

Famille des organostanniques - OTC

Méthode d'analyse dans les sédiments

Généralités

Nom de la famille de substances

Composés organostanniques (OTC)

Nom des substances individuelles

Composés analysés	Abréviation	Formule de la substance de référence	N° CAS de la substance de référence utilisée
Cation monobutyle	MBT	C ₄ H ₉ SnCl ₃	1118-46-3
Cation dibutyle étain	DBT	(C ₄ H ₉) ₂ SnCl ₂	683-18-1
Cation tributyle étain	TBT	(C ₄ H ₉) ₃ SnCl	1461-22-2
Tétrabutyle étain	TTBT	(C ₄ H ₉) ₄ Sn	1461-25-2
Cation mono-octyle étain	MOT	C ₈ H ₁₇ SnCl ₃	3091-25-6
Cation dioctyle étain	DOT	(C ₈ H ₁₇) ₂ SnCl ₂	3542-36-7
Cation triphényle étain	TPhT	(C ₆ H ₅) ₃ SnCl	639-58-7
Cation tricyclohexyle étain	TCyT	(C ₆ H ₁₁) ₃ SnCl	3091-32-5

Toutes ces substances sont dosées sous la forme de leur organo-cation respectif, les étalons peuvent donc être sous une forme autre que celle de chlorures à partir du moment où la dissociation est complète en solution.

Code SANDRE des substances individuelles

Abréviation	Forme Organo-stannane	Forme chlorure	Forme Organo-cation
MBT			2542
DBT		1769	7074
TBT			2879
TTBT	1936		
MOT	2890		
DOT	2888		
TCyT	2885*		
TPhT		1177	6372

* : ce code, ne précise pas la forme, cation ou stannane

Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]

Sédiment : 6

Principe de la méthode

Analyse de 8 organo-étains par GC/ICP/MS dans des sédiments après extraction et dérivation des substances.

Acronyme

GC/ICP/MS

Domaine d'application

TPhT : 2 à 50 ng/g

MOT, DOT, TCyT, TTBT : 5 à 50 ng/g
 MBT, DBT, TBT : 10 à 50 ng/g
 Les concentrations sont exprimées en organo-cations, et en poids sec de sédiment.

Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse

Taux de matière sèche, COT, granulométrie sont à déterminer en parallèle de l'analyse des OTC (*Cf. fiche substance TBT d'Aquaref*)

Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode

1) Tous les réactifs utilisés doivent être d'une pureté suffisante pour l'analyse par ICP/MS.
 2) La verrerie doit être nettoyée à l'eau avec un tensio-actif légèrement alcalin (Labwash extra®) puis rincée à l'eau déminéralisée et séchée. La verrerie doit ensuite être calcinée à 450° C pendant 4 heures au moins.
 3) En raison de la réactivité élevée de l'agent de dérivation, une pollution de celui-ci par les substances à doser ou par l'une des substances de références est fréquente. Pour la prévenir il convient :
 - 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.

Interférents (préciser la matrice)

Interférents identifiés : Néant
 matrices testées : sédiment de rivière.

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

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

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :

Matière sèche de sédiment : 143.

Conditionnement et conservation des échantillons

- Protocole :

- Nature du contenant de stockage :

- Lavage du contenant :

- Résultats de l'étude de stabilité :

Flacon en polyéthylène, en polycarbonate opaque ou en verre (brun ou protégé de la lumière)

Le contenant doit être nettoyé à l'eau avec un tensio-actif légèrement alcalin (Labwash extra®) puis rincé à l'eau ultrapure et enfin mis à tremper pendant une nuit dans de l'acide nitrique (10 %). Celui-ci est rincé ensuite de nouveau à l'eau ultrapure.

Les échantillons humides se conservent à l'obscurité pendant 72 H à 4 ± 2° C ou pendant plusieurs mois à -18 °C.

Filtration :

Sans objet.

Pré-traitement des échantillons liquide ou solide

Les échantillons doivent être lyophilisés ou séchés à une température inférieure ou égale à 40°C à l'abri de la lumière. Ils sont ensuite tamisés (< 2 mm) puis broyés (à environ < 250 µm) pour homogénéisation.

Analyse

Masse de la prise d'essai (mg)

Matière sèche de sédiment : 1 000 mg

Réactifs

Solution tampon acétate :

Dissoudre environ 1 mole d'acétate de sodium (soit 82 g d'acétate de sodium anhydre) dans 500 mL d'eau ultrapure dans une fiole jaugée de 1 L. Ajouter suffisamment d'acide acétique glacial pour atteindre un pH de 4,6. Compléter au volume avec de l'eau ultrapure et homogénéiser.

Solution de dérivation :

Transférer dans 1 flacon la totalité de deux flacons de 1 g, soit 2 g de tétraéthyle borate de sodium et ajouter 50 mL d'eau ultra pure (conc. nominale 40 mg.mL⁻¹). Sertir le flacon. Utiliser la solution de dérivation le jour même.

Milieu extractant :

Mélange (1/1/1, v/v/v) de méthanol, eau ultrapure et acide acétique glacial.

Etalons - Solutions mères mono-substances :

Dans une fiole jaugée de 10 mL, peser (à 0,1 mg près) une quantité de composés organo-stanniques pour obtenir une concentration environ égale à 1 mg.mL⁻¹ exprimée en masse de l'organo-cation par rapport au volume (Cf tableau 1 pour les coefficients de conversion). Compléter la fiole avec du méthanol. Toutes les solutions sont préparées dans des fioles séparées.

Solutions **A** composés organo-stanniques à doser : MBT, DBT, TBT, TTBT, MOT, DOT, TPhT, TCyT. Stabilité 1 an à 4°C ± 3°C à l'abri de la lumière.

Solutions **B** étalons internes organo-stanniques (Cf partie étalonnage de cette fiche) : MHT, DHT, TPT, TTPT. Stabilité 1 an à 4°C ± 3°C à l'abri de la lumière.

Etalons (solutions mères et filles)

Tableau 1 : Facteur de conversion des OTC en équivalent organo-cation.

Substances	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Facteur de conversion en organo-cations
MBT	282,19	0,623
DBT	303,83	0,767
TBT	325,49	0,891
TTBT	347,15	1,000
MOT	338,19	0,686
DOT	416,06	0,830
TPhT	385,19	0,908
TCyT	403,61	0,912
MHT	324,19	0,672
DHT	387,69	0,817
TPT	283,41	0,875
TTPT	291,05	1,000

Étalons - Solutions filles multi-substances :

0,5 mL de chaque composé des solutions **A**, qsp 50 mL de méthanol (conc. 10 µg.mL⁻¹) **A1**.

0,5 mL de chaque composé des solutions **B**, qsp 50 mL de méthanol (conc. 10 µg.mL⁻¹) **B1**.

0,5 mL de la solution A1, qsp 50 mL de méthanol (conc. 0,1 µg.mL⁻¹) **A2**.

0,5 mL de la solution B1, qsp 50 mL de méthanol (conc. 0,1 µg.mL⁻¹) **B2**.

Ces solutions A1 et B1 sont stables une semaine. Les solutions A2 et B2 sont préparées chaque jour.

Extraction

Préparation des étalons (x ng.g⁻¹)

Dans 1 flacon en polyéthylène de 50 mL, ajouter :

- 10 mL de solution extractante
- 400 µl de solution étalon interne **B2**,
- 10 * y µL de la solution **A2**, le volume étant dépendant de la concentration x de l'étalon préparé (avec 2 ≤ y ≤ 200)
- mettre 30 min aux ultrasons,
- 10 ml de solution extractante
- mettre 30 min aux ultrasons,

volume total : entre 20 ml et 23 mL environ

5 étalons sont préparés au minimum par gamme d'étalonnage.

Préparation des échantillons

Dans 1 flacon en polyéthylène de 50 mL, peser avec précision 1 g de sédiment inconnu. Ajouter :

- 400 µl de solution étalon interne **B2** et agiter manuellement ; laisser reposer 15 min ;
- 10 mL de solution extractante ;
- mettre 30 min aux ultrasons,
- centrifuger pendant 10 min à 3000 tour/min
- récupérer le surnageant (phase acide) **S1**
- une fois le surnageant récupéré, renouveler les opérations

Dérivation

précédentes sur la phase restant dans le tube :

- mettre 30 min aux ultrasons,
- centrifuger pendant 10 min à 3000 tour/min
- récupérer le surnageant (phase acide) **S2**

Les surnageants **S1** et **S2** sont rassemblés et homogénéisés (solution **S**).

5 mL de la solution **S** sont introduits dans un tube en verre borosilicaté de 40 mL. Ajouter :

- 5 mL de la solution de tampon acétate à pH 4,6
 - 1,4 mL environ de NaOH 5M
- Vérifier et ajuster le pH à 4,8 ($\pm 0,1$)
Laisser reposer 15 minutes

Ajouter :

- 1 mL de la solution de dérivation à 4% dans l'eau,
- Agiter manuellement,
- 2,5 mL d'hexane
- Puis agiter 30 min sur une rampe à ampoules.
- Recueillir la phase organique supérieure **O1**
- La sécher sur sulfate de sodium anhydre

Faire une seconde dérivation sur la phase aqueuse restante après la première dérivation. Ajouter :

- 1 mL de la solution de dérivation à 4% dans l'eau,
- Agiter manuellement,
- 2,5 mL d'hexane
- Puis agiter 30 min sur une rampe à ampoules.
- Recueillir cette seconde phase organique supérieure **O2**

La sécher sur sulfate de sodium anhydre.

Mélanger manuellement afin d'homogénéiser les 2 phases **O1** et **O2**.

Etalons et échantillons sont traités de la même façon.

Conservation de l'extrait

Non testée.

Volume ou masse finale avant analyse :

5 mL d'hexane.

Méthode analytique utilisée :

Paramètres du GC couplé à l'ICP/MS :

- Colonne de type DB 5 ms (30 m / 0,25 mm / 0,25 μ m)

Injecteur

Température (°C)	Gaz	Débit (mL.min ⁻¹)	Volume injecté	Injection
300	Hélium, qualité Alphagaz 2	2	1 μ L	Splitless

Four

Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée de la	Durée du palier
------------------	-----------------	-------------	-----------------

		rampe (min.)	(min)
100	10	8	0
180	70	1,3	0
270	0	0	5,7

Ces conditions sont données à titre indicatif. Elles seront à adapter en fonction du type de matériel utilisé pour le GC et l'ICP/MS et selon la colonne chromatographique utilisée.

Paramètres de l'ICP/MS :

Paramètres*	Critère fixé
ICP RF Power	700 W
Plasma Gas flow	15 L.min ⁻¹
Carrier Gas Flow	1,25 L.min ⁻¹
Make-up Gas Flow	non
Oxygen	Non
Reaction mode	Off
Acquisition mode	Time resolved analysis (1 point per peak)
Integration mode	0,15 s per mass
Isotopes Sn	118 & 120

Equipement ¹ :

Appareil ICP-MS (Spectromètre de masse couplé à un plasma induit) Agilent 7500 couplé au GC (Chromatographie en phase gazeuse) Agilent 7890A équipé d'un injecteur split/splitless ou système de couplage équivalent.

Type d'étalonnage

Interne

Modèle utilisé

Modèle linéaire.

Les 4 étalons internes suivants ont été utilisés :

Etalons / Traceurs utilisés

Composés	Abréviation
Monoheptylétain	MHT
Dipheptylétain	DHT
Tripropylétain	TPT
Tétrapropylétain	TTPT

Domaine de concentration

TPhT : 2 à 50 ng/g
MOT, DOT, TCyT, TTBT : 5 à 50 ng/g
MBT, DBT, TBT : 10 à 50 ng/g.
Les concentrations sont exprimées en organo-cations.

Méthode de calcul des résultats

Rendement

L'étape de dérivation ayant un rendement différent pour chaque degré de substitution, il est nécessaire de rapporter l'analyte à un étalon interne de même degré de substitution que l'OTC étudié afin de s'affranchir de ces rendements. Ainsi, les OTC monosubstitués sont étalonnés par rapport au MHT, les disubstitués sont étalonnés par rapport au DHT, les trisubstitués par rapport au TPT et enfin les tétrasubstitués sont étalonnés par rapport au TTPT.

¹ Les matériels cités ici constituent des exemples d'application satisfaisante. Ces mentions ne constituent pas une recommandation exclusive, ni un engagement quelconque de la part du rédacteur ou d'AQUAREF

Blancs	<p>Les rendements sont vérifiés à l'aide d'un sédiment de contrôle. Celui-ci est préparé à l'aide d'un sédiment naturel exempt d'OTC. Ceci a été vérifié préalablement, aucun OTC n'a été détecté dans ce sédiment. Cependant, pour tout autre sédiment, il sera nécessaire de s'assurer que les concentrations en OTC présents sont inférieures à leur LQ respective. Ce sédiment de contrôle est préparé, à une concentration de 10 ng.g^{-1}, par un dopage à l'aide des solutions A2 et B2. La concentration retrouvée pour ce sédiment doit être comprise entre 70 et 130 % de sa concentration nominale. Dans le cas contraire, vérifier les conditions de réalisation des étapes du mode opératoire et/ou le système de mesure.</p> <p>Une autre concentration de la gamme peut être utilisée ; toutefois le laboratoire devra déterminer l'intervalle de conformité de cette nouvelle concentration.</p> <p>Un blanc de réactif est déterminé. Un blanc de matrice est obtenu à l'aide du sédiment naturel vierge. Soustraction du blanc : oui si nécessaire (blanc > LQ/3)</p>
--------	---

Références de la méthode

La méthode est dérivée de la publication suivante	/
Norme dont est tirée la méthode	Norme XP-T 90-250 (juillet 2006) : « Dosage de certains composés organo-étains dans les sédiments – Méthode par chromatographie en phase gazeuse. » Application du dosage par GC/ICP/MS à la préparation d'échantillon décrite par la norme.
Niveau de validation selon Norman	Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode

Norme utilisée	Norme NF T 90-210 (mai 2009) « Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire » ; paragraphe 5.2 « Etude d'une limite de quantification présumée de la méthode : plan B »
Domaine de validation	<p>Les gammes de concentrations décrites ci-dessous pour les 8 OTC dans les sédiments ont comme premier point de gamme la limite de quantification :</p> <p>TPhT : 2 à 50 ng/g MOT, DOT, TCyT, TTBT : 5 à 50 ng/g MBT, DBT, TBT : 10 à 50 ng/g</p> <p>Les concentrations sont exprimées en organo-cations et en poids sec de sédiment.</p>
Matériaux de référence utilisés	Sédiment d'eau douce (BCR 646) Celui-ci n'est certifié que pour le MBT, DBT, TBT et le TPhT.
Blancs analytiques (concentration ou résultat)	Les teneurs en OTC dans le blanc doivent être inférieures aux LQ/3.

maximum acceptable)

Rendement**- par molécule**

(si moyenne préciser le nombre de répétitions et l'écart-type)

Calcul réalisé sur 7 analyses de sédiment certifié (BCR 646)

Substances	Concentration certifiée (ng/g)	Conc moyenne mesurée (ng/g)	R moyen %	CV moyen (%)
MBT	610	673	110	17
DBT	770	901	117	23
TBT	480	416	87	7
TPhT	29	24	83	29

Limite de quantification(LQ)

substances	LQ (ng/g)
MBT	10
DBT	10
TBT	10
TTBT	5
MOT	5
DOT	5
TCyT	5
TPhT	2

Incertitudes (%) sur les résultats

Méthode d'évaluation : NF T 90-220, approche 3
Estimation des incertitudes réalisée à partir des données de fidélité intermédiaire par interpolation à différents niveaux de concentration couvrant le domaine de la méthode.
Facteur d'élargissement : $k = 2$

60% à la limite de quantification pour les 8 OTC

- par niveau de concentration**Contacts****Auteurs**

Laurent MEUNIER, Olivier AGUERRE-CHARIOL, Claudine CHATELLIER, Karine TACK

Institut

INERIS

Contact

Laurent.meunier@ineris.fr ; Olivier.AGUERRE-CHARIOL@ineris.fr
claudine.chatellier@ineris.fr ; Francois.lestremau@ineris.fr