SPÉCIFICATION TECHNIQUE

TECHNISCHE SPEZIFIKATION

TECHNICAL SPECIFICATION

CEN/TS 16692

Avril 2015

ICS 13.060.50

Version Française

Qualité de l'eau - Dosage du tributylétain (TBT) dans la totalité des échantillons d'eau - Méthode par extraction sur phase solide (SPE) avec disques SPE et chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse triple quadrupôle

Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Tributylzinn (TBT) in Gesamtwasserproben - Verfahren mittels Festphasenextraktion (SPE) mit SPE-Disks und Gaschromatographie mit Triple-Quadrupole Massenspektrometrie

Water quality - Determination of tributyltin (TBT) in whole water samples - Method using solid phase extraction (SPE) with SPE disks and gas chromatography with triple quadrupole mass spectrometry

La présente Spécification technique (CEN/TS) a été adoptée par le CEN le 1 avril 2014 pour application provisoire.

La période de validité de cette CEN/TS est limitée initialement à trois ans. Après deux ans, les membres du CEN seront invités à soumettre leurs commentaires, en particulier sur l'éventualité de la conversion de la CEN/TS en Norme européenne.

Il est demandé aux membres du CEN d'annoncer l'existence de cette CEN/TS de la même façon que pour une EN et de rendre cette CEN/TS rapidement disponible. Il est admis de maintenir (en parallèle avec la CEN/TS) des normes nationales en contradiction avec la CEN/TS en application jusqu'à la décision finale de conversion possible de la CEN/TS en EN.

Les membres du CEN sont les organismes nationaux de normalisation des pays suivants: Allemagne, Ancienne République yougoslave de Macédoine, Autriche, Belgique, Bulgarie, Chypre, Croatie, Danemark, Espagne, Estonie, Finlande, France, Grèce, Hongrie, Irlande, Islande, Italie, Lettonie, Lituanie, Luxembourg, Malte, Norvège, Pays-Bas, Pologne, Portugal, République Tchèque, Roumanie, Royaume-Uni, Slovaquie, Slovénie, Suède, Suisse et Turquie.

CEN/TS 16692:2015 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

COMITÉ EUROPÉEN DE NORMALISATION
EUROPÄISCHES KOMITEE FÜR NORMUNG
EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION

CEN-CENELEC Management Centre: Avenue Marnix 17, B-1000 Bruxelles

© 2015 CEN Tous droits d'exploitation sous quelque forme et de quelque manière que ce soit réservés dans le monde entier aux membres nationaux du CEN.

Réf. n° CEN/TS 16692:2015 F

Sommaire

Page

Avant-propos 3
Introduction 4
1 Domaine d'application 5
2 Références normatives 5
3 Principe 5
4 Interférences 6
5 Réactifs 6
6 Appareillage 9
7 Échantillonnage 10
8 Mode opératoire 10
8.1 Préparation des échantillons 10
8.2 Dérivatisation 10
8.3 Extraction avec des disques SPE 11
8.4 Purification de l'extrait 11
8.5 Étape de concentration du solvant 12
8.6 Chromatographe en phase gazeuse 12
8.7 Identification des composés individuels par CG-SM 12
8.8 Mesurage des valeurs à blanc 13
9 Étalonnage 13
9.1 Exigences générales 13
9.2 Étalonnage de l'étape CG 14
9.3 Étalonnage de l'ensemble du mode opératoire à l'aide de l'étalon interne 15
9.4 Détermination des taux de récupération du mode opératoire 16
9.5 Détermination du taux de récupération de l'étalon de dérivatisation 16
10 Calculs 17
11 Expression des résultats 18
12 Rapport d'essai 18
Annexe A (informative) Conditions appropriées de chromatographie en phase gazeuse et exemples de chromatogrammes 19
Annexe B (informative) Données de répétabilité et de reproductibilité 21
Annexe C (informative) Exemples de conditions pour l'extraction automatisée sur phase solide 22
Annexe D (informative) Purification sur silice 23
Bibliographie 24

CEN/TS 16692:2015 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

Avant-propos

Le présent document (CEN/TS 16692:2015) a été élaboré par le Comité Technique CEN/TC 230 “Analyse de l'eau”, dont le secrétariat est tenu par DIN.

L'attention est appelée sur le fait que certains des éléments du présent document peuvent faire l'objet de droits de propriété intellectuelle ou de droits analogues. Le CEN et/ou le CENELEC ne saurait [sauraient] être tenu[s] pour responsable[s] de ne pas avoir identifié de tels droits de propriété et averti de leur existence

Le présent document a été élaboré dans le cadre d'un mandat donné au CEN par la Commission Européenne et l'Association Européenne de Libre Échange et vient à l'appui des exigences essentielles de la de Directive cadre sur l’eau (DCE, 2000/60/CE) et de la Directive sur les normes de qualité environnementale (Directive 2008/105/CE).

Selon le Règlement Intérieur du CEN-CENELEC, les instituts de normalisation nationaux des pays suivants sont tenus d'annoncer cette Spécification technique : Allemagne, Ancienne République yougoslave de Macédoine, Autriche, Belgique, Bulgarie, Chypre, Croatie, Danemark, Espagne, Estonie, Finlande, France, Grèce, Hongrie, Irlande, Islande, Italie, Lettonie, Lituanie, Luxembourg, Malte, Norvège, Pays-Bas, Pologne, Portugal, République tchèque, Roumanie, Royaume-Uni, Slovaquie, Slovénie, Suède, Suisse et Turquie.

AVERTISSEMENT — Il convient que les personnes qui utilisent la présente Spécification technique soient familiarisées avec les pratiques habituelles de laboratoire. La présente Spécification technique n'a pas pour but de traiter tous les problèmes de sécurité qui sont, le cas échéant, liés à son utilisation. Il est de la responsabilité de l'utilisateur d'élaborer des méthodes de sécurité et d'hygiène appropriées et d'assurer leur conformité aux règlements nationaux existants.

IMPORTANT — Il est absolument essentiel que les essais effectués conformément à la présente Spécification technique soient réalisés par du personnel ayant suivi une formation appropriée.

CEN/TS 16692:2015 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

Introduction

Le tributylétain (TBT) figure parmi les substances prioritaires répertoriées à l'Annexe X de la Directive cadre sur l'eau de l'UE (DCE, Directive 2000/60/CE) pour lesquelles des Normes de qualité environnementale (NQE) ont été établies à l'échelle européenne, pour les eaux continentales et autres eaux de surface, dans le but de protéger l'environnement aquatique contre la pollution chimique (Directive 2008/105/CE). Excepté pour les métaux, les NQE sont exprimées sous la forme de concentrations totales dans la totalité de l'échantillon d'eau. En outre, les méthodes analytiques utilisées pour la surveillance de la DCE doivent satisfaire à certaines exigences concernant la limite de quantification minimale et l'incertitude de mesure maximale tolérée (Directive 2009/90/CE). À ce jour, il n'existe aucune méthode normalisée qui permette de doser le tributylétain dans la totalité des échantillons d'eau satisfaisant à ces exigences. De ce fait, la Commission européenne a mandaté le CEN pour qu'il élabore des normes ou qu'il améliore les normes existantes en appui à la mise en œuvre des exigences de surveillance de la DCE.

La Directive 2008/105/CE a été modifiée par la Directive 2013/39/EU. Cette norme a toutefois été développée en vue de l'analyse des PBDE, comme spécifié dans l'Annexe A de la Directive 2008/105/CE.

La valeur moyenne annuelle de la norme de qualité environnementale (MA-NQE) pour le tributylétain est égale à 0,000 2 µg/l et porte sur la concentration dans la totalité de l'échantillon d'eau, y compris les matières en suspension (MES) présentes dans l'échantillon. Étant donné que des composés tels que le tributylétain s'adsorbent facilement sur les solides environnementaux, la fraction associée aux particules peut être substantielle. Il est donc important d'être capable de traiter la totalité de l'échantillon d'eau lors du processus d'analyse. L'identification et la quantification du tributylétain présent à l'état de traces nécessitent souvent des équipements chromatographiques de grande sensibilité et des étapes d'enrichissement efficaces.

CEN/TS 16692:2015 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop

1 Domaine d'application

La présente Spécification technique spécifie une méthode pour le dosage du cation tributylétain (TBT) dans la totalité des échantillons d'eau. Elle s'applique à l'analyse du TBT dans les eaux de surface, lesquelles peuvent contenir jusqu'à 500 mg/l (totalité des échantillons d'eau) de matières en suspension (MES), dans les eaux souterraines, dans l'eau potable et dans l'eau de mer. Le domaine de travail est compris entre 0,04 ng/l et 20 ng/l. La LQ sera principalement déterminée par la valeur à blanc obtenue lors de la validation de cette méthode.

NOTE 1 Cette méthode a été appliquée avec succès à des échantillons d'eau de mer lors de son développement, mais aucun échantillon d'eau de mer n'a été inclus lors de la comparaison interlaboratoires.

NOTE 2 Dans le présent document, TBT est synonyme de cation tributylétain.

NOTE 3 Lorsque les incertitudes de mesure sont proches de la limite inférieure du domaine de travail, celles-ci peuvent être plus élevées.

2 Références normatives

Les documents ci-après, dans leur intégralité ou non, sont des références normatives indispensables à l'application du présent document. Pour les références datées, seule l'édition citée s'applique. Pour les références non datées, la dernière édition du document de référence s'applique (y compris les éventuels amendements).

EN ISO 3696, *Eau pour laboratoire à usage analytique — Spécification et méthodes d'essai (ISO 3696)*

EN ISO 5667-3, *Qualité de l'eau — Échantillonnage — Partie 3 : Conservation et manipulation des échantillons d'eau (ISO 5667-3)*

3 Principe

Le TBT contenu dans la totalité de l'échantillon d'eau est dérivatisé sous agitation. L'analyte cible dérivatisé est extrait sur phase solide à l'aide de disques SPE, puis concentré par évaporation. Une aliquote de l'extrait est injectée dans le chromatographe en phase gazeuse par injection de grand volume (PTV-LVI) à température programmée, puis identifiée et quantifiée avec détection par spectromètre de masse triple quadrupôle en mode « fragmentation simple ».

Les échantillons d'eau de 1 litre sont dopés avec des étalons internes et leur pH est ajusté entre pH 4 et pH 5 au moyen d'un tampon d'acétate de sodium. Ensuite, le TBT est éthylé par ajout de tétraéthylborate de sodium ($NaEt_4B$) aux échantillons d'eau, sous agitation énergique. L'extraction du TBT éthylé est réalisée par une extraction sur phase solide à l'aide de disques et avec principalement de l'hexane comme solvant. L'extrait est alors porté à pH 12 avec de l'hydroxyde de sodium [1]. Puis, l'extrait final est concentré à 300 µl. Un volume de 20 µl est injecté dans le chromatographe en phase gazeuse via une technique d'injection PTV-LV suivie d'une analyse CG-SM/SM en mode « fragmentation simple », aux fins de séparation et de détection.

Une molécule de TBT marquée deutérium est utilisée comme étalon interne pour la quantification du TBT. Une solution de dopage du TBT est utilisée pour déterminer les taux de récupération du mode opératoire. Une solution de dopage trialkylée est utilisée pour vérifier l'efficacité du processus d'alkylation et ajoutée à chaque échantillon. Des solutions de référence tétra-alkylées sont utilisées pour l'étalonnage.

CEN/TS 16692:2015 - Preview only Copy via ILNAS e-Shop