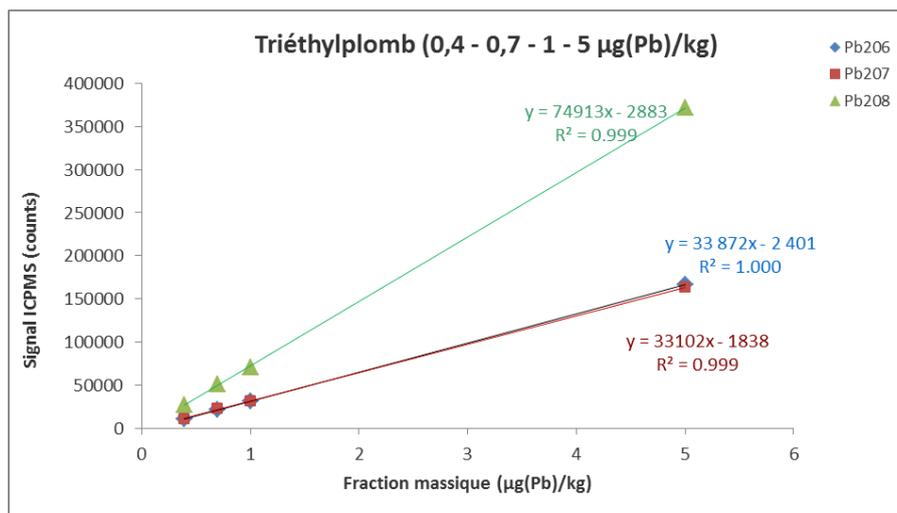


Fig. 2 Linéarité de la droite d'étalonnage du triéthyl-propyl-plomb (abc GmbH)

Au cours des analyses il a été observé un pic très important (>150.000 counts) de tétrapropylplomb (TTP) dû à la propylation du Pb inorganique présent dans le milieu de réaction. Pour améliorer les conditions de dérivation, il a été décidé de réduire le volume du tampon acétate qui est une source de contamination, et d'augmenter au même temps la quantité de réactif (voir l'étude des sources de pollution en Pb inorganique (§ 2.6)).

Des analyses ont été répétées en diminuant le volume de tampon acétate utilisé de 3 mL à 0.1 mL, et en augmentant de 2 fois la quantité d'agent de dérivation. Ensuite, pour valider la méthode, la procédure a été appliquée à une deuxième solution de TE préparée à partir la poudre fournie par le LGC (tableau 1). Une solution mère de TE à 1700 mg(Pb)/kg a été préparée. L'apparence de la poudre de TE du fournisseur LGC est différente de la poudre de TE du fournisseur abc : la poudre LGC est sous forme de paillettes et se dissout plus facilement. Une gamme étalon dans l'eau ultra-pure entre 100 et 700 ng/L a été préparée avec la solution mère LGC (Fig. 3). La courbe d'étalonnage est linéaire, avec un coefficient de détermination R^2 supérieur à 0,995 pour les trois isotopes mesurés (Pb²⁰⁶, Pb²⁰⁷, Pb²⁰⁸).

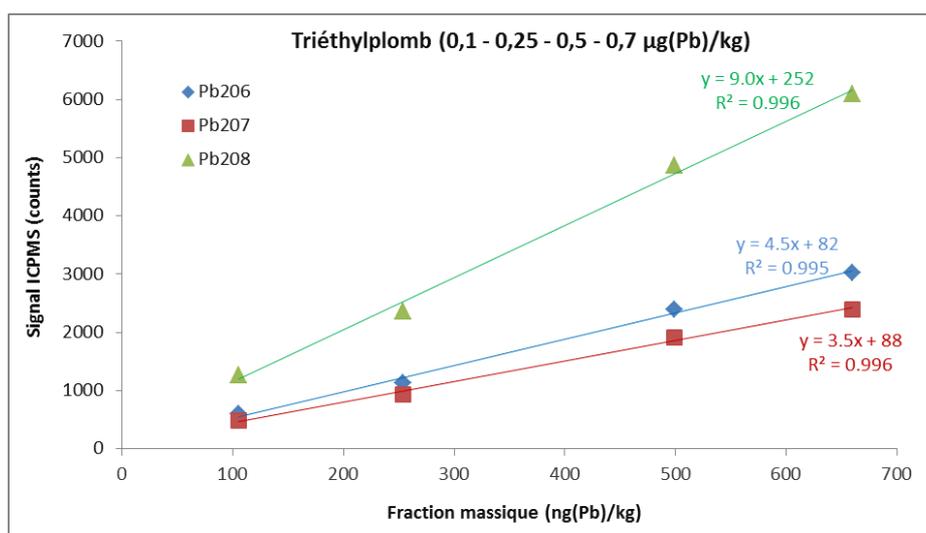


Fig. 3 Linéarité de la droite d'étalonnage du triéthyl-propyl-plomb (LGC)

Ensuite, une nouvelle solution de TE abcr à 1500 mg(Pb)/kg dans eau ultra-pure/HCl a été préparée : deux points étalons à partir de la nouvelle solution mère de TE-abcr à environ 300 et 600 µg/kg respectivement, ont été préparés et analysés comme des échantillons, en utilisant la gamme étalon TE-LGC pour les doser.

Tableau 2 : dosage du TE abcr par étalonnage externe avec du TE LGC.

Echantillon	Signal ICPMS (counts)	Valeur gravim. (ng/kg)	Valeur mesurée (ng/kg)	Biais (%)
TE abcr 1	775	313	57	-82%
TE abcr 2	1193	632	106	-83%

Les étalons préparés avec la solution mère TE-abcr sont 6 fois moins concentrés que ce qui est attendu par gravimétrie. Ce biais pourrait être dû à la mise en solution non quantitative du TE-abcr et/ou à une dégradation partielle du TE suite à l'ajout de HCl, qui ne se ferait pas de la même manière pour les deux produits.

2.5 ANALYSE DU DIETHYLPLOMB

La solution mère de DE a été préparée à 67 mg(Pb)/kg dans l'eau ultra-pure avec acidification à l'HCl (§ 2.2). Les dilutions intermédiaires et la gamme d'étalonnage ont été préparées dans l'eau ultra-pure. La procédure de dérivation/extraction liquide-liquide utilisée est la même que celle décrite pour le TE (§ 2.4). Aucun signal associable au DE n'a été mesuré (Fig. 4). Le DE est supposé éluer entre le TE, qui élue à 3.9 min, et le tétra-propylplomb (TTP) issu de la propylation du plomb inorganique, qui élue à 4.6 min. Or, dans cet intervalle de temps, on détecte seulement deux pics, à 4.1 et 4.3 min respectivement, dont l'augmentation du signal n'est pas proportionnelle à la concentration attendue de DE. Les mêmes résultats ont été obtenus après avoir préparé une nouvelle solution mère.

On remarque la présence d'un pic très important (>150.000 counts) de TTP, dû à la propylation du Pb inorganique présent dans le milieu de réaction. Ce même pic est présent lors des analyses du TE. La quantité importante de TTP risque d'interférer avec la dérivation des autres organoplombs. De plus, si on n'avait pas une quantité si importante de Pb inorganique dans le milieu de réaction, on pourrait évaluer une possible dégradation du DE à Pb inorganique par l'augmentation du pic de TTP. Hors, cette évaluation s'avère impossible.

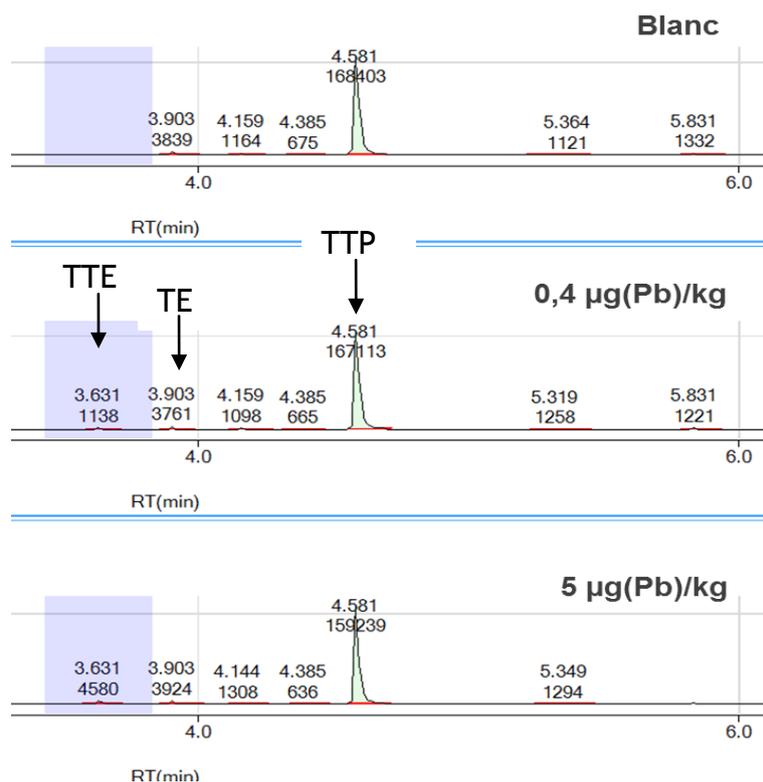


Fig. 4 Chromatogrammes de l'analyse des étalons de di-éthyl-propyl-plomb

En résumant, l'absence du pic de diéthyl-propyl-plomb peut être due à une dérivation inefficace ou à la dégradation du DE. Suite à ces résultats il a été décidé de :

- augmenter la quantité de l'agent de dérivation dans l'hypothèse d'une mauvaise propylation ;
- déterminer les sources de pollution en Pb inorganique dans le milieu de réaction dans le but d'en réduire la concentration et de réduire ainsi le pic de TTP. Les résultats sont présentés dans le paragraphe 2.6 « Evaluation des sources de contamination en Pb inorganique ».

Une nouvelle solution mère a été préparée à partir d'un nouveau lot de « S798401-50mg » acheté chez Sigma-Aldrich (Tableau 1). 13 mg de poudre de DE ont été dissous dans 10 mL d'eau ultra-pure grâce à l'ajout de 150 µL de HCl (32-35%). La gamme étalon a été préparée entre 0.4 et 5 µg/kg. Suite à l'évaluation des sources de pollution en Pb inorganique (§ 2.6) le volume de tampon acétate utilisé a été diminué de 3 mL à 0.1 mL et la quantité d'agent de dérivation a été augmentée de 10 fois. Les résultats nous permettent d'extraire les informations suivantes :

- la limite de détection de la méthode se situe autour de 1 µg/kg : les signaux associés aux points étalons < 1 µg/kg sont du même ordre de grandeur du blanc méthode (Tableau 3) ;
- les signaux de l'isotope Pb²⁰⁸ à $t_r = 4.4$ min pour les points étalons > 1 µg/kg augmentent de manière proportionnelle à la concentration de DE : une augmentation

de la fraction massique de 5 fois se traduit par un facteur 5 en signal, après déduction du blanc. Ex. numérique : $5,1/1,0 = (1316-581)/(726-581) = 5,1$

- on retrouve la même proportionnalité aussi pour le TTP à $t_r = 4.6$ min ;
- les signaux du Pb^{206} et Pb^{207} , moins abondants, sont trop faibles pour en extraire des informations.

Tableau 3 : analyse de la gamme étalon de DE provenant de l'étalon Sigma-Aldrich

Signal ICPMS (Pb^{208})		
DE, valeur gravim. ($\mu\text{g}/\text{kg}$)	$t_r = 4.4$ min (DE ?) (counts)	$t_r = 4.6$ min (TTP) (counts)
Blanc	581	12374
0.4	492	10473
0.7	501	10740
1.0	726	16008
5.1	1316	32555

Compte tenu de ces résultats et des informations publiées en littérature⁸, un temps de rétention de 4.3 min pour le DE semble cohérent.

Dans l'objectif d'améliorer les conditions de dérivation et d'identifier correctement le temps de rétention de l'analyte, nous avons effectué un test de l'influence du pH sur la réaction de dérivation en utilisant des concentrations de DE supérieures à 10 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Influence de la variation du pH sur la dérivation du DE

Pour évaluer l'influence du pH sur la dérivation du DE, deux étalons, respectivement à 13 et 68 $\mu\text{g}/\text{kg}$, ont été tamponnés par ajout de 100 μL de tampon acétate 1M, à pH5 ou pH4. On observe des signaux plus élevés à pH5 et des rapports plus proches du rapport gravimétrique attendu (Tableau 4). Les signaux du blanc sont plus importants avec l'utilisation du tampon à pH4, par conséquent un meilleur rapport signal/bruit (S/N) est obtenu à pH5. L'utilisation d'un tampon à pH = 5 est donc préférable pour la dérivation du DE.

Le problème principal reste la mise en solution : en ajoutant 13 et 68 $\mu\text{g}/\text{kg}$ de DE, le signal augmente pour les deux pics, à $t_r=4.4$ min (DE) et à $t_r=4.6$ min (TTP). On peut en déduire que, lors de la préparation de la solution mère, une partie du DE se dégrade et le plomb inorganique résultant se propyle en TTP. Cependant le plomb inorganique peut aussi être présent comme impureté dans la poudre.

⁸ De Smaele 1998, J.Chrom.A

Tableau 4 : influence du pH sur la dérivation du DE.
 Rapport Et.2/Et.1 (fraction massique) = 67.5 µg/kg / 12.6 µg/kg = 5.4

		pH = 4		pH = 5	
DE valeur gravim. (µg/kg)		tr = 4.4 min (counts)	tr = 4.6 min (counts)	tr = 4.4 min (counts)	tr = 4.6 min (counts)
Blanc		562	13768	89	1504
Soustraction des blancs	Et.1 – 12.6 µg/kg	858	23066	1948	55375
	Et.2 – 67.5 µg/kg	6480	154880	11818	326602
	Rapport Et.2/Et.1 (signal ICPMS)	7.6	6.7	6.1	5.9
	S/N (Et.1)	2	2	22	37
	S/N (Et.2)	12	11	133	217

2.6 EVALUATION DES SOURCES DE CONTAMINATION EN Pb INORGANIQUE

La contamination en Pb inorganique peut provenir de la verrerie, du tampon pH ou de l'agent de dérivation. L'hexane comme source de contamination est à exclure, car on n'observe pas de pollution sur le blanc hexane (Fig. 5). La diminution de la quantité d'agent de dérivation utilisé a été testée au cours de cette étude et n'a pas influé sur les signaux des blancs. Des tests pour évaluer la pollution due à la verrerie et au tampon pH ont été menés et sont résumés ci-dessous.

Influence de la verrerie utilisée sur les blancs

Les blancs suivant ont été préparés :

1. Blancs d'éthylation : 3 mL de tampon pH4 + 1 mL d'eau MQ + 1 mL d'hexane. Ethylation avec 200 µL de NaBEt₄ 1%
2. Blancs de propylation : 3 mL de tampon pH4 + 1 mL de mQ + 1 mL d'hexane. Propylation avec 200 µL de NaBPr₄ 1%

Pour chacune des procédures de dérivation les flacons suivants ont été testés :

- flacon en verre de 12 mL transparent, lavé à l'HNO₃ 5%
- flacon en verre de 12 mL transparent, non lavé au préalable
- tube en polypropylène 10 mL, non lavé au préalable

Les résultats sont présentés dans le Tableau 5.

La verrerie utilisée n'a pas d'impact sur les blancs analytiques. Le Pb inorganique est toujours présent et, selon le type de dérivation appliquée, il se dérive en TTE ou TTP comme attendu. Le lavage à l'acide des flacons en verre n'est donc pas nécessaire.

Tableau 5. Influence de la verrerie sur les blancs analytiques

		TTE Pb ²⁰⁶ (counts)	TTP Pb ²⁰⁶ (counts)
Blancs d'éthylation	Flacons verre lavés	650000	-
	Flacons verre non lavés	700000	-
	Flacons en PP	766000	-
Blancs de propylation	Flacons verre lavés	-	380000
	Flacons verre non lavés	-	217000
	Flacons en PP	-	560000

Influence du tampon acétate

Les produits utilisés pour la préparation du tampon acétate ont une teneur élevée en métaux lourds, dont le plomb :

- acétate de sodium : métaux lourds (Pb) < 0.002 % (20 mg/kg)
- acide acétique glaciale : métaux lourds (Pb) < 0.5 ppm (mg/kg)

Pour vérifier la pollution apportée par le tampon acétate sur le pic chromatographique du TTP ($t_r = 4.6$ min), différents volumes de tampon entre 100 μ L et 3000 μ L ont été utilisés. L'expérience a été réalisée avec le tampon à pH 5. Les pics chromatographiques correspondant aux temps de rétention de 4.1 min (DE ?) et 4.4 min (DE ?) ont été aussi suivis.

Volume tampon (μ L)	Pb ²⁰⁶ $t_r = 4.1$ min	Pb ²⁰⁶ $t_r = 4.4$ min	Pb ²⁰⁶ $t_r = 4.6$ min (TTP)
100	124	92	1504
500	126	152	3611
1000	122	148	4608
3000	126	284	9016

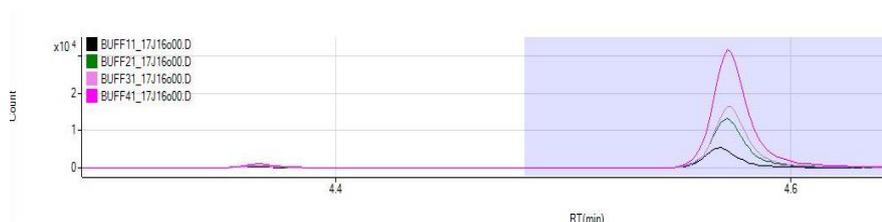


Tableau 6 et Fig. 5 : augmentation du pic de TTP suite à l'utilisation de volumes croissants de tampon pH

Le signal du Pb²⁰⁶ associé au TTP augmente de manière proportionnelle en augmentant progressivement la quantité de tampon utilisé (tableau 6 et Fig.5). En revanche, on n'observe pas d'augmentation significative du signal associé aux pics chromatographiques correspondants au temps de rétention de 4.1 min et 4.4 min.

L'expérience montre qu'il y a une pollution due au tampon acétate. En ajoutant 100 μ L de tampon pH5, la pollution est minimisée et le pH est tamponné à environ 4.7. Ces conditions ont été gardées pour la suite des analyses.

3. CONCLUSION

L'objectif de cette action AQUAREF est de proposer une méthode d'analyse du diéthylplomb dans les sédiments, fiable et compatible avec un contexte de surveillance réglementaire régulière. Dans le cadre de cette action, l'objectif spécifique de ce rapport intermédiaire est l'étude de l'étalonnage et de la méthode de préparation des étalons : évaluation des sources de contamination en Pb, conditions de dérivation (type et concentration de l'agent de dérivation, tampon, pH du milieu, etc.). Compte tenu des difficultés liées à la disponibilité sur le marché d'étalons pour les composés d'organoplomb, notamment pour le diéthylplomb, le développement d'une méthode par étalonnage externe a été étendu aussi à deux autres composés : le tétraéthylplomb et le triéthylplomb.

Des solutions étalons de tétra-éthylplomb, triéthylplomb et diéthylplomb ont été préparées par dilution du produit pur ou dissolution de poudres. Pour les composés di- et tri- substitués, une réaction de dérivation par l'utilisation du tétra-propylborate de sodium en solution aqueuse, suivie d'une extraction liquide-liquide dans une phase organique, ont été effectuées. Les conditions de séparation et d'identification de ces composés par couplage GC-ICP-MS ont été mises au point et ne présentent pas de difficultés particulières, la séparation étant notamment satisfaisante pour le tétra- et le triéthylplomb.

La méthode d'analyse pour le tétraéthylplomb est adéquate : la droite d'étalonnage dans le domaine 0,3-1,1 $\mu\text{g}(\text{Pb})/\text{kg}$ présente un coefficient de détermination (R^2) de 0,99 pour les trois isotopes mesurés.

Des problèmes de mise en solution des poudres ont été observés pour le tri- et diéthylplomb. 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 ajoutant de l'acide chlorhydrique sous agitation jusqu'à disparition totale des particules solides dans le flacon. Cependant cette approche soulève la question d'une possible minéralisation des organoplombs.

L'analyse du triéthylplomb est satisfaisante, deux produits de marque différente ont été testés, les gammes étalons dans l'eau ultra-pure sont linéaires entre 100 et 5000 ng/L. Toutefois, lorsqu'on utilise l'un des deux étalons pour doser le deuxième, on est face à un facteur 6 qui peut être dû à la mise en solution non quantitative du TE et/ou à une partielle dégradation suite à l'ajout de HCl.

En utilisant les mêmes conditions opératoires que celles utilisées pour le TE, aucun signal associable au diéthylplomb n'a été initialement mesuré. Différents tests ont été effectués pour améliorer la méthode : augmenter la quantité d'agent de dérivation, déterminer les sources de pollution en Pb inorganique dans le milieu de réaction en vue de les diminuer, optimiser le pH de la réaction de dérivation. Le problème principal reste la mise en solution de la poudre : les analyses montrent un signal très faible probablement associable au DE et une augmentation du tétrapropylplomb vraisemblablement suite à la dégradation d'une partie du DE pendant la préparation de la solution mère. Dans le cadre de ce rapport, une identification certaine du DE n'a pas encore été possible.

Le travail continue sur ces aspects du développement de la méthode dans le cadre de l'action D1c2 du programme d'activité d'AQUAREF pour l'année 2018. D'autres conditions de mise en solution et de dérivation du DE seront testées, et les étalons préparés à partir des poudres seront identifiés par des techniques complémentaires, comme la GC-MS. L'approche utilisée pour le dosage du DE pendant la CAMPEX 2012 sera testée (utilisation du TE comme étalon pour le DE). Pour valider la méthode d'extraction sur les sédiments, des tests sur les échantillons de la CAMPEX 2012 sont envisageables.

ANNEXE 1 : MESURAGE PAR COUPLAGE GC-ICP-MS

La méthode séparative par chromatographie en phase gazeuse, et la méthode de détection par spectrométrie de masse ICP-MS, ont été adaptées à partir des méthodes existantes au LNE pour l'analyse des organoétains. Les paramètres instrumentaux principaux sont résumés dans le tableau 6.

Tableau 6 : Paramètres instrumentaux optimisés pour le couplage GC-ICP-MS.

Paramètres du GC Agilent 7890A	Colonne	HP-5 (30 m × 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 50°C ; rampe de 40°C/min jusqu'à 250°C ; 3 min à 250°C
Paramètres interface GC-ICP- MS	Température de la ligne de transfert	250°C
	Température de l'injecteur	250°C
Paramètres de l'ICP-MS 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	Pb ²⁰⁶ , Pb ²⁰⁷ , Pb ²⁰⁸