

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

François Lestremau INERIS

Francois.lestremau@ineris.fr

Vérification du document :

Anne Morin AQUAREF

Anne.morin@ineris.fr

Sophie Vaslin-Reimann

LNE

sophie.vaslin-reimann@lne.fr

Les correspondants

Onema : Christian Jourdan

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 - 12 p.

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

1. GLOSSAIRE	9
2. CONTEXTE	9
3. ORGANISATION DES SESSIONS	10
4. EXPLOITATION DE L'ENQUÊTE DE SATISFACTION	11
4.1 MODE DE DIFFUSION DE L'INFORMATION	11
4.2 APPRECIATIONS GENERALES	11
4.3 PERENNISATION	11
5. CONCLUSIONS	11

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 leded, 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, phtalates

PRÉAMBULE

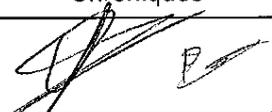
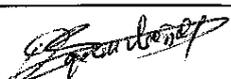
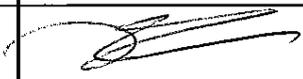
Le présent rapport a été établi sur la base des informations fournies à l'INERIS, des données (scientifiques ou techniques) disponibles et objectives et de la réglementation en vigueur.

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 François LESTREMAU	Olivier AGUERRE- CHARIOL	Nicolas ALSAC
Qualité	Référent analyses physico-chimiques Ingénieur à l'Unité « Innovation pour la Mesure » Direction des Risques Chroniques	Responsable de l'Unité « Innovation pour la Mesure » Direction des Risques Chroniques	Responsable du Pôle « Caractérisation de l'Environnement » Direction des Risques 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 SQUAREF MA-39.

Afin de partager les avancées obtenues par AQUAREF dans le domaine de l'analyse de ces deux familles de polluants¹, 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.

¹ 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, (100²),
- 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.

² 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

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

Contact : marie-pierre.strub@ineris.fr

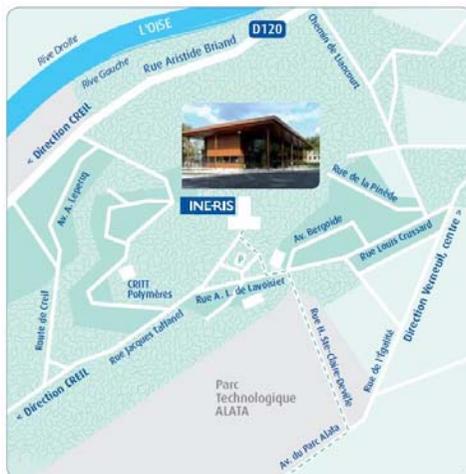
⇒ Accès à l'INERIS, Verneuil

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



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 considèrera 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

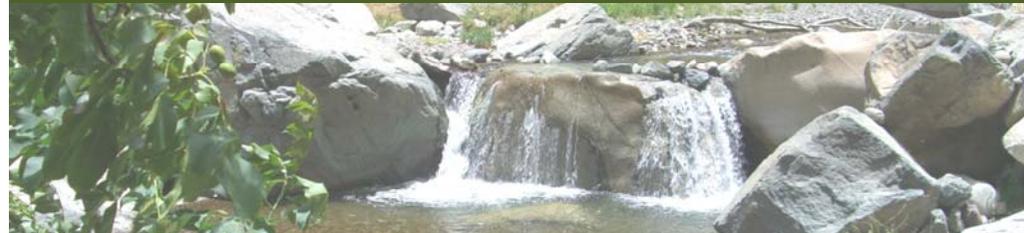
- Contexte de l'analyse des phtalates
- Sources potentielles de contamination et des moyens d'y remédier
- Questions/Réponses

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 <i>(Remplir un bulletin par participant - Merci)</i>	M./Mme/Mlle.....	Prénom
	Fonction	Téléphone
	Service	Télécopie.....
	E-mail	
Organisme	Raison sociale	
	Adresse	
	Ville	Code postal
Inscription (gratuite)	<i>Participera à</i>	
	<input type="checkbox"/> <i>Session « phtalates » (matinée)</i>	<input type="checkbox"/> <i>Déjeuner (offert)</i>
	<input type="checkbox"/> <i>Session « organo-étains » (après-midi)</i>	
	<i>Pour des raisons d'organisation, l'inscription est obligatoire.</i>	
Expérience acquise	<i>Pratique l'analyse des phtalates en routine</i> <input type="checkbox"/> <i>ne pratique pas</i> <input type="checkbox"/>	
	<i>(depuis _____ ans)</i>	
	<i>Pratique l'analyse des OTC en routine</i> <input type="checkbox"/> <i>ne pratique pas</i> <input type="checkbox"/>	
	<i>(depuis _____ ans)</i>	

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

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

QUESTIONNAIRE

NOM :

Prénom :

Etablissement :

Mail :

Téléphone :

Vous avez pris part à : ½ journée **phtalates** ½ journée **organo-étains**

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

- Site internet AQUAREF
- Plaquette
- 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**

Etain

IA												VIII					
1	2											3	4	5	6	7	8
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
6.94	9.0121											10.81	12.011	14.007	15.999	18.998	20.179
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
22.989769	24.304											26.9815386	28.0855	30.973762	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
39.0983	40.078	44.955912	47.88	50.9415	51.9961	54.938	55.9349	58.9332	58.71	63.546	65.38	69.723	72.59	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	88.90584	91.224	92.90638	95.94	98.906	101.07	102.9055	106.42	107.8682	112.411	114.818	118.710	121.757	127.603	126.90547	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
132.9054519	137.327	138.90473	178.49	180.94788	183.85	186.207	190.23	192.225	195.084	196.96657	200.59	204.377	207.2	208.9804	(209)	(210)	(222)
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111							
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun								
(223)	(226.0254)	(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	140.90768	144.242	(145)	150.4	151.9654	157.25	158.9254	162.50	164.93033	167.259	168.934	173.045	174.967				
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	231.036888	238.02891	237.048173	(244)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(261)	(262)	(260)				

L'étain et les OTC

Etain: Sous forme inorganique (minérale)



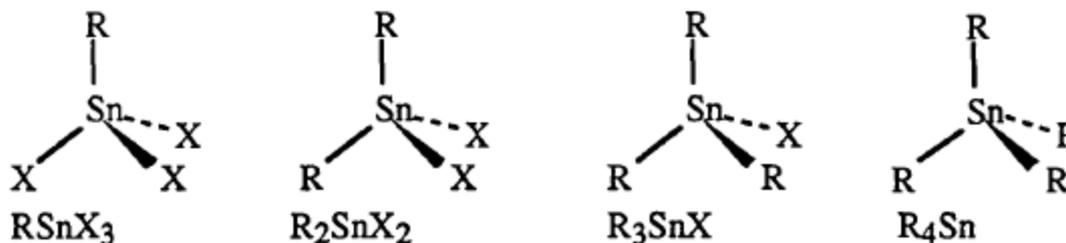
Organoétains (OTC): origine anthropique



OTC bien plus toxique que la forme minérale

Contexte

- Organoétains (OTC): composés organiques contenant une liaison étain – carbone
- Formule des OTC : $R_n SnX_{(4-n)}$ 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) catalyseur précurseur pour traitement du verre
Dibutylétain (DBT)	stabilisateur de PVC catalyseur pour mousses polyuréthanes et silicones imperméabilisants
Tributylétain (TBT, biocide, surtout fongicide et mollusquicide; désinfectant)	peintures antifouling traitement du bois et des pierres préservation des textiles peintures à l'eau tuyauterie et système de refroidissement industrie du papier industrie du cuir brasserie maçonnerie lutte contre parasites
Triphénylétain (TPT, fongicide)	pesticide agrochimique peintures antifouling

Contexte

Composés d'organoétains

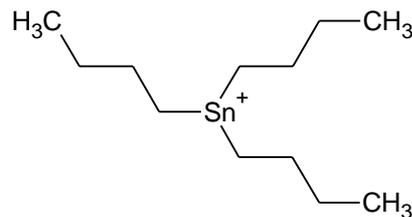
Hautement toxiques pour

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

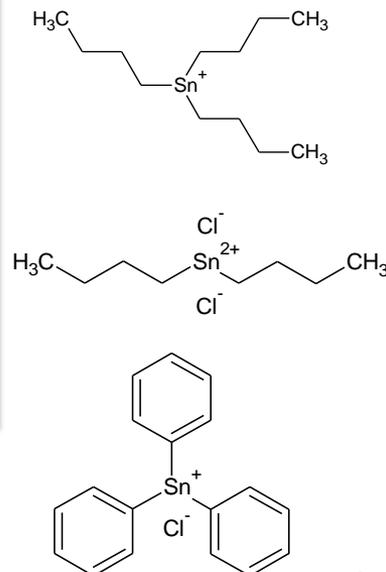


Besoin de spéciation des OTC

Contexte

Réglementation Directive Cadre Eau (DCE)

Liste des substances prioritaires	NQE (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 organoetains

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	
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, TeT		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	
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						[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						[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)

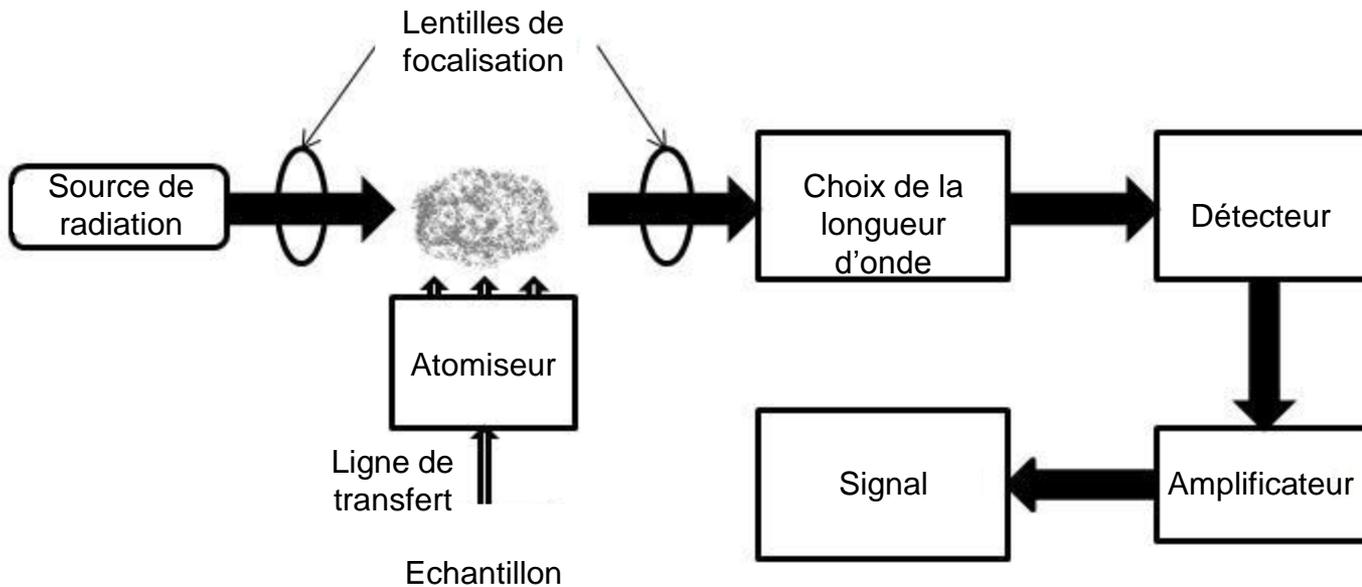
Spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)

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

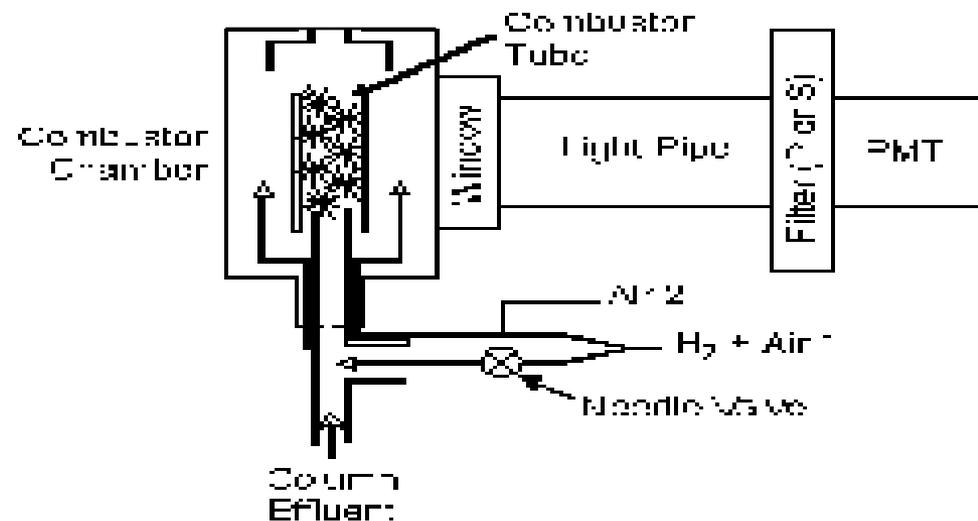
Détection des OTC

Détection par photométrie de flamme (FPD)

Flamme continue

H₂: ~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)

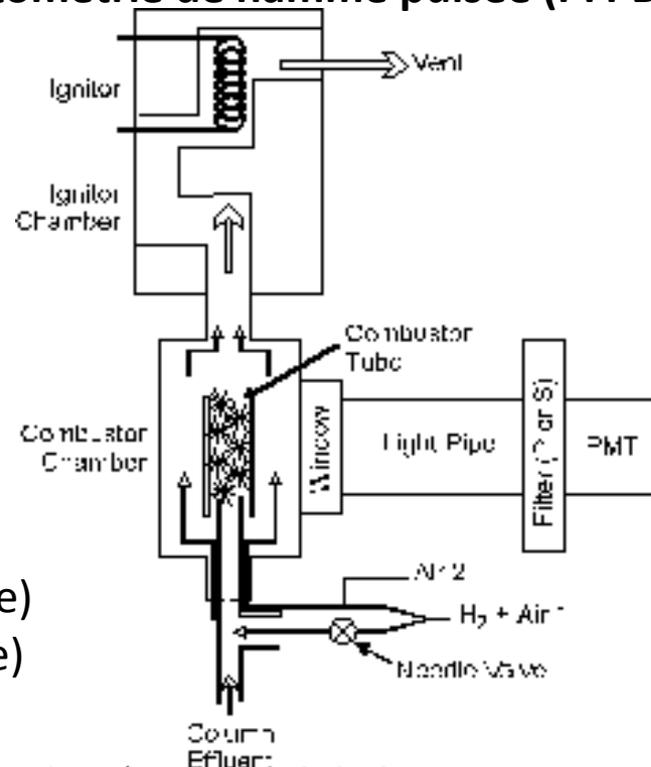
Flamme pulsée

3 à 4 cycle par seconde

Filtre:

690 nm (lien Sn-H, lumière rouge)

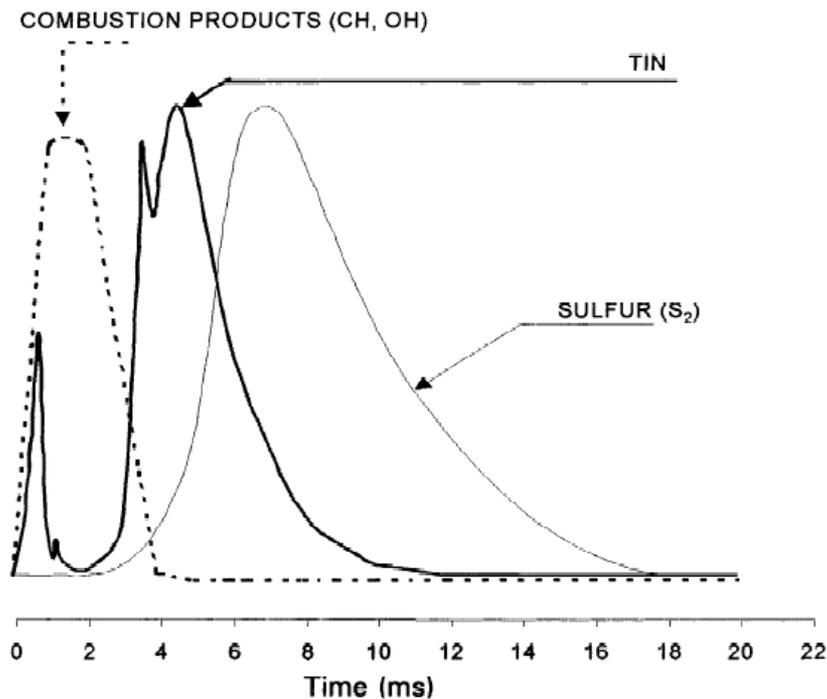
390 nm (lien Sn-C, lumière bleue)



Analyse des OTC

Détection des OTC

Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)

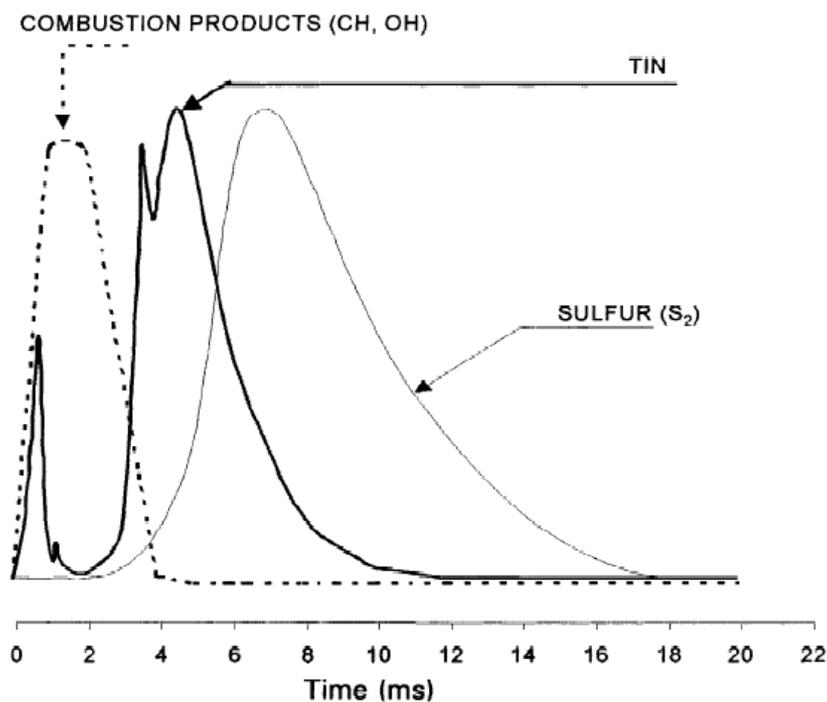


- Emission de lumière retardée
Meilleure sélectivité
Meilleure sensibilité
- 5 à 10 fois plus sensible que le FPD
- Consommation réduite de gaz
(40 ml/min d'air et 10 mL/min d'hydrogène)

Analyse des OTC

Détection des OTC

Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)



Température 350°C

Gaz de combustion*

Air 1 22 mL/min

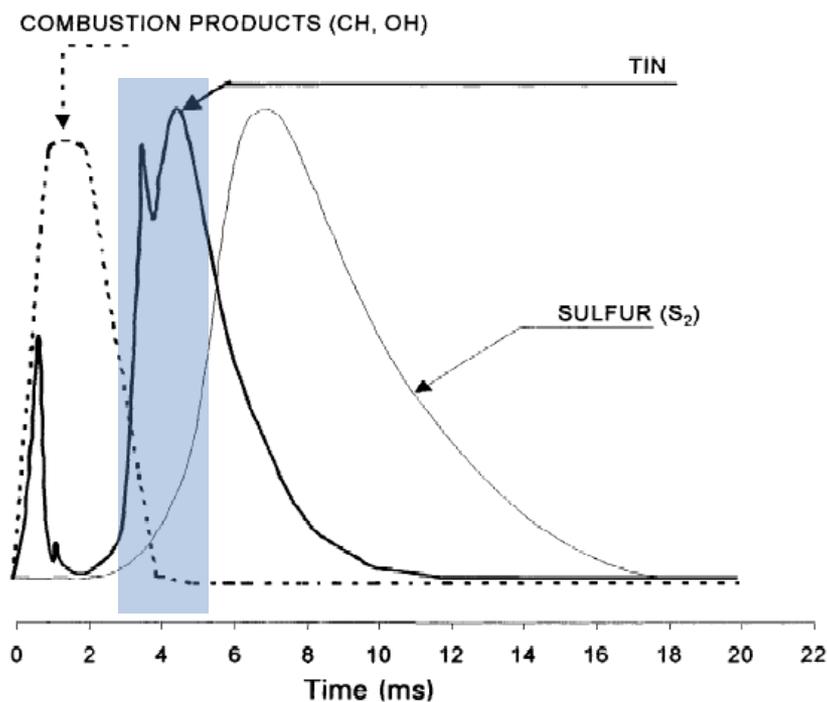
H₂ 25 mL/min

Air 2 30 mL/min

Analyse des OTC

Détection des OTC

Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)



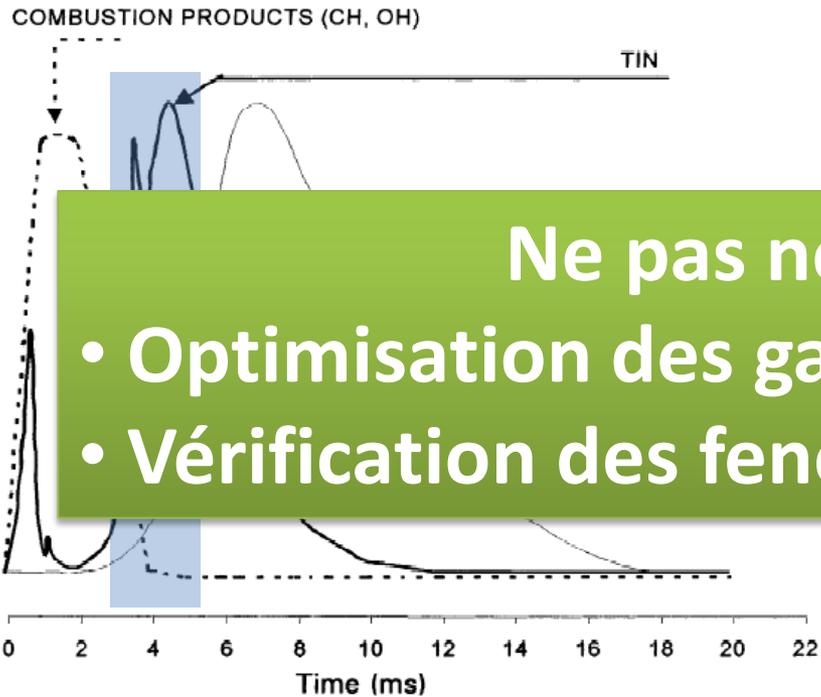
- Filtre à 390 nm
- Meilleures limites de détection
- Fenêtres réduites pour éviter les interférences du soufre*

- 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

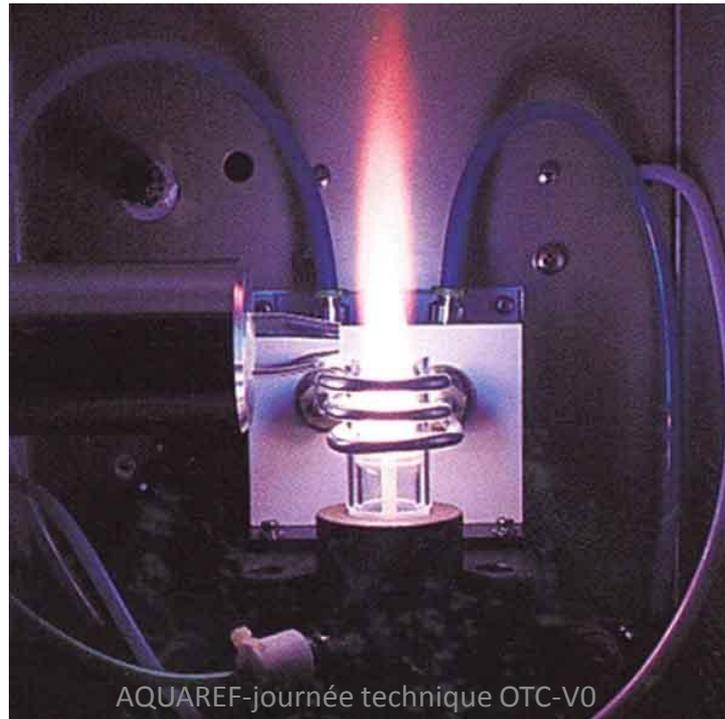
- Optimisation des gaz (H_2 , Air)
- Vérification des fenêtres d'acquisition

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

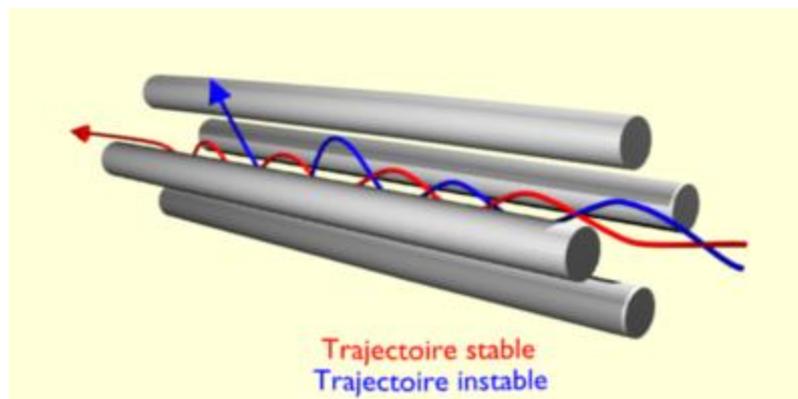
Analyse des OTC

Détection des OTC

Détection par spectrométrie de masse (MS)

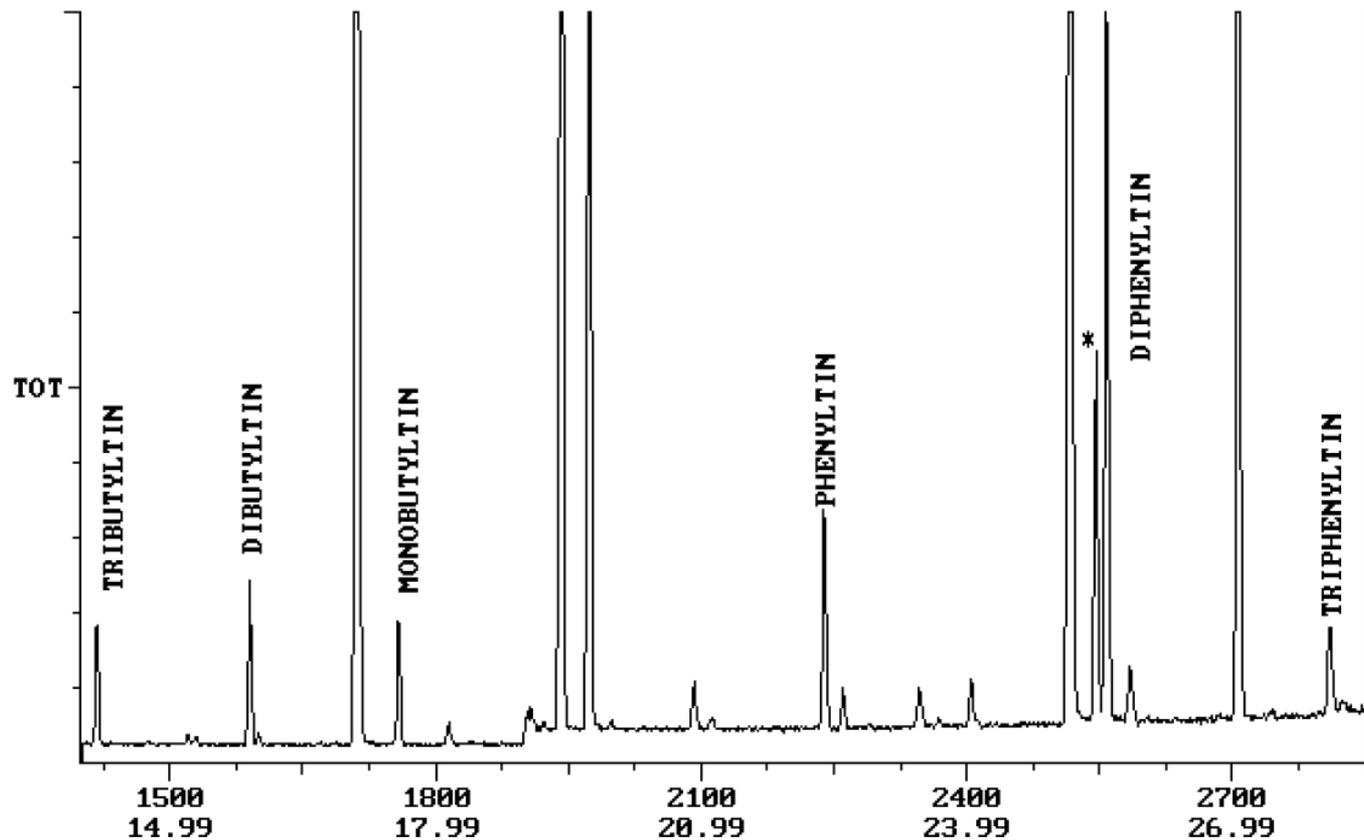
- Permet de détecter et de quantifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, (et de caractériser leur structure chimique).
- Le principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z)

Exemple:
Quadripôle



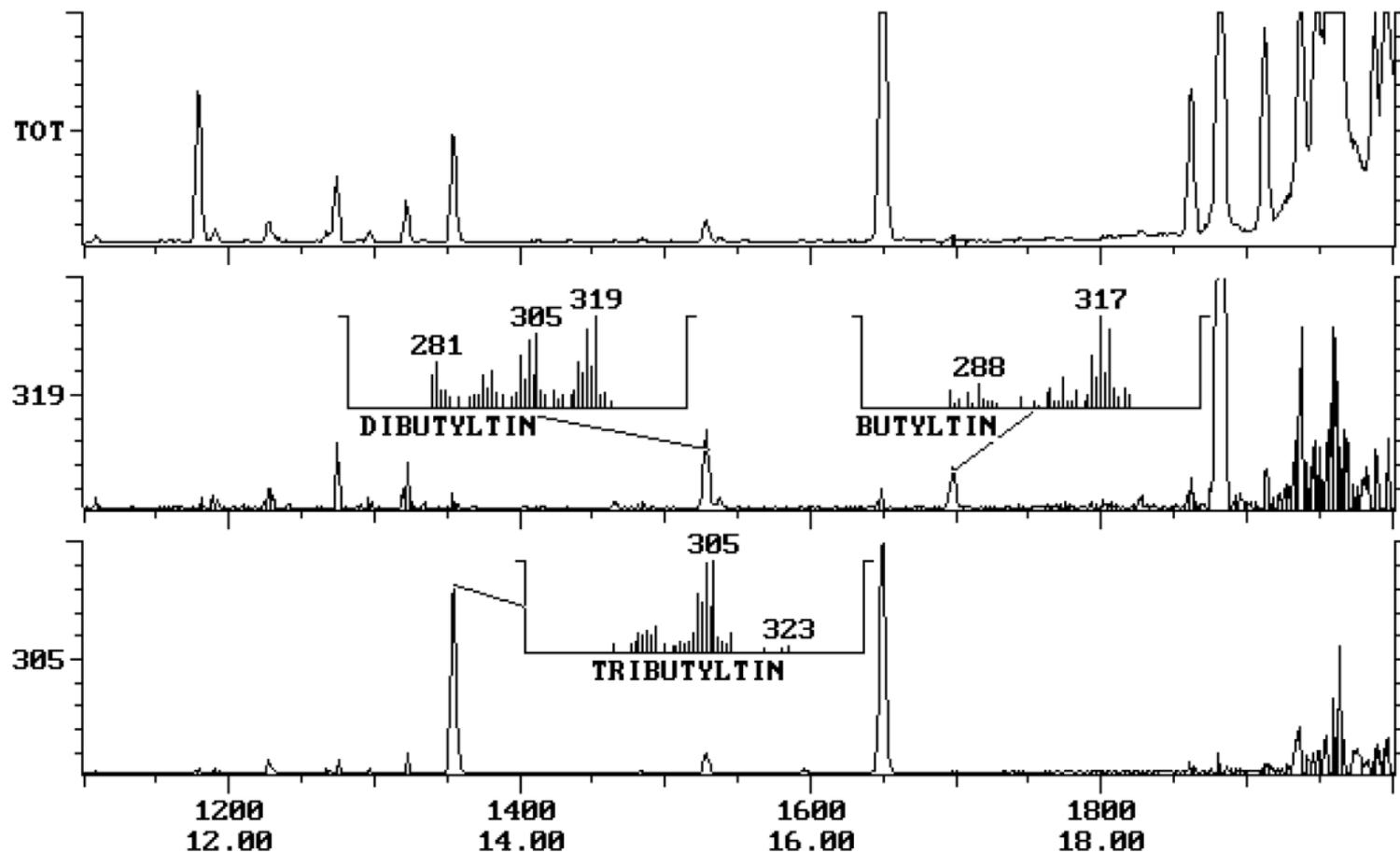
Analyse des OTC

Détection par spectrométrie de masse (MS)



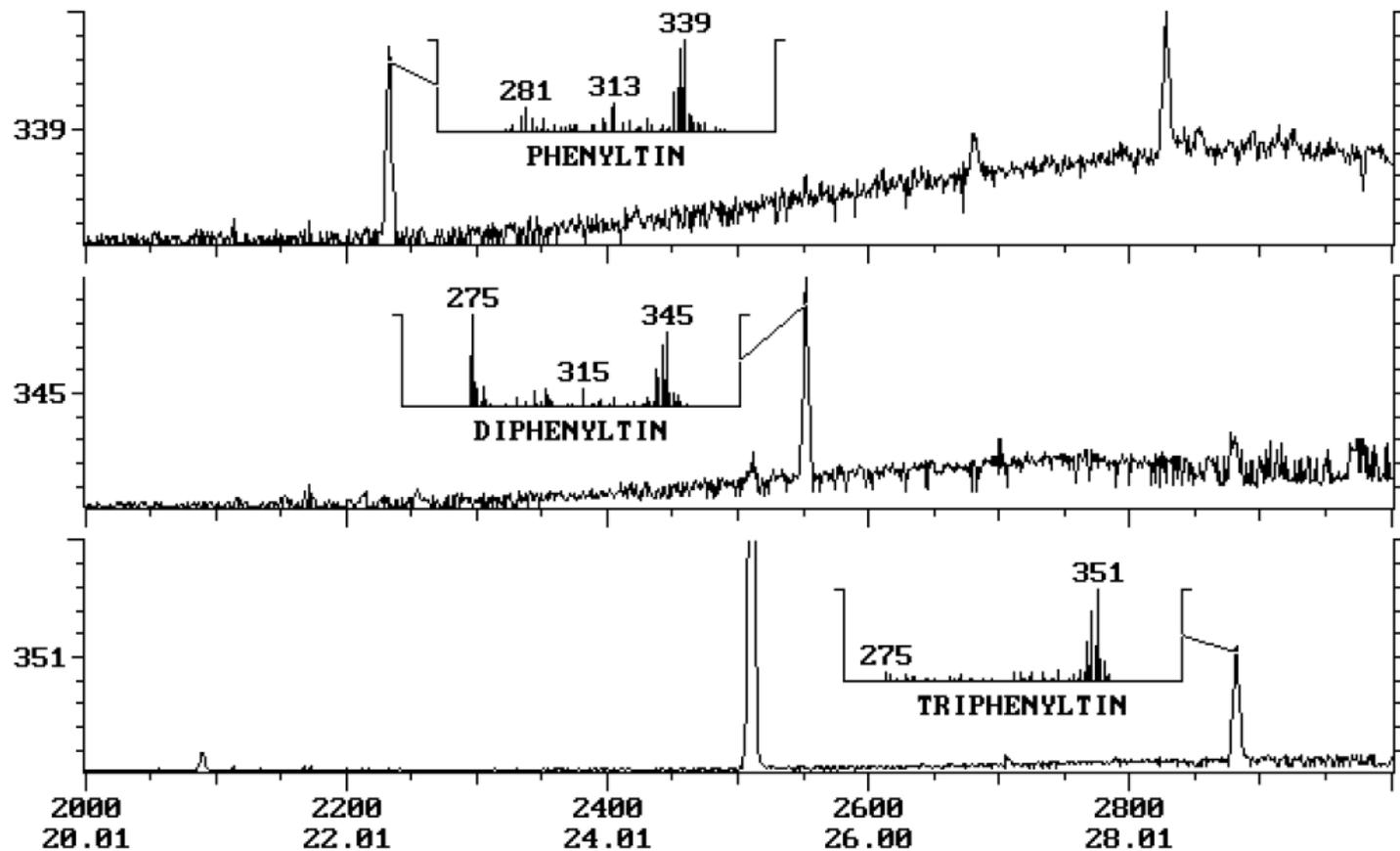
Analyse des OTC

Détection par spectrométrie de masse (MS)



Analyse des OTC

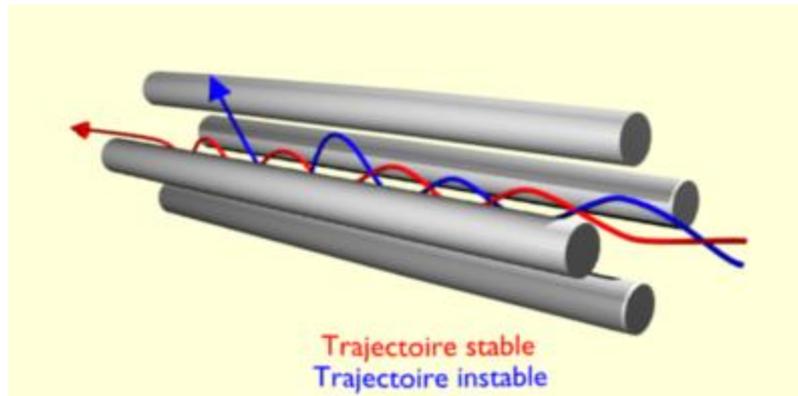
Détection par spectrométrie de masse (MS)



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

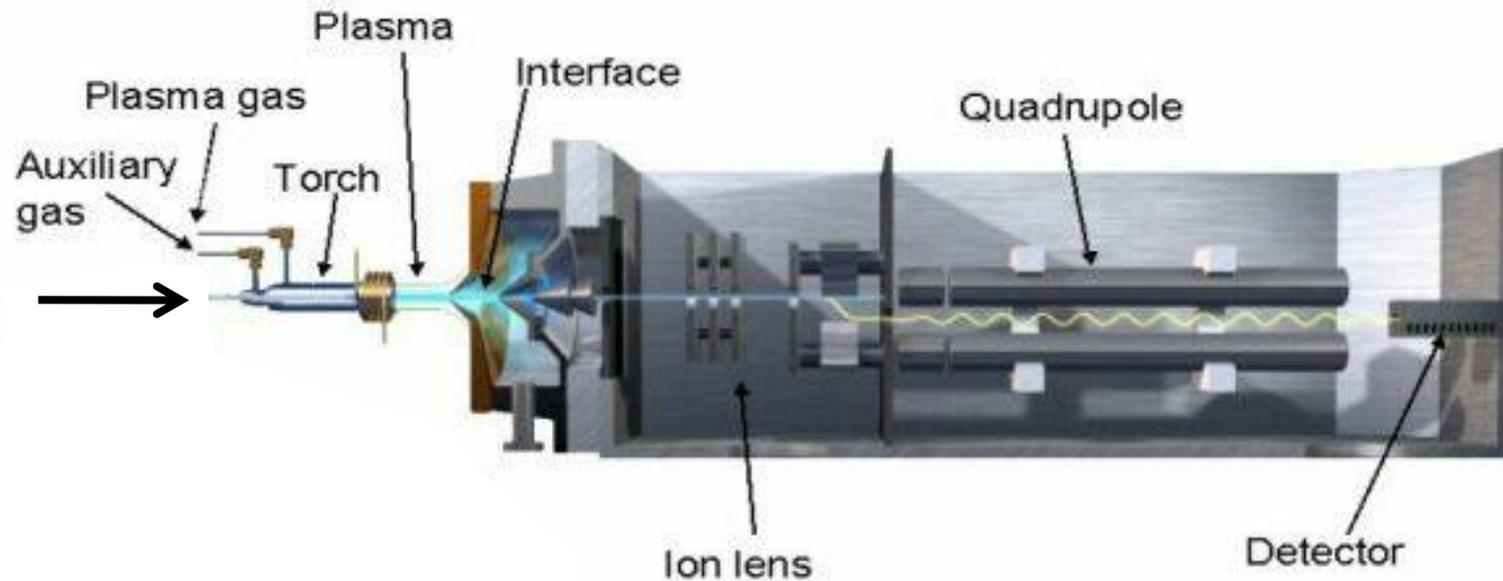
Plus sélectifs et meilleure
sensibilité

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 ^{1,2}
ICP-AES	++	++	0.1 ²
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

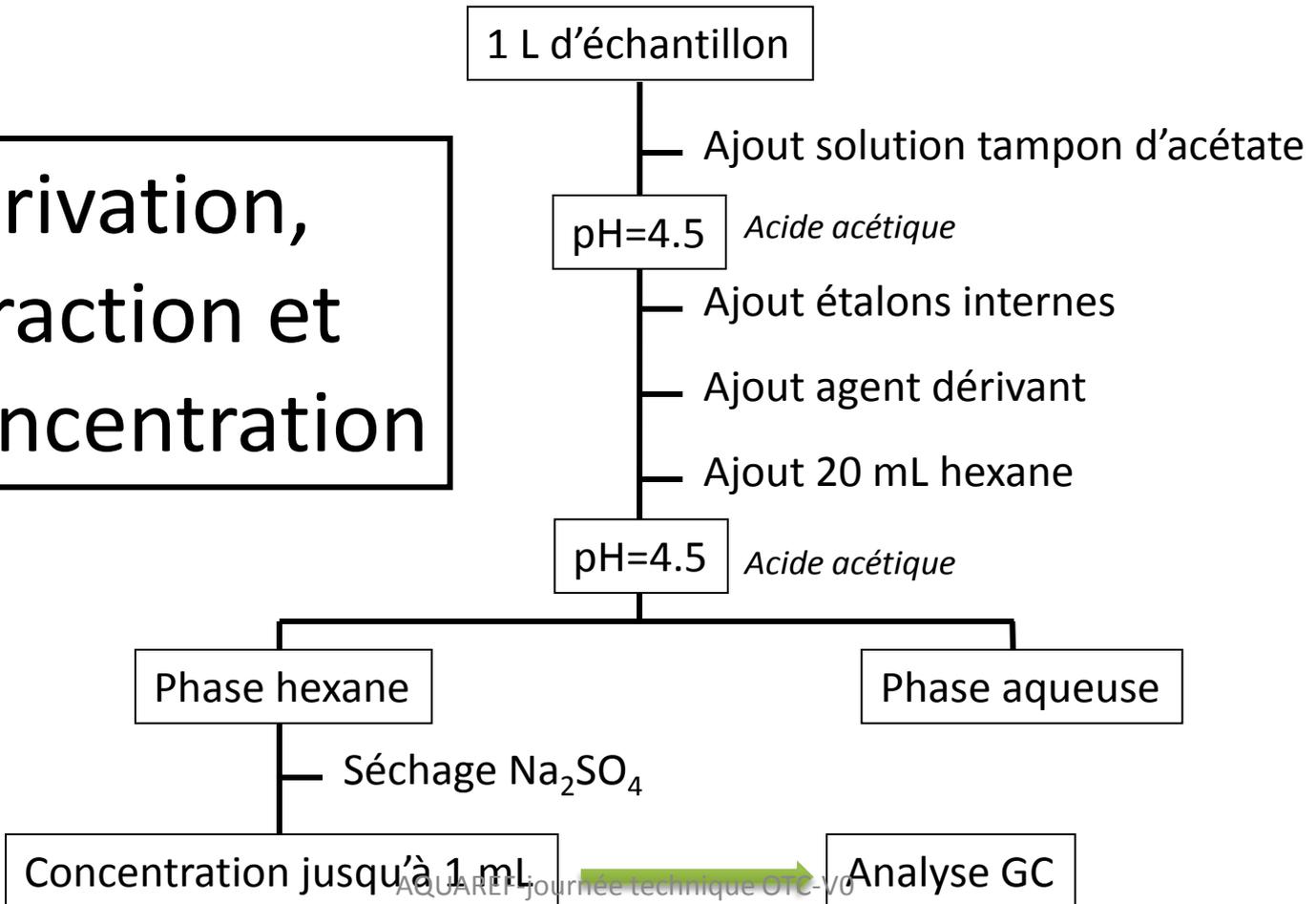
Dosage de composés organostanniques sélectionnés
Méthode par chromatographie en phase gazeuse

$R_n\text{Sn}^{(4-n)+}$	R	n	Nom	Acronyme
BuSn^{3+}	Butyl	1	Cation monobutylétain	MBT
$\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$	Butyl	2	Cation dibutylétain	DBT
Bu_3Sn^+	Butyl	3	Cation tributylétain	TBT
Bu_4Sn	Butyl	4	Tétrabutylétain	TTBT
OcSn^{3+}	Octyl	1	Cation monoocetylétain	MOT
$\text{Oc}_2\text{Sn}^{2+}$	Octyl	2	Cation dioctylétain	DOT
Ph_3Sn^+	Phényl	3	Cation triphénylétain	TPhT
Cy_3Sn^+	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 Na_2SO_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

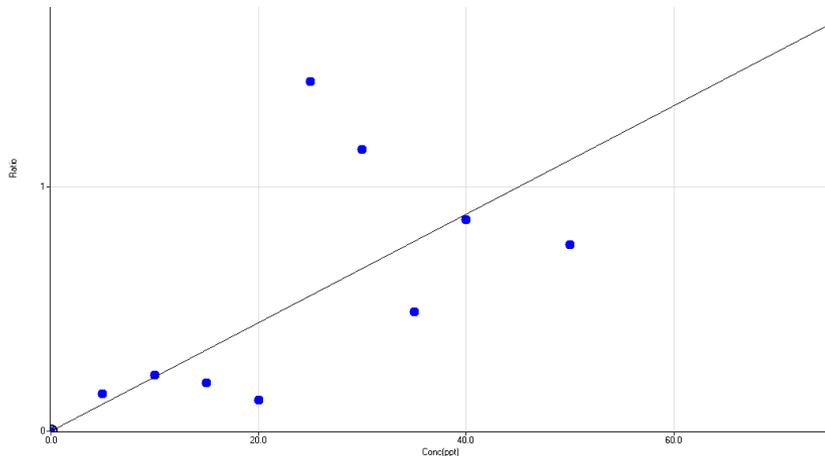
- Solution tampon d'acétate: 1 M d'acétate de sodium (titrer avec de l'acide acétique pour atteindre un pH=4.5)
- Agent dérivant: Alkylation pour obtenir des organoétains volatils

Tétraéthyle Borate de sodium (NaBEt₄)



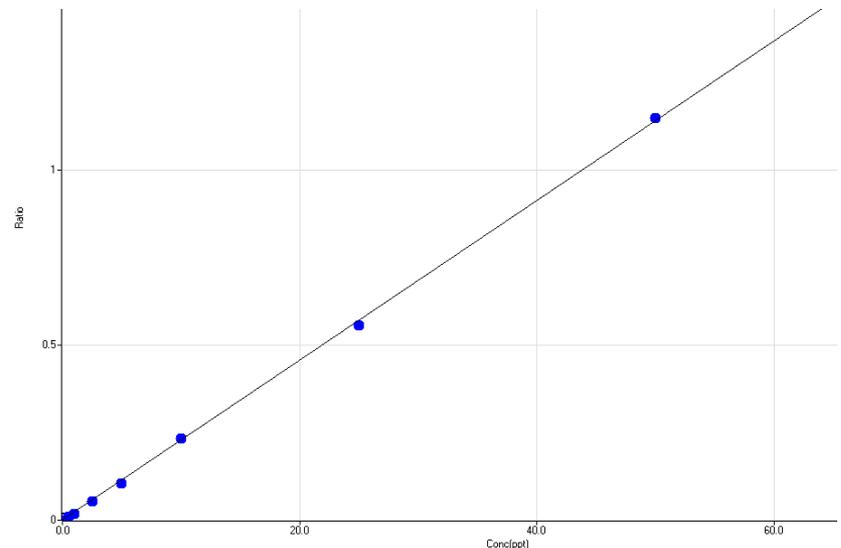
Assez réactif et à utiliser absolument à un pH précis

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

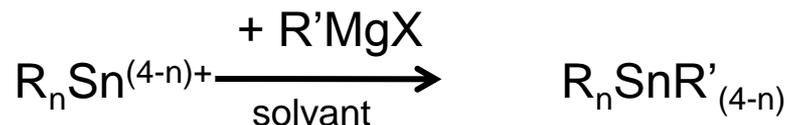
- Solution tampon d'acétate: 1 M d'acétate de sodium (titrer avec de l'acide acétique pour atteindre un pH=4,5)

- Agent dérivant: Alkylation pour obtenir des organoétains volatils

Autre agent dérivant possible:

- Tetra hydruro borate de sodium (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 (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

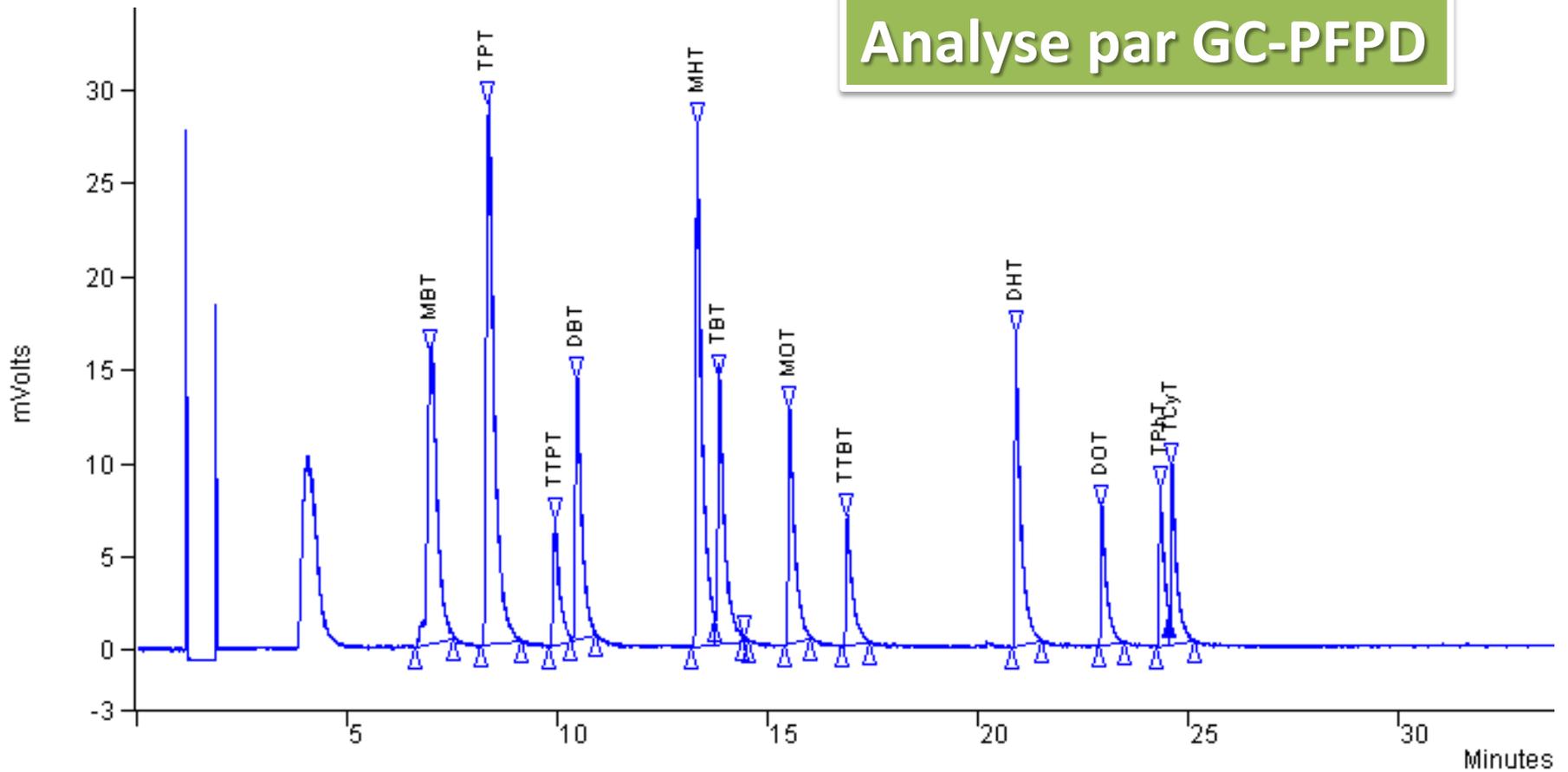
FPD: détection par photométrie de flamme (continue ou pulsée)

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

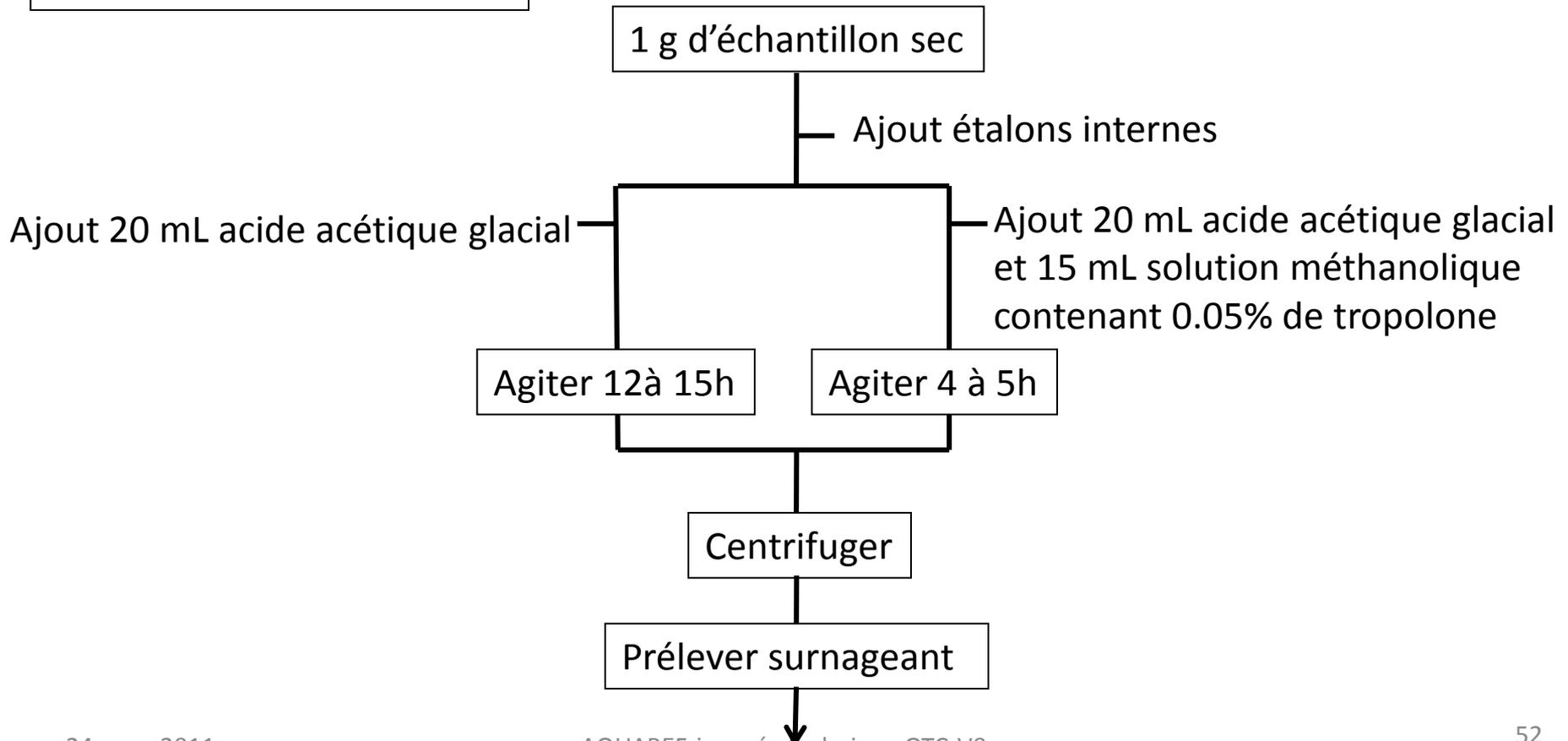
Norme XP T 90-250 (2006)

	Substance	Masse molaire g/mol 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

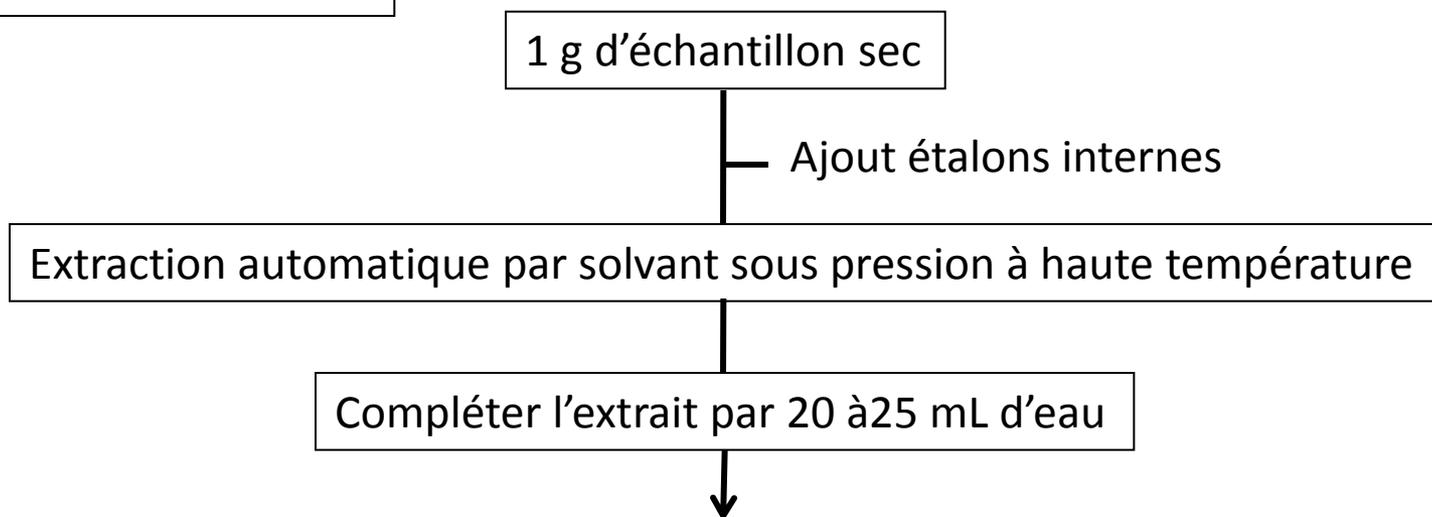
Méthode d'extraction A



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

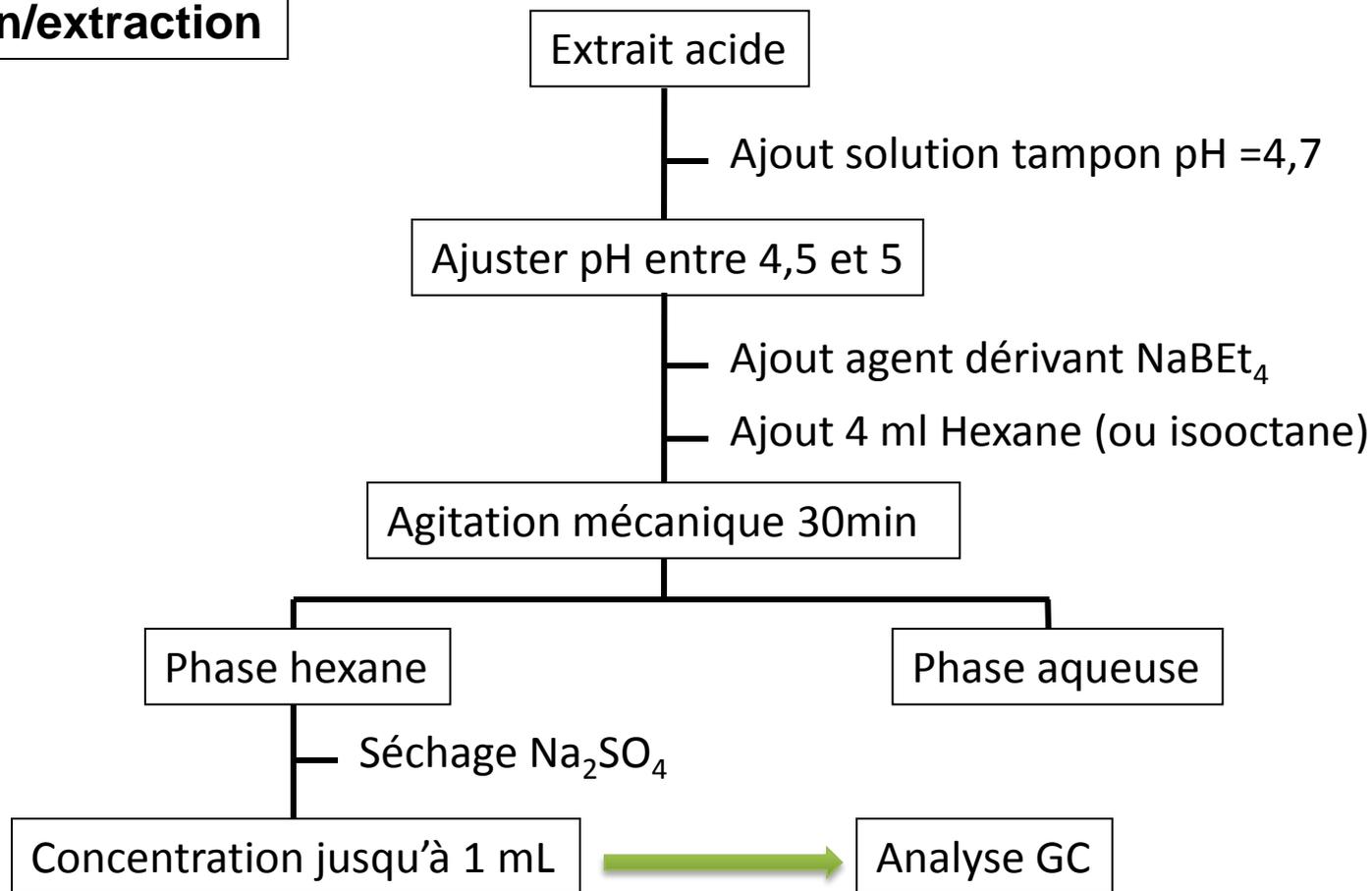
- Le tétrapropylétain (TTPT) \longrightarrow **Efficacité d'extraction.**
- Le tripropylétain (TPT) \longrightarrow **Pertes lors de l'évaporation**
- Le monoheptylétain (MHT) \longrightarrow **Achèvement de la dérivation**
- Le diheptylétain (DHT) \longrightarrow **Détection des effets de la chromatographie 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

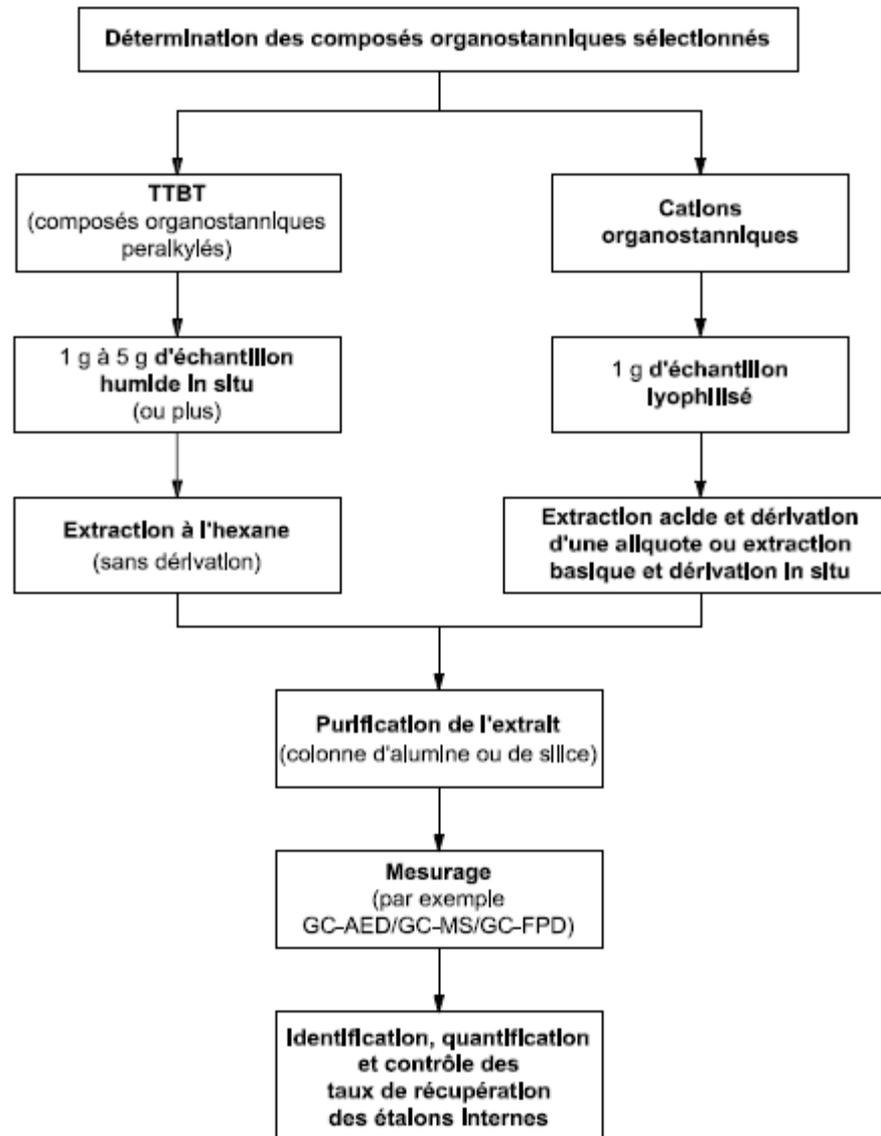
Norme NF ISO 23161 (2009)

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

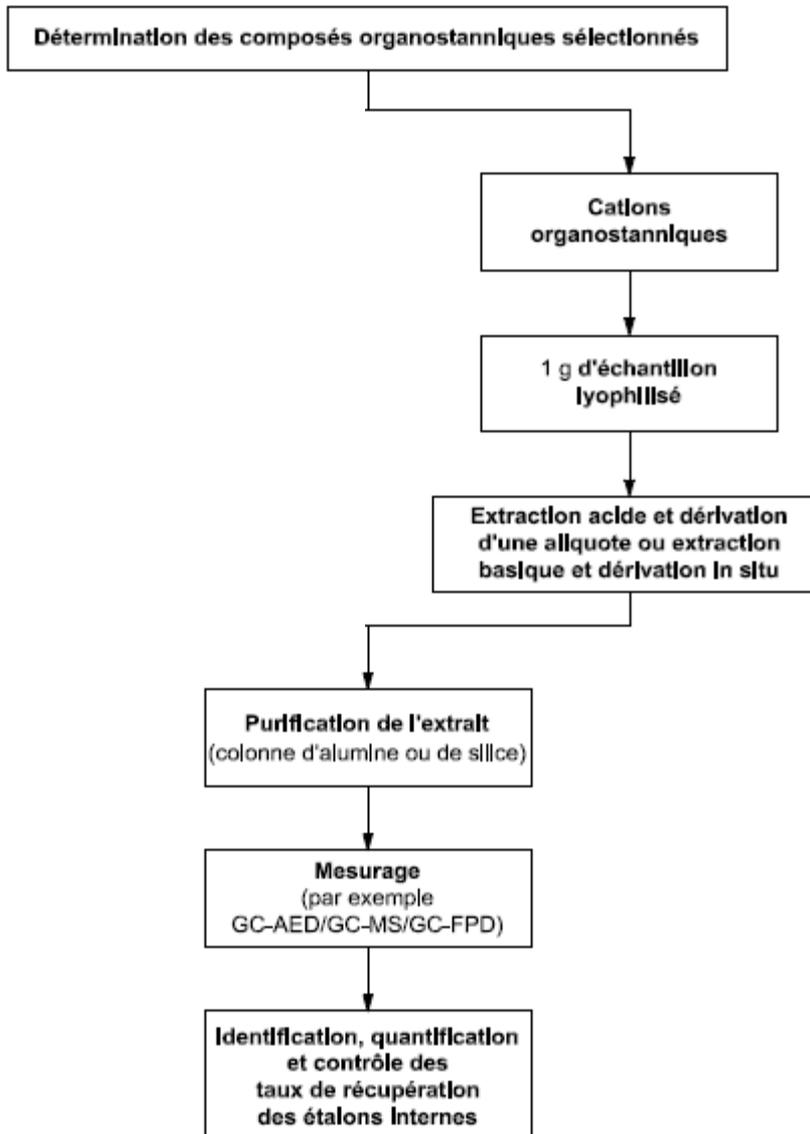
Méthode par chromatographie en phase gazeuse

$R_n\text{Sn}^{(4-n)+}$	R	<i>n</i>	Nom	Acronyme
BuSn^{3+}	Butyl	1	Cation monobutylétain	MBT
$\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$	Butyl	2	Cation dibutylétain	DBT
Bu_3Sn^+	Butyl	3	Cation tributylétain	TBT
Bu_4Sn	Butyl	4	Tétrabutylétain	TTBT
OcSn^{3+}	Octyl	1	Cation monoocetylétain	MOT
$\text{Oc}_2\text{Sn}^{2+}$	Octyl	2	Cation dioctylétain	DOT
Ph_3Sn^+	Phényl	3	Cation triphénylétain	TPhT
Cy_3Sn^+	Cyclohexyl	3	Cation tricyclohexylétain	TcyT

Norme NF ISO 23161



Norme NF ISO 23161



Détermination des composés organostanniques sélectionnés

Catons
organostanniques

1 g d'échantillon
lyophilisé

Extraction acide et
dérivation d'une
aliquote

Traitement alcalin
et dérivation in situ

**Norme
NF ISO 23161**

Détermination des composés organostanniques sélectionnés

Catons
organostanniques

1 g d'échantillon
lyophilisé

Extraction acide et
dérivation d'une
aliquote

Traitement alcalin
et dérivation in situ

**Norme
NF ISO 23161**

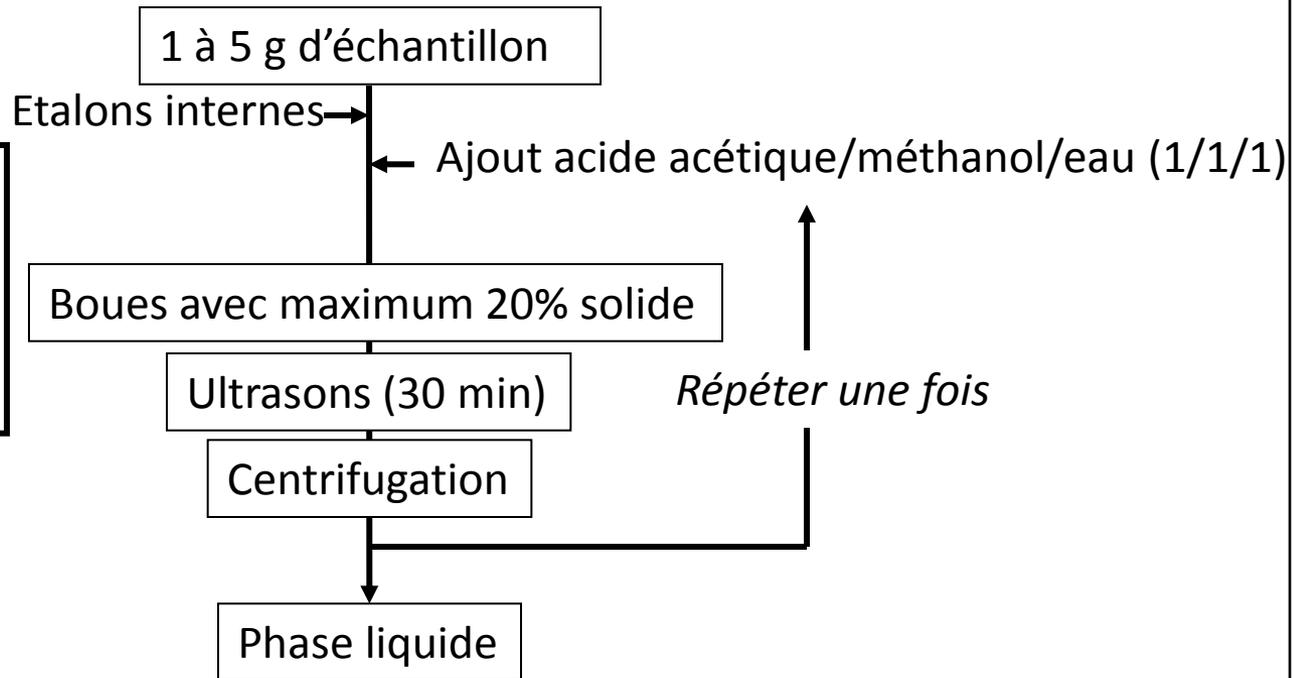
Analyse des OTC

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 Na₂SO₄

Etalon injection → Concentration: 1 mL

Détermination des composés organostanniques sélectionnés

Catons
organostanniques

1 g d'échantillon
lyophilisé

Extraction acide et
dérivation d'une
aliquote

Traitement alcalin
et dérivation in situ

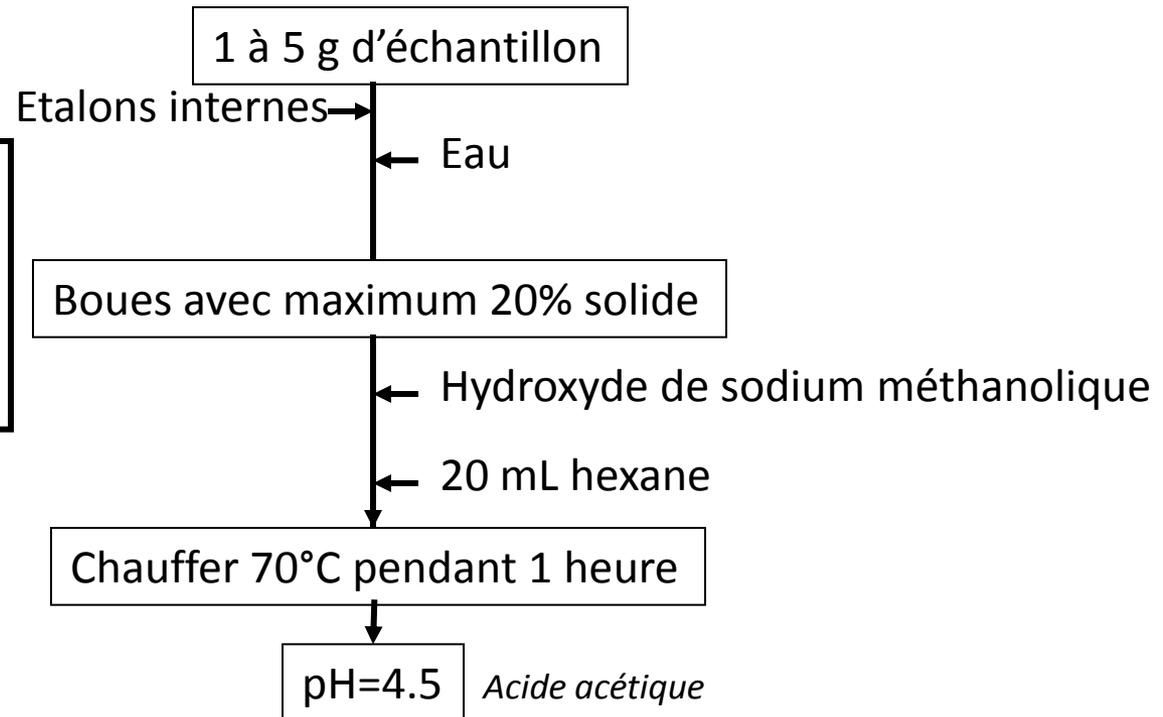
**Norme
NF ISO 23161**

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**



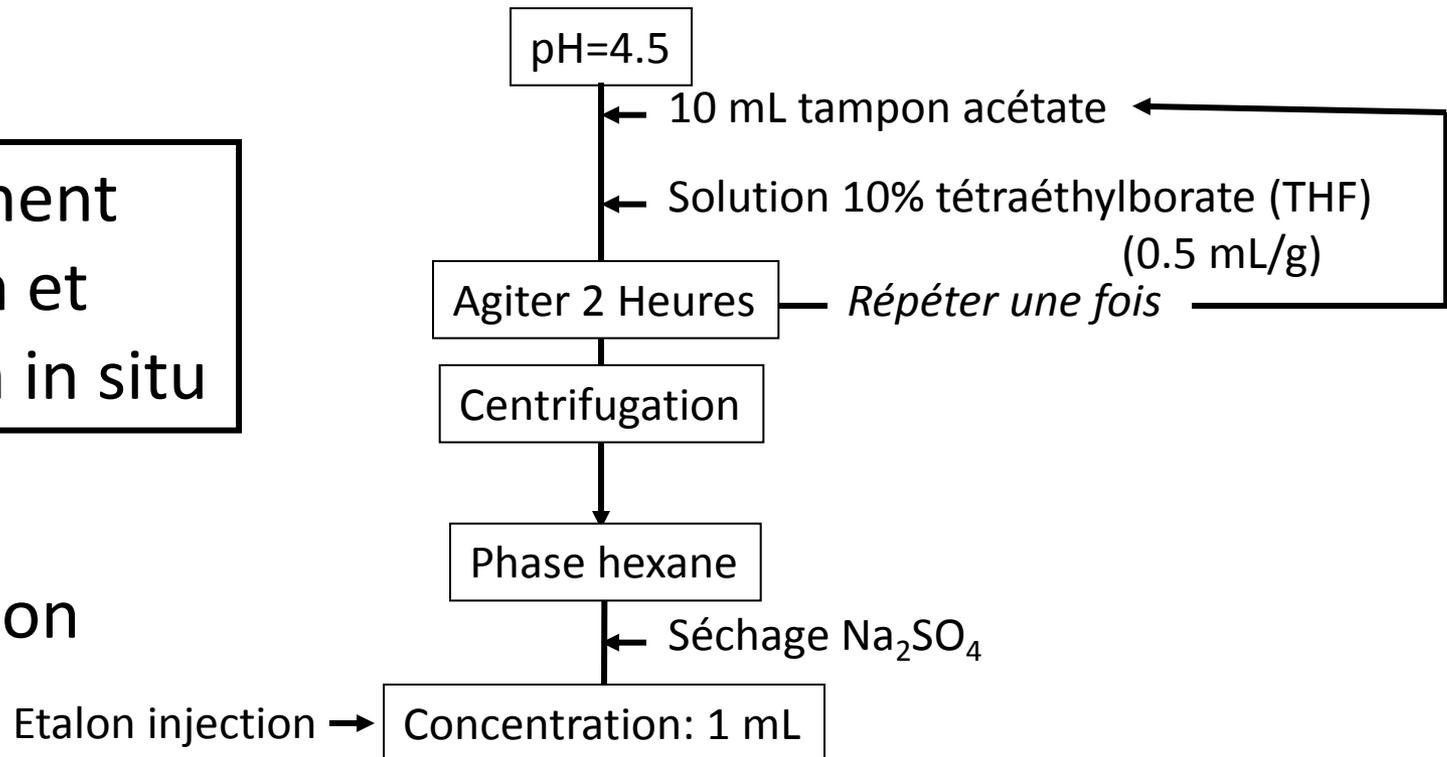
Analyse des OTC

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

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)

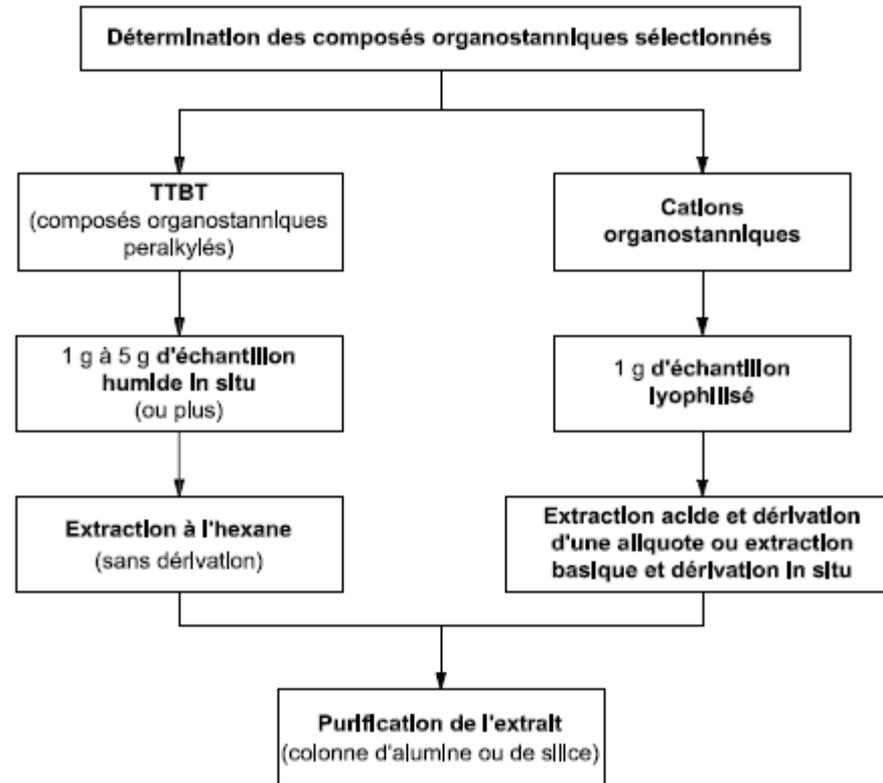
1 g à 5 g d'échantillon
humide *in situ*
(ou plus)

Extraction à l'hexane
(sans dérivation)

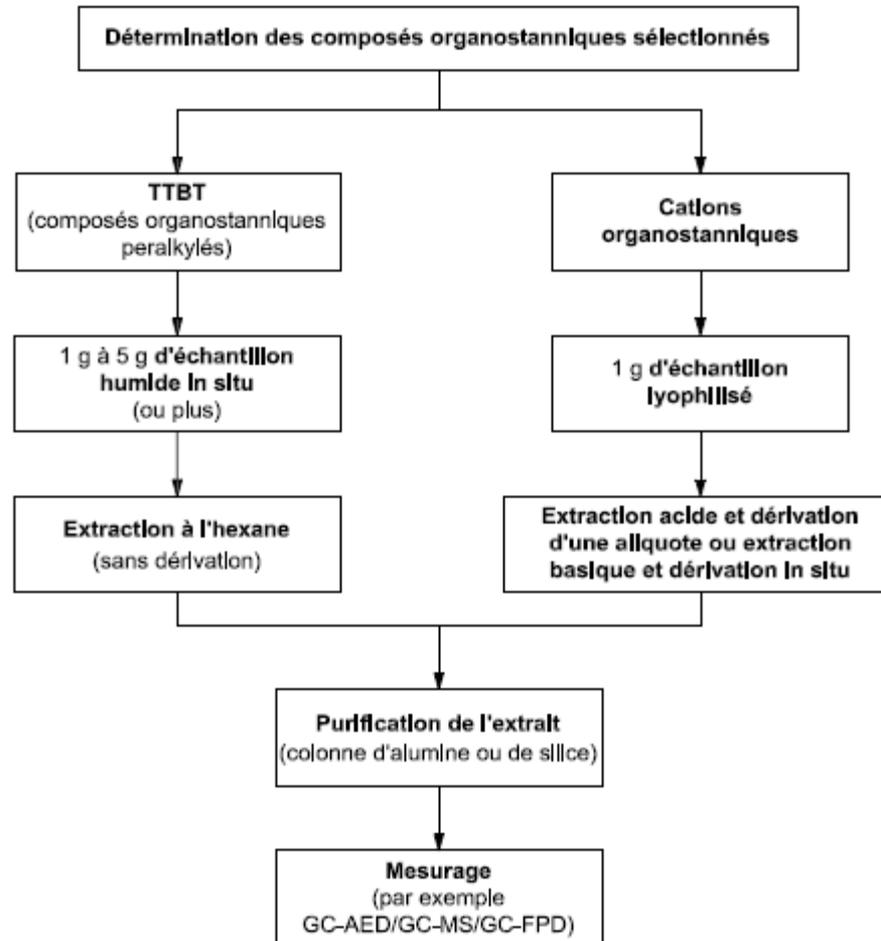
**Norme
NF ISO 23161**

**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 (Circulaire DCE 2007/23 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 (Circulaire DCE 2007/23 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 (Circulaire DCE 2007/23 du 07/05/2007)	LQ cibles (1/3 NQE)	LQ obtenues par 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

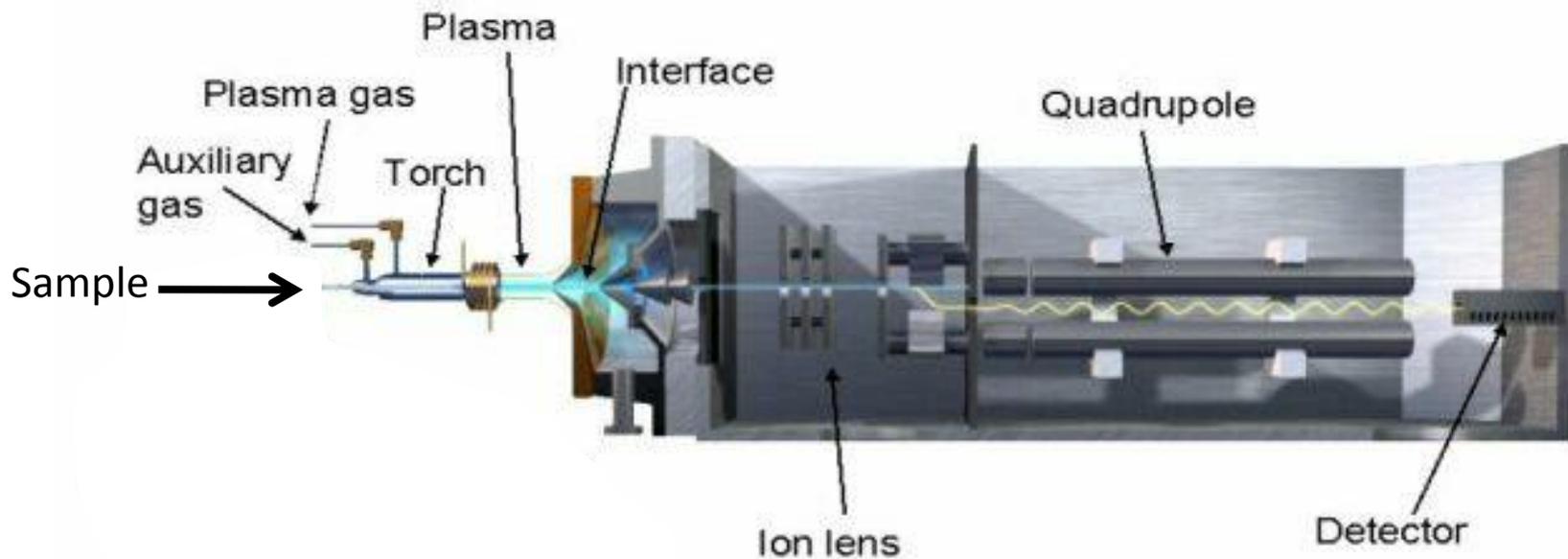
1. Contexte sur les organoétains (OTC)

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:

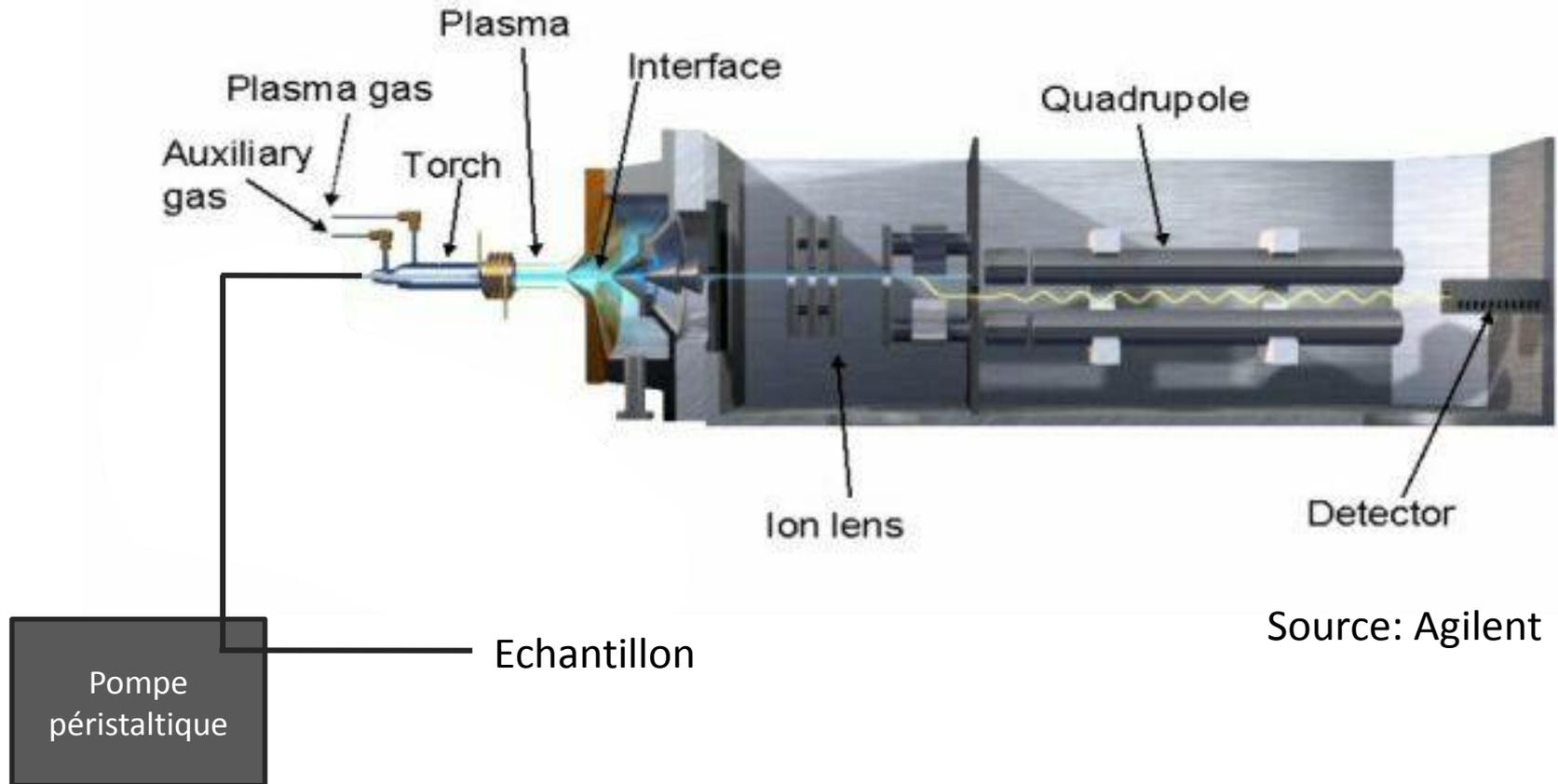
Nécessité d'opérer en salle blanche

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

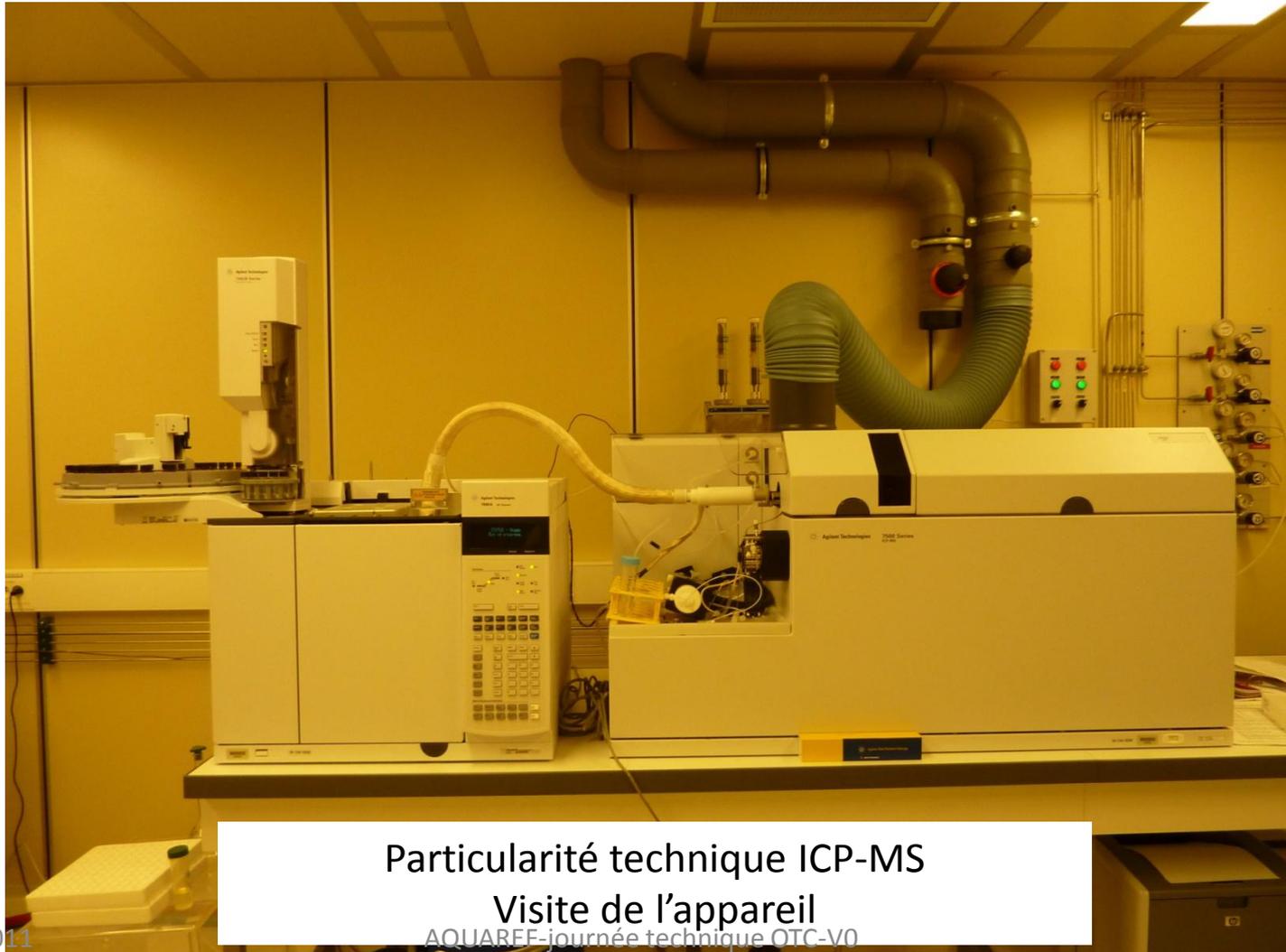
Détermination et quantification individuelle des composés

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 B					
1	2											3	4	5	6	7	8
3	4											5	6	7	8	9	10
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
6.94	9.0121											10.81	12.011	14.007	15.999	18.998	20.179
11	12											13	14	15	16	17	18
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
22.989769	24.304											26.9815386	28.08558	30.973762	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
39.0983	40.078	44.955912	47.88	50.9415	51.9961	54.938	55.847	58.933	58.71	63.546	65.38	69.723	72.59	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	88.90584	91.224	92.90638	95.94	98.906	101.07	102.905	106.42	107.8682	112.411	114.818	118.710	121.757	127.603	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
132.90545	137.327	138.90487	178.49	180.948	183.85	186.207	190.23	192.225	195.084	196.96657	200.5964	204.37026	207.2	208.9804	(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)	(226.0254)	(227)	(261)	(262)	(263)	(262)	(265)	(266)	(272)								
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				
140.1276	140.90768	144.242	(145)	150.41	151.964	157.254	158.925	162.500	164.93032	167.259	168.934	173.045	174.967				
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	(231.036)	238.02891	(237.048)	(244.064)	(247.065)	(251.077)	(254.089)	(257.103)	(261.105)	(265.108)	(269.103)	(273.107)	(277.103)				

Analyse des OTC par GC- ICP-MS

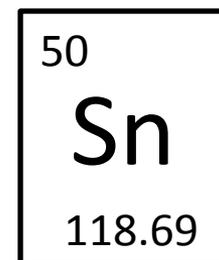
Eléments dosés par ICP-MS

										VIII B				
										He				
										4.0026				
										IIB IVB VB VIB VIIB				
										B C N O F Ne				
										10.81 12.01 14.00 15.99 18.99 20.17				
										13 14 15 16 17 18				
										Al Si P S Cl Ar				
										26.98 28.08 30.97 32.06 35.45 39.94				
										IIIA IVA VA VIA VIIA VIIIA IB III B				
										K Ca Sc Ti V Cr Mn Fe Co Ni Cu Zn Ga Ge As Se Br Kr				
										39.09 40.08 44.95 47.88 50.94 51.99 54.93 55.94 58.93 58.71 63.54 65.38 69.72 72.59 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 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85				
										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 89 104 105 106 107 108 109 110 111				
										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				
										90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100 101 102 103				
										Actinide Series				
										Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No Lr				
										232.04 (231) 238.03 (237) (238) (243) (244) (247) (247) (251) (252) (257) (258) (259) (260)				

Analyse des OTC par GC- ICP-MS

Ratio isotopique de l'étain

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

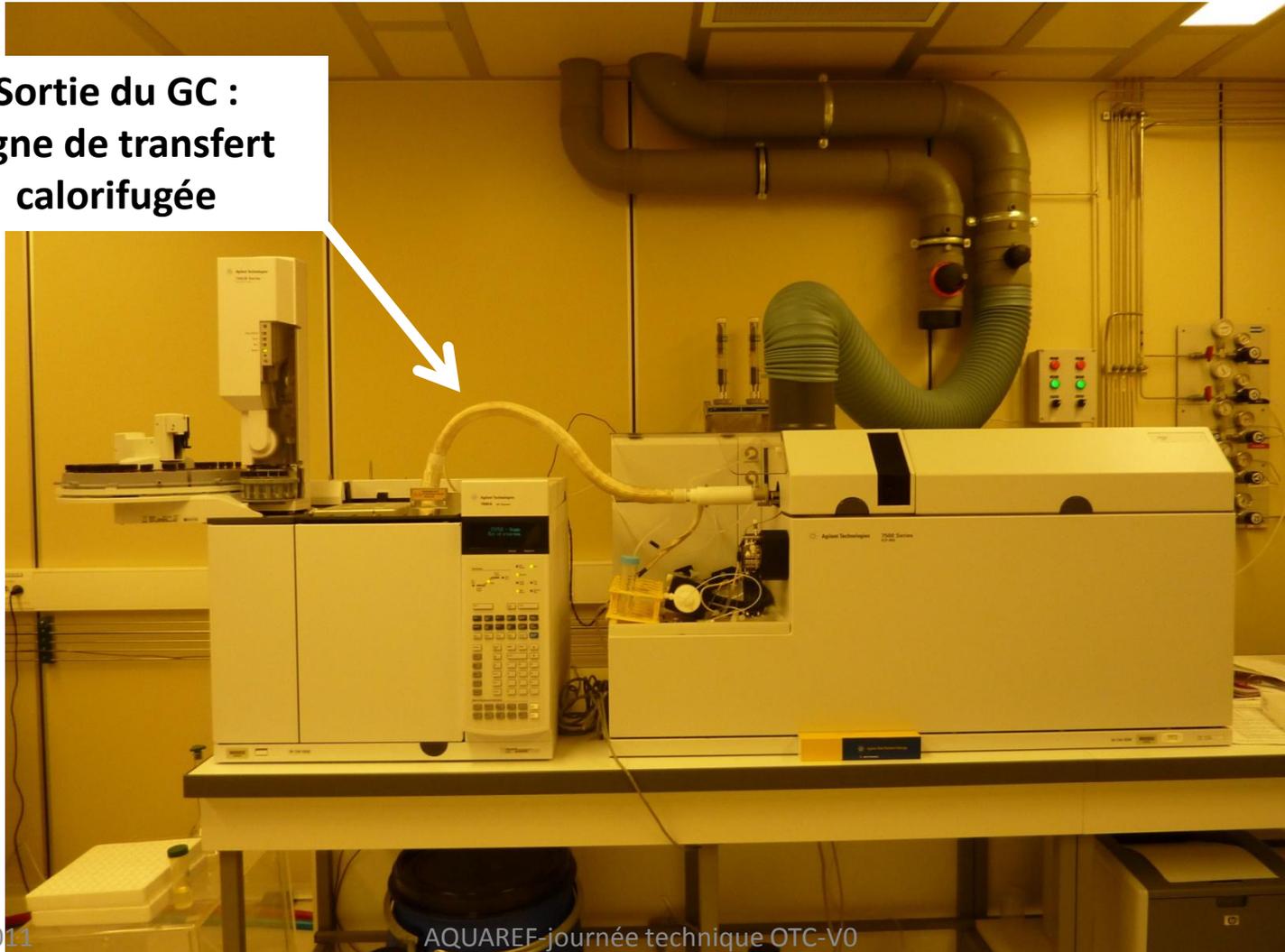
Paramètres d' extraction

Identique
Norme
NF EN ISO 17353

Programme séparation chromatographique:
Quelques modifications possibles/nécessaires

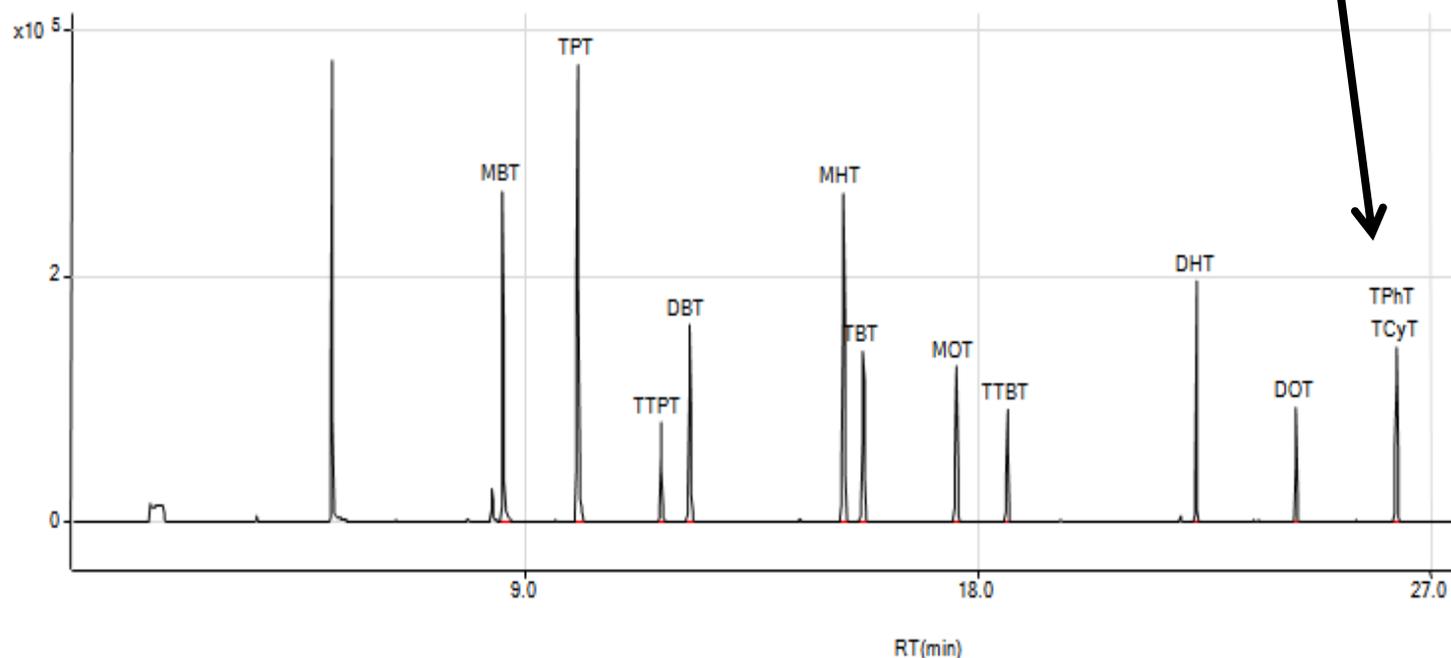
GC- ICP-MS

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



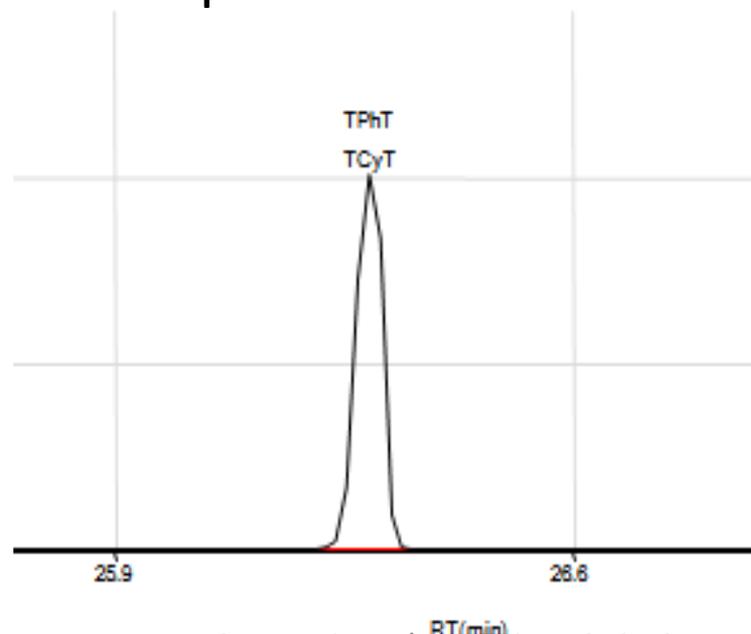
Analyse par GC-ICPMS

- Superposition des pics du TPhT et du TCyT



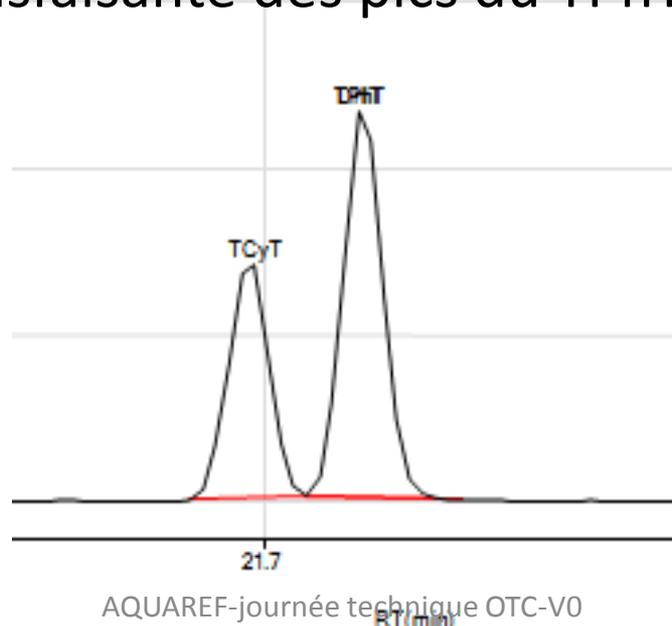
Analyse des OTC par GC- ICP-MS

- 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



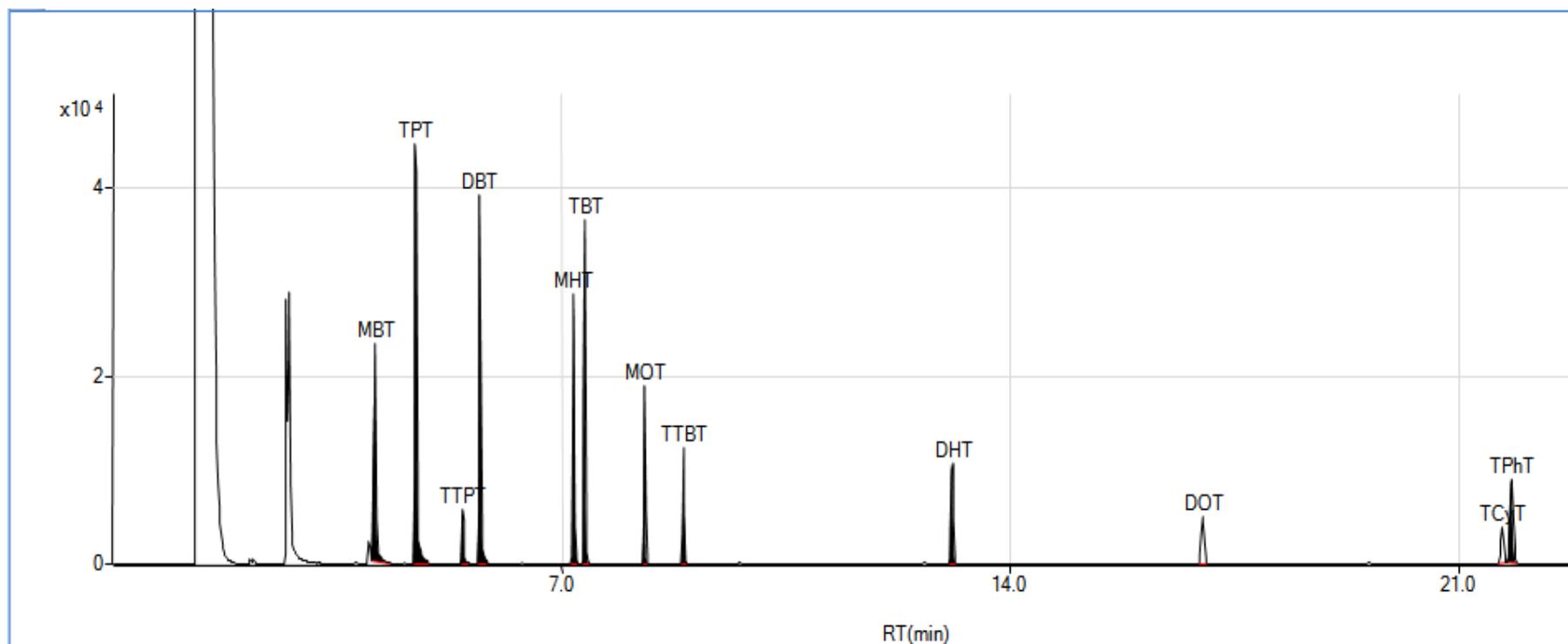
Analyse des OTC par GC- ICP-MS

- 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

	Conditions initiales du GC (détection PFPD)	Nouvelles conditions du GC (détection ICP-MS)
Gaz vecteur	Hélium	Hélium
Débit du gaz vecteur	2mL/min	2mL/min
Température de l'injecteur	300 C	300 C
Injection	Splitless	Splitless
Volume injecté	2µL	2µL
Programmation du four	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)
Température de la ligne de transfert (GC vers ICP-MS)	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))

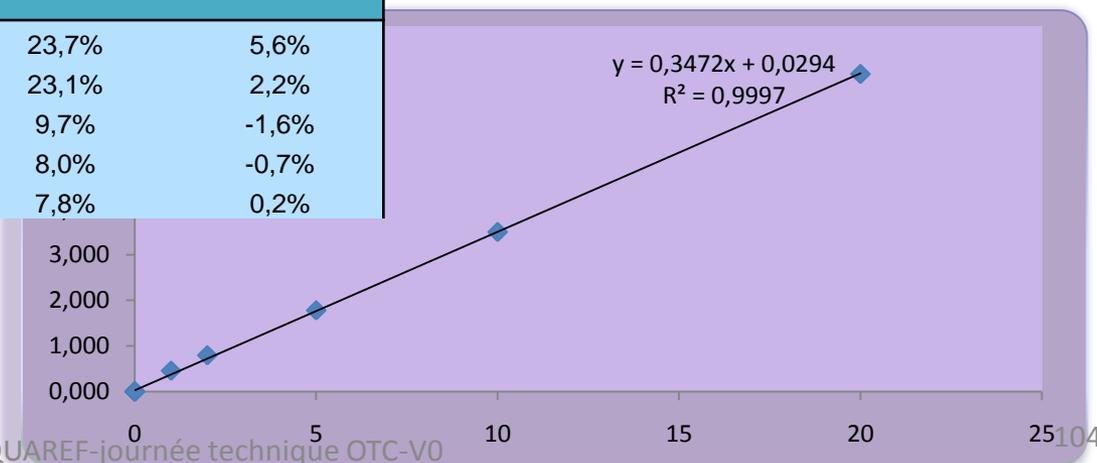
Analyse des OTC par GC- ICP-MS

Exemple: DBT

Etalonnage linéaire

Concentration nominale	niv1 1	niv2 2	niv3 5	niv4 10	niv5 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 _{obs}	BIAIS _{obs}
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	Variance des séries
	r1	r2	z_i	S_i^2
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

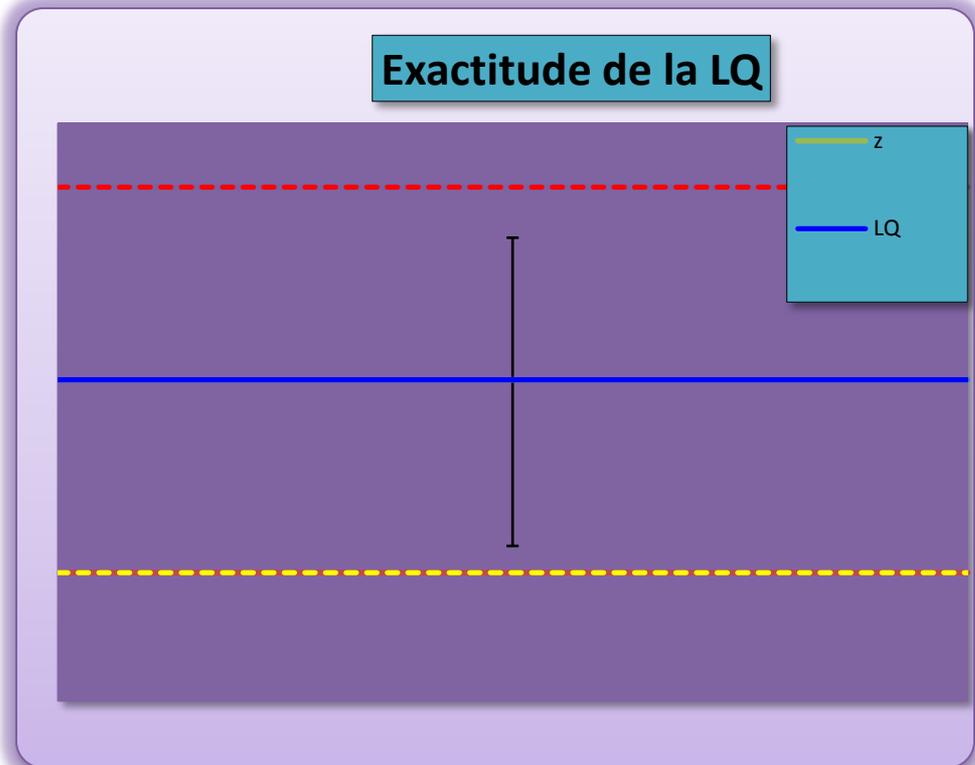
Analyse des OTC par GC- ICP-MS

Validation LQ

Vérification de la LQ pré-supposée selon
NFT 90-210 v.05/2009 (5.2)

Unité: ng/L

LQ pré-supposée	Paramètres d'exactitude de la LQ pré-supposée
0,500	0,500
LD = LQ/3	0,167
Nombre de série : n	5
Nombre de répétitions par série : r	2
Variance de répétabilité : $s_{répét}^2$	0,0001
Variance des moyennes : $s(z_i)^2$	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 _{FI} en %	24,9%
Ecart Maximale Acceptable EMA en %	60
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



Conclusions

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

vérifiée

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

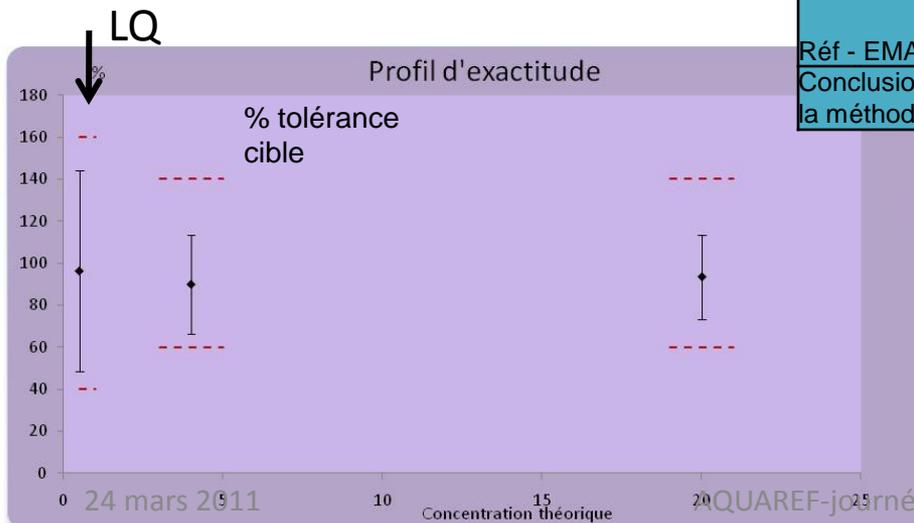
vérifiée

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
Etalonnage			
<i>Test statistique d'adéquation à la fonction d'étalonnage</i>			
Fonction			linéaire
Test de Fisher avec un risque d'erreur de 1% Vobservée < critère	0,70	4,10	vérifié
Limite de quantification présumée		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
Exactitude			acceptable
Exactitude au niveau 1			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
Exactitude au niveau 2			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
Exactitude au niveau 3			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 (cations)	LQ (ng/L)		Domaines d'application (ng/L)
	Objectif	Validées	Validé
Tributylétain	0,05	0,1 (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 (cation)	LQ cibles (1/3 NQE) (circulaire 07 Mai 2007)	LQ obtenues par GC-PFPD	LQ obtenues par GC-ICPMS
Tributylétain	0,06 ng/L	6 ng/L	0.1 ng/L
Dibutylétain	57 ng/L ¹	6 ng/L	0.5 ng/L
Triphénylétain	3,3 ng/L ²	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

¹ Dichlorure de Dibutylétain

² Chlorure de Triphénylétain

Analyse des OTC par GC- ICP-MS

Fiche Aquaref MA-33

(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 B								
He												III B		IV B	V B	VII B	VIII B	He		
3		4												5	6	7	8	9	10	
Li		Be												B	C	N	O	F	Ne	
6.94		9.0121												10.81	12.011	14.007	15.999	18.998	20.179	
11		12												13	14	15	16	17	18	
Na		Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
22.990		24.305												26.982	28.086	30.974	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		44.956	47.88	50.942	51.996	54.938	55.847	58.933	58.71	63.546	65.38	69.723	72.59	74.922	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	
85.468		87.62		88.906	91.224	92.906	95.94	98.906	101.07	102.905	106.42	107.868	112.411	114.818	118.710	121.757	127.603	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	
132.905		137.33		138.905	178.49	180.948	183.85	186.207	190.23	192.225	195.084	196.967	200.59	204.37	207.2	208.98	(209)	(210)	(222)	
87		88		89	(94)	(104)	(108)	(112)	(116)	(118)	(119)									
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	158.93	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)	(247)	(251)	(254)	(257)	(261)	(265)	(269)	(273)	(277)							

Autres applications GC- ICP-MS

Eléments dosés par ICP-MS

										Eléments dosés par ICP-MS																																																																																																																																																																																									
IA												VIII B						He																																																																																																																																																																																	
H												B		C		N		O		F		Ne																																																																																																																																																																													
3		4												5		6		7		8		9		10																																																																																																																																																																											
Li		Be												Al		Si		P		S		Cl		Ar																																																																																																																																																																											
6.94		9.0121												26.981		28.086		30.973		32.06		35.453		39.948																																																																																																																																																																											
11		12												13		14		15		16		17		18																																																																																																																																																																											
Na		Mg												Al		Si		P		S		Cl		Ar																																																																																																																																																																											
22.990		24.305												26.981		28.086		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		44.956		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		88.906		91.22		92.906		95.94		98.906		101.07		102.90		106.4		107.86		112.41		114.82		118.66		121.75		127.60		126.90		131.30																																																																																																																																																																	
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																																																																																																																																																																	
132.90		137.33		138.90		178.46		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)																																																																																																																																																																			
Fr		Ra		Ac		Unq		Unp		Unh		Uns		Uno		Une		Unn																																																																																																																																																																																	
(223)		(226.0)		(227)		(261)		(262)		(263)		(262)		(265)		(266)		(272)																																																																																																																																																																																	
Lanthanide Series																																																																																																																																																																																																			
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													
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														261.10														267.10														269.10																											

↑
Organo-mercuriel

Autres applications GC- ICP-MS



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Spectrochimica Acta Part B 59 (2004) 59–66

SPECTROCHIMICA
ACTA
PART B

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-Sánchez¹, 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 (NaBPr₄) 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 (NaBEt₄). Detection limits down to a few picogram per liter for both mercury and methylmercury were obtained using NaBPr₄. 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

Eléments dosés par ICP-MS

IA												VIII B							
1	2											3	4	5	6	7	8	9	10
He											Li	Be	B	C	N	O	F	Ne	
4.0026											6.94	9.0121	10.81	12.01	14.007	15.999	18.998	20.179	
3	4											11	12						
Li	Be											Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
6.94	9.0121											22.98976928	24.3046898	26.9815385	28.0855836	30.973761998	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		
39.0983	40.078	44.955912	47.88	50.9415	51.9961	54.938	55.847	58.933	58.71	63.546	65.38	69.723	72.59	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	88.90584	91.224	92.90638	95.94	98.9062	101.07	102.9055	106.42	107.8682	112.411	114.818	118.710	121.757	127.603	126.90547	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		
132.90545196	137.327	138.90473	178.49	180.94788	183.85	186.207	190.23	192.225	195.084	196.966569	200.59	204.377	207.2	208.980389	(209)	(210)	(222)		
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110										
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun										
(223)	(226.0254)	(227)	(261)	(262)	(263)	(262)	(265)	(266)	(272)										



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	140.90768	144.242	(145)	150.41	151.964	157.25	158.92534	162.50	164.930329	167.259	168.93032	173.045	174.967
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	231.036889	238.02891	237.048173	244.06422	243.061389	247.0713	247.0713	(250)	(251)	(257)	(258)	(259)	(260)

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.¹

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.² Other columns tested show significant loss of the 209 congener.³ 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

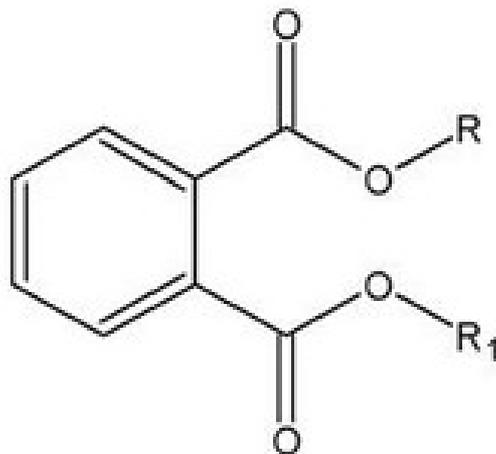
Support « Analyse des phtalates

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...

Structure générale des phtalates



Généralités

Exemples de phtalates

Nom	Formule	Abréviation	Masse molaire 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

Nom

Exemples d'utilisation

Phtalate de diméthyle

Déodorants

Phtalate de diéthyle

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

Phtalate de dibutyle

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

Phtalate de benzylbutyle

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

Phtalate de di-2-éthyl hexyle

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

Phtalate de di-cyclohexyle

Laboratoires de recherche

Phtalate de di-n-octyle

Produits flexibles à base de matière plastique

Phtalate de di-isononyle

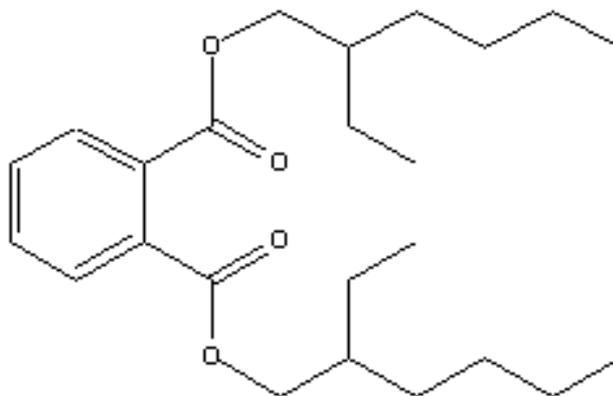
Jouets pour enfants, revêtements à plancher, gants, emballages alimentaires

Phtalate de di-isodécyle

Applications médicales, poches pour produits sanguins, tubulures

Généralités

DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE (DEHP)



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

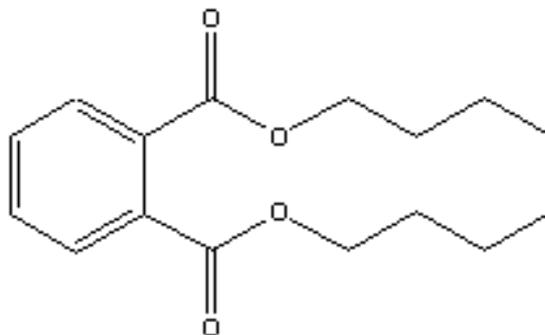
INERIS - Données technico-économiques sur les substances chimiques en France
DI(2-ETHYLHEXYL)PHTALATE



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 g/mol	N° CAS ^a
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

^a CAS: Chemical Abstracts System.

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

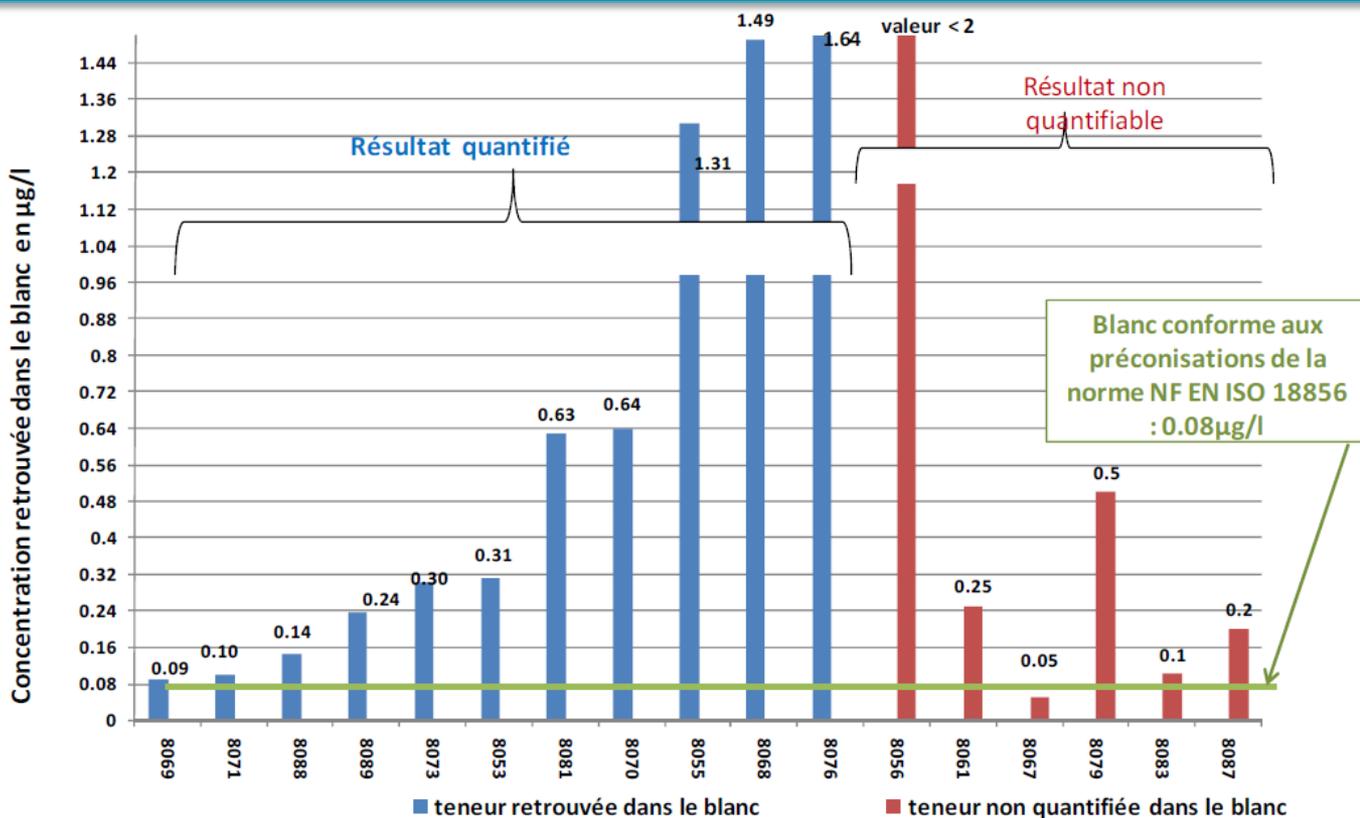
Dosage de certains phtalates par chromatographie phase gazeuse/spectrométrie de masse après extraction sur phase solide (SPE)

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

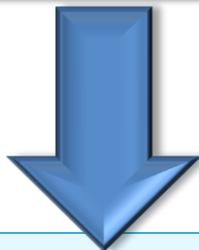


Valeur de blanc observée dans la matrice « blanc » par l'ensemble des participants sur le DEHP

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

**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**

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	74
	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	10
<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	/	/

1. Prélèvement**2. Conservation d'échantillon****3. Préparation d'échantillon****4. Analyse chromatographique**

1. Prélèvement



1. Prélèvement

Matériel de prélèvement

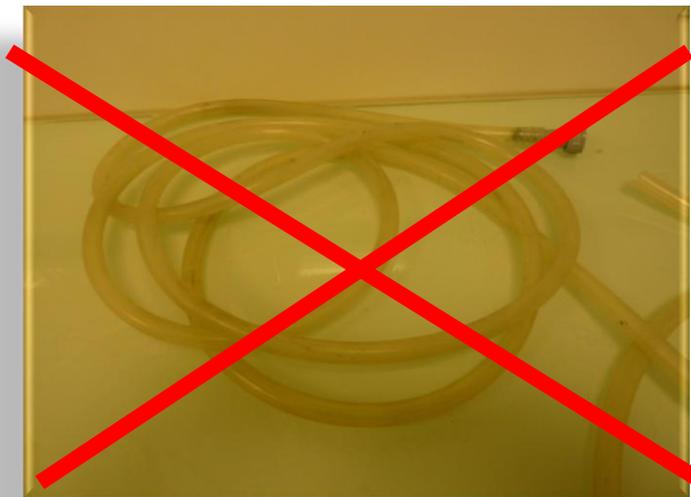
- **Bannir les systèmes de prélèvement en matière plastique** (*type polychlorure de vinyle PVC et polyéthylène téréphtalate PET*) reconnus comme pouvant relarguer des phtalates



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)

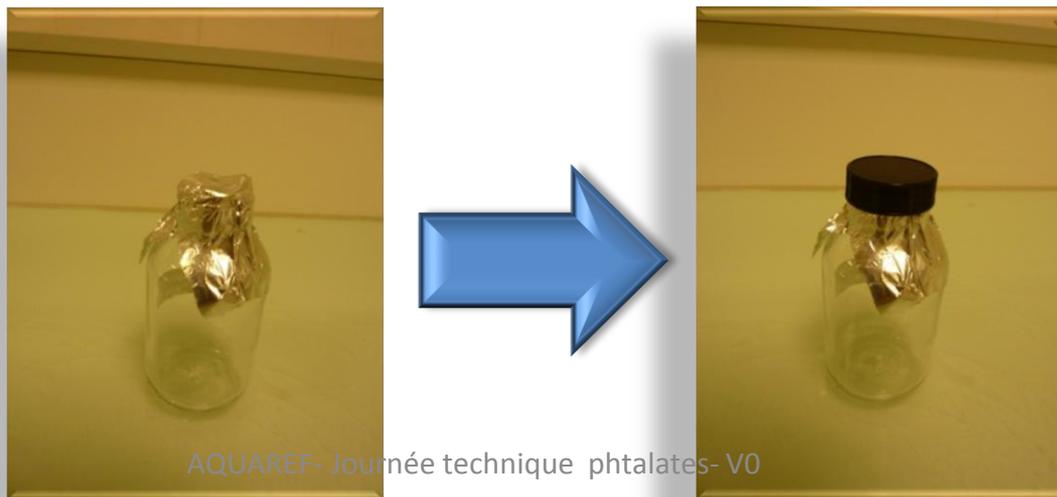


1. Prélèvement

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

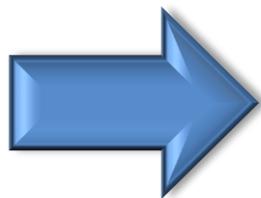
Afin de minimiser les sources de contamination

- 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

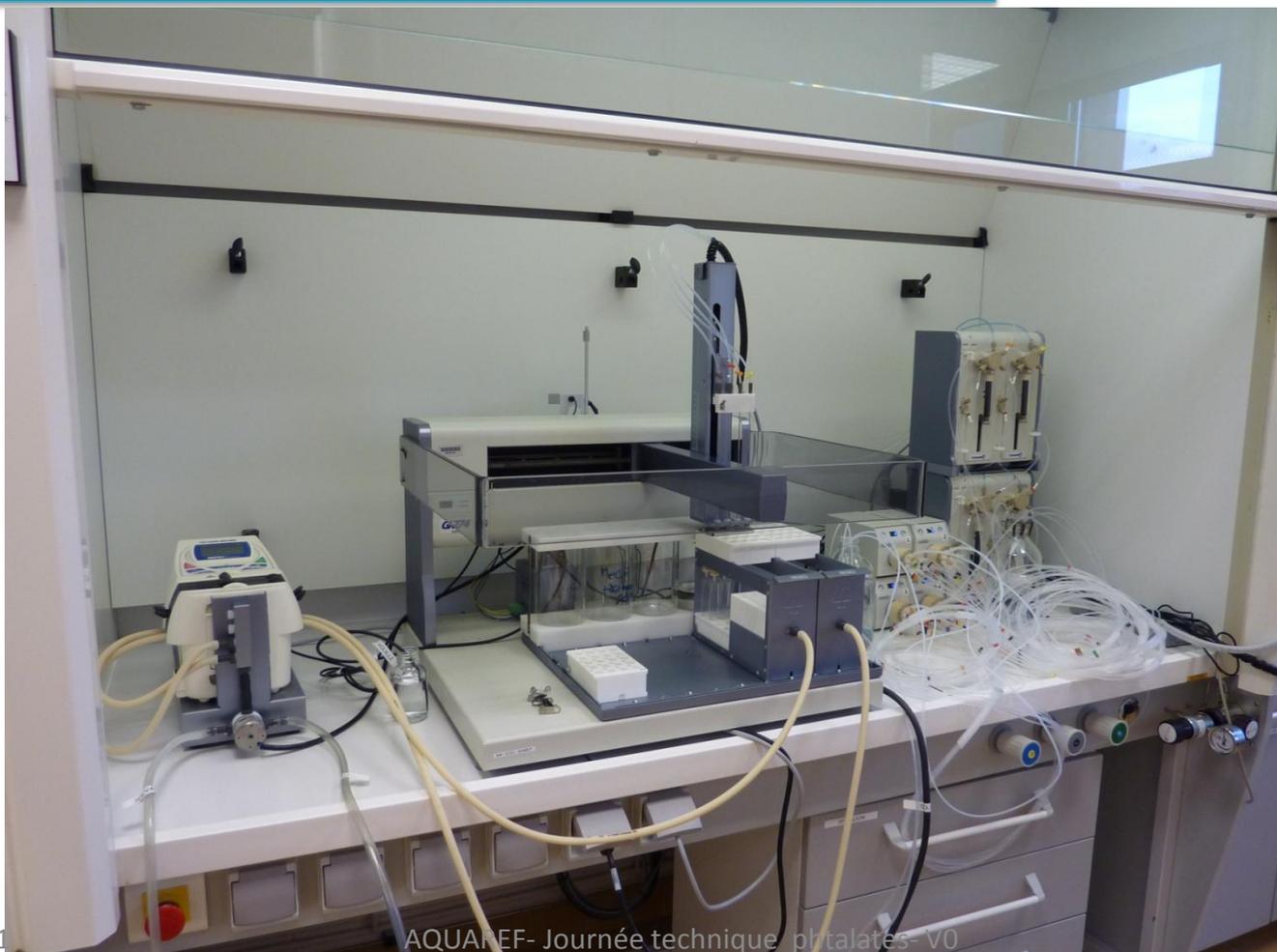


2. Conservation d'échantillon

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

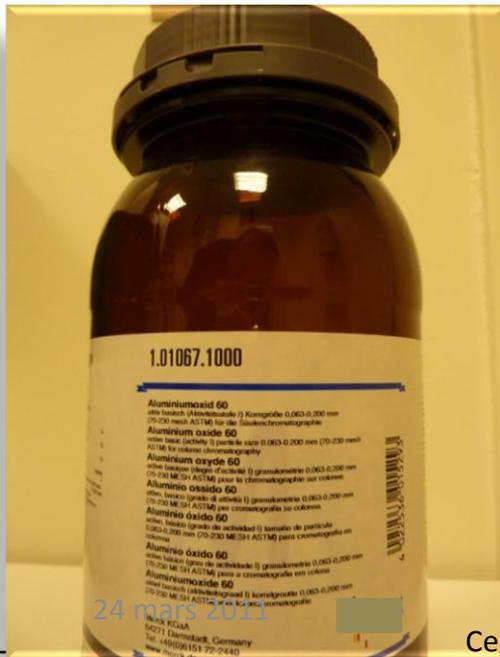
- Stocker la petite verrerie dans des conteneurs en acier inoxydable préalablement rincé avec du solvant (Norme NF EN ISO 18856)
- Les composants peuvent être aussi stockés dans des dessiccateurs remplis d'oxyde d'aluminium basique. L'alumine va piéger les phtalates présents dans l'air et éviter une 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** (Al_2O_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

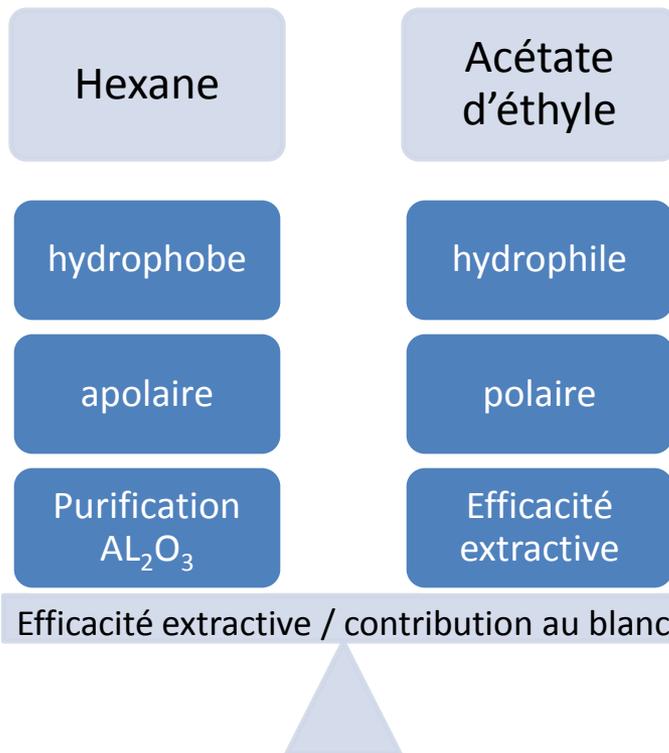
Polarité

Efficacité d'extraction
des phtalates

Efficacité de
suppression des
phtalates par Al_2O_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

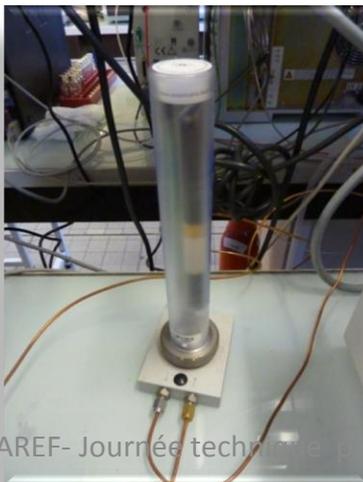
4. Analyse chromatographique



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

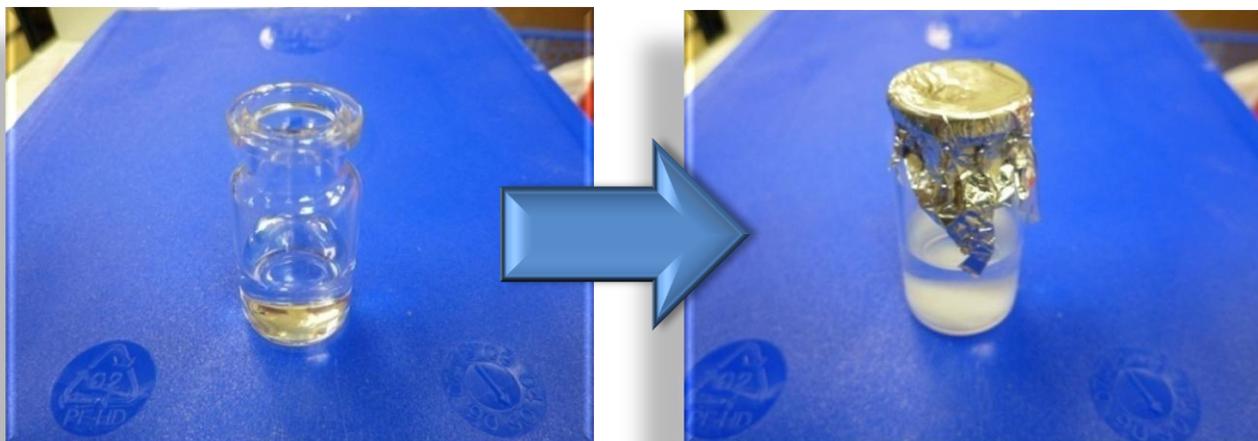


4. Analyse chromatographique

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

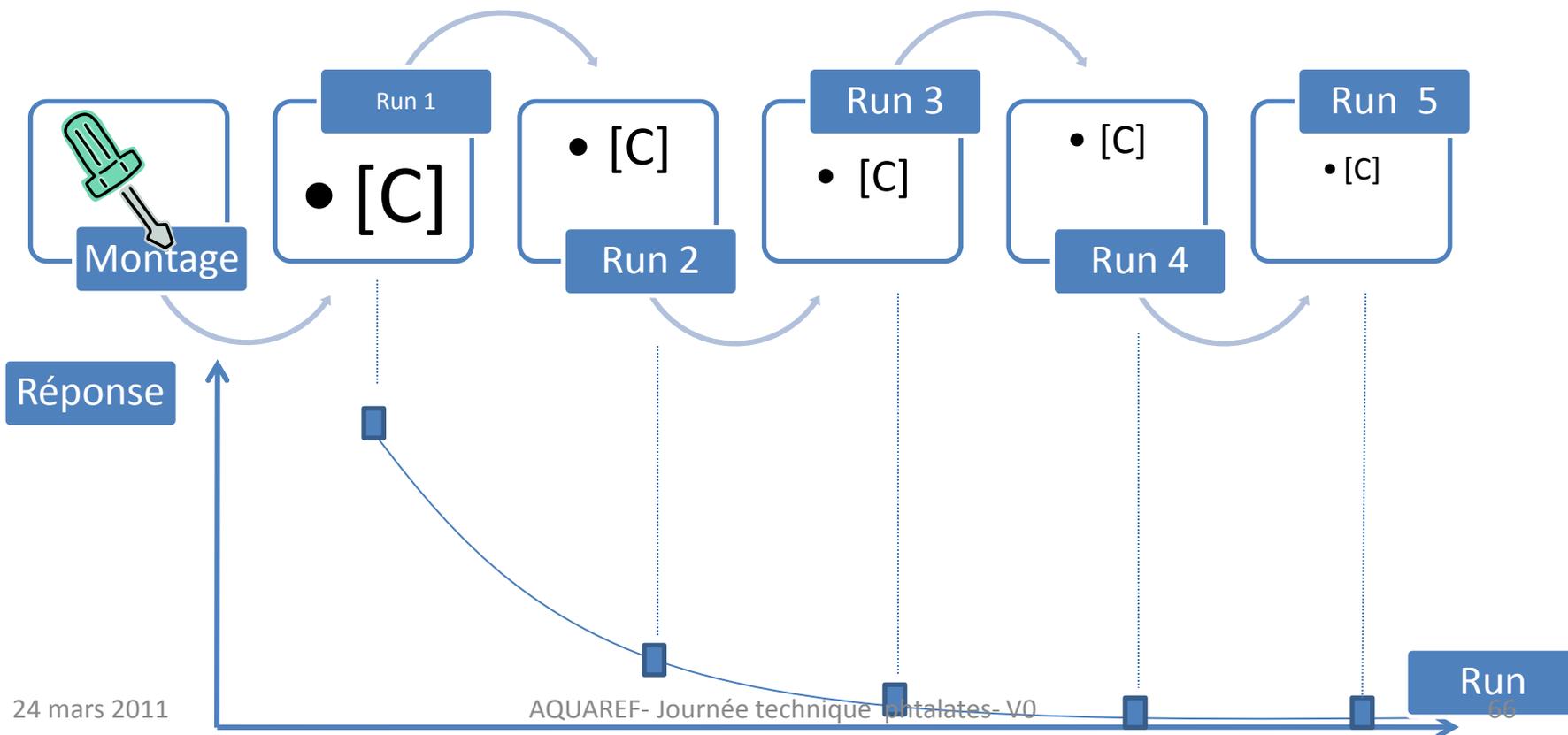
4. Analyse chromatographique

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  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