



HIPA-1, SOPH-1 et PACS-2

Matériaux de référence certifiés de sédiments pour l'analyse du tributylétain et du dibutylétain

Cette série de matériaux de référence certifiés est destinée à l'étalonnage d'instruments et à l'évaluation de méthodes d'analyse du $(C_4H_9)_3Sn^+$ (tributylétain, TBT) et du $(C_4H_9)_2Sn^{2+}$ (dibutylétain, DBT) dans les sédiments ou matières ayant une matrice semblable.

Valeur certifiée pour les butylétains, ng/g (sous forme de Sn)

	HIPA-1	SOPH-1	PACS-2
TBT	78 ± 9	125 ± 7	890 ± 105
DBT		174 ± 9	1047 ± 64

En raison du manque de méthodes indépendantes, on a fourni seulement une valeur de 6×10^2 ng/g pour le MBT dans le matériau PACS-2 à titre d'information. Cette valeur ne doit pas être considérée plus fiable que ce que l'on peut justifier d'après les circonstances.

Les valeurs certifiées sont basées sur la moyenne non pondérée des résultats provenant des données soumises par les laboratoires participant à plusieurs comparaisons récentes du *Comité consultatif pour la quantité de matière (CCQM)*. L'incertitude élargie (U_{CRM}) de la valeur certifiée est égale à $U = k u_c$, où u_c est l'incertitude normalisée combinée, calculée selon le Guide de l'ISO [1] et k est le facteur de couverture. La valeur d' u_c est déterminée à partir des incertitudes combinées attribuables aux différentes méthodes (u_{char}) et des incertitudes attribuables à l'homogénéité (u_{hom}) et à la stabilité (u_{stab}).

On veut que U_{CRM} englobe tous les aspects pouvant raisonnablement contribuer à l'incertitude de la quantité mesurée [2]. Un facteur de couverture de 2 a été appliqué.

Contexte

Les comparaisons CCQM-P18, CCQM-P43 et CCQM-K28 ont été entreprises en 2002 et 2003 pour évaluer les capacités actuelles des instituts de métrologie nationaux (ceux qui font partie du Comité consultatif pour la quantité de matière) et certains laboratoires experts de l'extérieur afin de quantifier le tributylétain et le dibutylétain dans un sédiment marin préparé.

Ces exercices avaient été approuvés par le CCQM en tant qu'une activité du Groupe de travail sur l'analyse inorganique, et pilotés conjointement par l'Institut des étalons nationaux de mesure du Conseil national de recherches du Canada (CNRC) et LGC Ltd (Royaume-Uni).

Un rapport détaillé sur la comparaison CCQM-P18 est publié dans Metrologia [4].

Préparation des matériaux

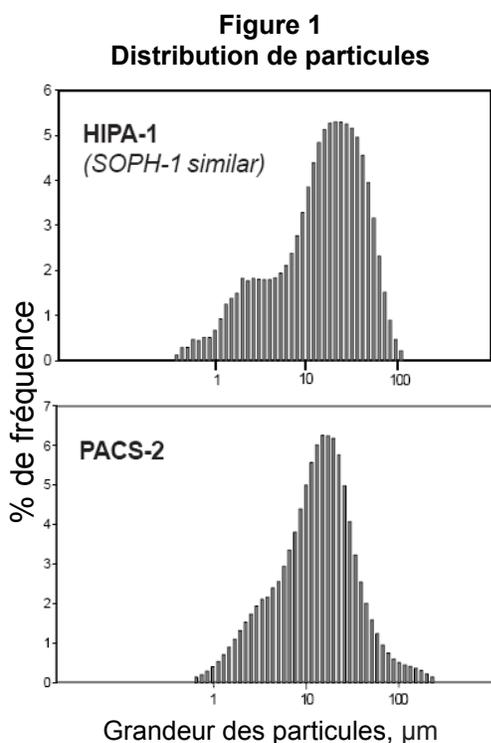
Les matériaux HIPA-1 et SOPH-1 ont été préparés à l'interne au CNRC après avoir mélangé gravimétriquement deux MRC de sédiments du CNRC, PACS-2 et HISS-1. Ce dernier contenait des concentrations négligeables de TBT et servait donc de diluant solide et inerte.

Le matériau HISS-1 a été prélevé sur le banc Hibernia, dans les eaux côtières de Terre-Neuve. Le matériau PACS-2 a été prélevé dans le port d'Esquimalt (Colombie-Britannique). Les deux sédiments ont été séchés à froid et passés au crible n° 120 (125 µm) et mélangés par des employés de l'Institut dans les installations des Laboratoires des mines et des sciences minérales de CANMET, une division de Ressources naturelles Canada, à Ottawa.

Tableau 1
Grandeur des particules, µm

	HIPA-1	SOPH-1	PACS-2
Médiane	14.5	12	12.9
Moyenne	18.1	13.8	19.2
Mode	19.6	18.6	14.2

La distribution des dimensions de particules a été caractérisée au CNRC à l'aide d'un analyseur de distribution à diffusion laser LA 920 de Horiba.



Entreposage et prélèvement d'échantillons

Afin d'assurer la stabilité des espèces d'organoétains, on doit entreposer ces matériaux à une température de -20 °C. La bouteille doit être bien mélangée par rotation et par agitation avant l'usage du matériau, et fermée hermétiquement immédiatement après.

Caractérisation

On a employé les valeurs moyennes soumises par certains laboratoires participant aux comparaisons CCQM P-18, CCQM P-43 et CCQM K-28 pour calculer la valeur certifiée et l'incertitude attribuable à la caractérisation (U_{char})[5].

Homogénéité

L'homogénéité de ces matériaux a été analysée au CNRC. De plus, on a choisi des bouteilles au hasard pour les faire analyser par les laboratoires participants. Les résultats d'analyses par ID-GC-ICP-MS de différentes bouteilles ont donné l'incertitude indiquée au tableau 2.

L'homogénéité est garantie pour les échantillons de 500 mg ou plus.

Stabilité

On a assigné une composante de l'incertitude qui est basée sur une étude de 5 ans sur la stabilité du tributylétain dans le matériau PACS-2 [6]. On prévoit que les matériaux HIPA-1 et SOPH-1 se comporteront d'une manière semblable.

On a évalué une composante de l'incertitude liée à la stabilité à court terme (transport) mais elle est considérée négligeable. Les analyses ont été faites avec des échantillons entreposés pendant un mois à -20 °C, +4 °C et 22 °C.

Tableau 2
Composantes d'incertitude pour
HIPA-1, SOPH-1 ET PACS-2

Source	Composantes d'incertitude, ng/g				
	TBT			DBT	
	HIPA-1	SOPH-1	PACS-2	SOPH-1	PACS-2
U_{char}	2.4	1.4	15	2.6	22
U_{hom}	3.5	2.2	47	3	19
U_{stab}	1.6	2.5	19	2.3	14
U_C	4.5	3.6	53	4.6	32
U_{CRM}	9	7.2	105	9.2	64

Tableau 2. Méthodes analytiques et techniques instrumentales employées pour la certification du matériau

HIPA-1

Calibration	Méthode d'extraction	Instrumentation
ID-MS	(a)HOAc/MeOH/sonicate/ethylation (b)HOAc/MeOH/microwave/ethylation	GC-MS GC-AED
SA-IS	KOH/MeOH/heat/ethylation	GC-FPD
ID-MS	HCl/tropolone/hexane; ASE extraction; Grignard pentylation	GC-MS
ID-MS	HOAc/MeOH ; ASE extraction	HPLC-ICP-MS
ID-MS	12 h HOAc/shaking; ethylation	GC-MS
ID-MS	(a)HOAc/microwave (b)HOAc/microwave/ethylation	HPLC-ICP-MS GC-MS
ID-MS	HOAc/MeOH/tropolone; microwave; ethylation	GC-ICP-MS
ID-MS	HOAc/microwave	HPLC-ICP-MS
¹¹⁷ Sn ¹¹⁹ Sn	HOAc/MeOH/sonicate/ethylation	GC-ICP-MS
ID-MS SA-IS	HOAc/microwave/ethylation	GC-ICP-MS
ID-MS	HOAc/microwave/ ethylation	GC-MS
ID-MS	Ultrasonication (HBr), shaking (tropolone in DCM)	GC-ICP-MS
ID-MS	MAE (MeOH, HoAc, tropolone)	LC-ICP-MS

Méthodes

Le tableau 2 résume la procédure d'étalonnage, la méthode d'extraction et la technique de détection utilisées par les laboratoires individuels prenant part aux exercices P-18 et K-28. Un étalon d'étalonnage spécifique à une espèce basé sur le tributylétain synthétique enrichi de ¹¹⁷Sn a été fourni par LGC Ltd. aux participants employant la spectrométrie de masse à dilution isotopique (ID-MS). Plusieurs laboratoires ont utilisé la méthode des ajouts de quantités connues (SA) aux fins de quantification.

La détection a eu lieu après la séparation soit par chromatographie en phase gazeuse (GC) en série avec la spectrométrie de masse (MS), la photométrie de flamme (FPD), la spectrométrie de masse à émission atomique (plasma induite par micro-ondes) et à couplage inductif (ICP-MS), soit par chromatographie en phase liquide haute performance (HPLC) couplée à l'ICP-MS.

Expiration de la certification

Les valeurs certifiées indiquées pour les matériaux HIPA-1, SOPH-1 et PACS-2 sont valables jusqu'en décembre 2008 dans les limites d'incertitude de mesure précisées, pourvu que les MRC sont manipulés et entreposés selon les directives ci-incluses. La stabilité de ces MRC continuera à être contrôlée. Veuillez consulter notre site Web à l'adresse http://inms-ienm.nrc-cnrc.gc.ca/calserv/chemical_metrology_e.html#certified pour tout nouveau renseignement.

Directives de séchage

On doit utiliser une aliquote distincte du sédiment pour obtenir le facteur de correction pour le poids sec. Une méthode relativement simple pour atteindre un poids sec est de faire sécher l'échantillon pendant deux heures à 105 °C.

Remerciements

Les membres du personnel suivants ont participé à la préparation et à l'analyse de ces MRC : Institut des étalons nationaux de mesure du Conseil national de recherches du Canada, V.J. Boyko, V.P. Clancy, J. Lam, P. Maxwell, Z. Mester, R.E. Sturgeon, S.N. Willie et L. Yang.

LGC Ltd., Teddington, Middlesex (Royaume-Uni). B. Fairman, C. Wolf-Briche, R. Wahlen et M. Sargent.

Nous reconnaissons avec gratitude la coopération des personnes suivantes :

Crompton GmbH Research Analytic (Allemagne),
P. Schultze.

Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Berlin (Allemagne),
T. Win, A. Liebich et R. Philipp.

Commission européenne, Centre commun de recherche, Institut des matériaux et mesures de référence (IRMM), Géel (Belgique),
H. Schimmel, B. Sejerøe-Olsen et P. Konieczka.

Laboratoire national d'essais (LNE), France,
B. Lalere.

National Analytical Reference Laboratory (NARL), Pymble (Australie),
P. Taylor, R. Hearn, L. Mackay et R. Myors.

National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg (Maryland, États-Unis)
M. Schantz

Institut national de métrologie du Japon (NMIJ), Tsukuba (Ibaraki), Japon
K. Inagaki et A. Takatsu.

Université d'Oviedo, Département de chimie, Espagne,
J.I. Garcia Alonso, P. Rodriguez González, J. Ruiz Encinar et A. Sanz-Medel.

Université de Pau et des Pays de l'Adour, Lab. de chimie analytique, Pau (France),
M. Monperrus, O. Zuloaga, E. Krupp, D. Amouroux et O. Donard.

Université d'Umeå, Suède
W. Frech Korean

Research Institute of Standard and Science
E. Hwang

Références

- [1] Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, ISBN 92-67-10188-9, 1st ed. ISO, Geneva, Switzerland (1993).
- [2] J. Pauwels, A. van der Veen, A. Lamberty, H. Schimmel, *Accred Qual Assur* (2000) 5:95-99.
- [3] J. Pauwels, A. Lamberty, H. Schimmel, *Accred Qual Assur* (1998) 3:180-184.
- [4] R. Sturgeon and R. Wahlen, *Metrologia*, (2002),39, *Tech. Suppl.*, 08003.
- [5] A.M.H. van der Veen, T.P.J. Linsinger, H.Schimmel, A. Lamberty and J. Pauwels, *Accred Qual Assur* (2001) 6:290-294.
- [6] T.P.J. Linsinger, J. Pauwels, A. Lamberty H.Schimmel, A.M.H. van der Veen and L. Siekmann, *Fresenius J Anal Chem* (2001)370:183-188.

Août 2004
Révisé en juillet 2007

Les résultats indiqués dans ce certificat sont traçables au Système international par l'entremise d'étalons de pureté établie, préparés gravimétriquement, et de comparaisons de mesures internationales. En tant que tel, ils servent de matériaux de référence convenables pour les programmes d'assurance de la qualité de laboratoires, tel que précisé dans la norme ISO/CEI 17025.

Les commentaires, renseignements et demandes de renseignements doivent être envoyés à :

R.E. Sturgeon, Ph. D.
Conseil national de recherches du Canada
Institut des étalons nationaux de mesure
Édifice M-12
1200, chemin de Montréal
Ottawa (Ontario) K1A 0R6
Canada

Tél. (613) 993-2359
Télec. (613) 993-2451
Courriel crm.inms@nrc-cnrc.gc.ca

Also available in English on request.