

Identification et dosage de 8 organo-étains par GC/ICP/MS dans les eaux

Références de la méthode

Norme dont est tirée la méthode

La partie extraction et dérivation est inspirée de la norme NF EN ISO 17353 « Dosage des composés organo-stanniques sélectionnés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse » (2005).

Niveau de validation selon Norman

Niveau 1

Code SANDRE de la méthode (suivant niveau de validation)

Non Applicable

Généralités

Nom de la famille de substances

Famille des composés organo-stanniques

Nom des substances individuelles

Trichlorure de monobutylétain MBT ($C_4H_9SnCl_3$), Dichlorure de dibutylétain DBT ($(C_4H_9)_2SnCl_2$), Chlorure de tributylétain TBT ($(C_4H_9)_3SnCl$), Tétrabutylétain TTBT ($(C_4H_9)_4Sn$), Trichlorure de monoocetylétain MOT ($C_8H_{17}SnCl_3$), Dichlorure de dioctylétain DOT ($(C_8H_{17})_2SnCl_2$), Chlorure de triphénylétain TPhT ($(C_6H_5)_3SnCl$), Chlorure de tricyclohexylétain TCyT ($(C_6H_{11})_3SnCl$).

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(s) SANDRE des substances individuelles

DBT : 1769 ; Composés du TBT : 1820 (dosés au travers du TBT cations 2879) ; TPhT : 1777, TTBT : 1936, MBT : 2542, TCyT : 2885, MOT : 2890, DOT : 2888.

Matrice analysée

Eau : Eau douce de surface
Eau souterraine
Eau potable

Acronyme

GC/ICP/MS

Principe de la méthode

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

Domaine d'application	TBT, TTBT, TPhT : 0,05 à 50 ng.L ⁻¹ DOT, TCyT : 0,1 à 50 ng.L ⁻¹ MOT : 0,25 à 50 ng.L ⁻¹ MBT, DBT : 1 à 50 ng.L ⁻¹ Les concentrations sont exprimées en organo-cations. Cependant, pour des concentrations supérieures à 5 ng.L ⁻¹ , la méthode GC/PFPD pourra être utilisée (NF EN ISO 17353).
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	1) 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 <u>au moins</u> . 2) 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.

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 :	Eau : Eau brute
Conditionnement et conservation des échantillons	Conditionnement et conservation selon la norme NF EN ISO 5667-3
- Protocole :	1 L, eau réfrigérée entre 1 °C et 5 °C.
- Nature du contenant de stockage :	Verre ambré
- Lavage du contenant :	Sur le terrain avec l'eau à prélever.
Filtration :	Ne pas filtrer

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL ou mg selon la phase analysée)	Eau : Eau douce de surface Eau souterraine Eau potable 1 litre pour tous les types d'eau
---	---

**Dérivation et extraction
liquide / liquide****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 4,5. Compléter au volume avec de l'eau ultrapure et homogénéiser.

Solution de dérivation :

Prélever la totalité d'un flacon de 1g de tétraéthyle borate de sodium et ajouter 50 mL d'eau ultra pure (conc. nominale 20 mg.mL⁻¹). Sertir le flacon. Utiliser la solution de dérivation le jour même.

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 2 de la norme NF EN ISO 17353 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 à l'abri de la lumière.

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

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 H₂O (conc. 0,1 µg.mL⁻¹) **A2**.

0,5 mL de la solution B1, qsp 50 mL H₂O (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.

Préparation des étalons (x ng.L⁻¹)

Dans 1 L d'eau d'Evian® introduit dans une ampoule à décanter, ajouter successivement:

- 10 mL de solution tampon ; vérifier le pH et ajuster si nécessaire à pH = 4,5 avec de l'acide acétique glacial ou une solution d'hydroxyde de sodium
- 0,5 mL de solution étalon interne **B2**,
- 10 * y µL de la solution **A2**, le volume étant dépendant de la concentration x de l'étalon préparé
- agiter 20 min,
- 5 mL de la solution de dérivation préparée dans l'eau ultrapure,
- 20 mL d'hexane,
- agiter 20 min puis séparer la phase organique.
- sécher sur le sulfate de sodium et concentrer à 1 mL.
-

5 étalons sont préparés au minimum par gamme d'étalonnage. Le domaine d'application est précisé au-dessus.

Conservation de l'extrait	Les extraits finaux ne peuvent être conservés plus de 24H à 4°C±1°C comme cela est le cas pour les solutions A2 et B2 préparées chaque jour.																														
Volume ou masse finale avant analyse :	1 mL																														
Méthode analytique utilisée	<p><u>Paramètres du GC couplé à l'ICP/MS :</u></p> <p>Injecteur</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Température (°C)</th> <th>Gaz</th> <th>Débit (mL.min⁻¹)</th> <th>Volume injecté</th> <th>Injection</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>300</td> <td>Hélium, qualité U</td> <td>2</td> <td>2 µL</td> <td>Splitless 0,75 min Ratio de 20 après 0,75 min</td> </tr> </tbody> </table> <p>Four</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Température (°C)</th> <th>Rampe (°C/min.)</th> <th>Durée de la rampe (min.)</th> <th>Durée du palier (min)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>100</td> <td>10</td> <td>8</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>180</td> <td>3</td> <td>23</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>225</td> <td>55</td> <td>1</td> <td>0</td> </tr> <tr> <td>280</td> <td></td> <td></td> <td>1</td> </tr> </tbody> </table> <p>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.</p>	Température (°C)	Gaz	Débit (mL.min ⁻¹)	Volume injecté	Injection	300	Hélium, qualité U	2	2 µL	Splitless 0,75 min Ratio de 20 après 0,75 min	Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée de la rampe (min.)	Durée du palier (min)	100	10	8	0	180	3	23	0	225	55	1	0	280			1
Température (°C)	Gaz	Débit (mL.min ⁻¹)	Volume injecté	Injection																											
300	Hélium, qualité U	2	2 µL	Splitless 0,75 min Ratio de 20 après 0,75 min																											
Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée de la rampe (min.)	Durée du palier (min)																												
100	10	8	0																												
180	3	23	0																												
225	55	1	0																												
280			1																												
Equipement ¹(modèles utilisés) :	<p>- Appareil ICP-MS (Inductively coupled Plasma – Mass spectrometer) Agilent 7500 couplé au GC (Gas chromatography) Agilent 7890A équipé d'un injecteur split/splitless ou système de couplage équivalent.</p> <p>Paramètres ICP/MS</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Paramètres*</th> <th>Critère fixé</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>ICP RF Power</td> <td>750 W</td> </tr> <tr> <td>Plasma Gas flow</td> <td>15 L.min⁻¹</td> </tr> <tr> <td>Carrier Gas Flow</td> <td>non</td> </tr> <tr> <td>Make-up Gas Flow</td> <td>0,96 L.min⁻¹</td> </tr> <tr> <td>Oxygen</td> <td>Non</td> </tr> <tr> <td>Reaction mode</td> <td>Off</td> </tr> <tr> <td>Acquisition mode</td> <td>Time resolved analysis (1 point per peak)</td> </tr> <tr> <td>Integration mode</td> <td>0,2 s per mass</td> </tr> <tr> <td>Isotopes Sn</td> <td>118 & 120</td> </tr> </tbody> </table> <p>- Colonne de type HP 5 (30 m / 0,25 mm / 0,25 µm)</p>	Paramètres*	Critère fixé	ICP RF Power	750 W	Plasma Gas flow	15 L.min ⁻¹	Carrier Gas Flow	non	Make-up Gas Flow	0,96 L.min ⁻¹	Oxygen	Non	Reaction mode	Off	Acquisition mode	Time resolved analysis (1 point per peak)	Integration mode	0,2 s per mass	Isotopes Sn	118 & 120										
Paramètres*	Critère fixé																														
ICP RF Power	750 W																														
Plasma Gas flow	15 L.min ⁻¹																														
Carrier Gas Flow	non																														
Make-up Gas Flow	0,96 L.min ⁻¹																														
Oxygen	Non																														
Reaction mode	Off																														
Acquisition mode	Time resolved analysis (1 point per peak)																														
Integration mode	0,2 s per mass																														
Isotopes Sn	118 & 120																														
Type d'étalonnage	Interne																														
Modèle utilisé	Modèle linéaire																														
Etalons / Traceurs utilisés	Les 4 étalons internes suivants ont été utilisés :																														

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

Composés	Abréviation
Monoheptylétain	MHT
Dipheptylétain	DHT
Tripropylétain	TPT
Tétrapropylétain	TTPT

Domaine de concentration

Un étalon de contrôle est introduit dans chaque série d'échantillons. Celui-ci est préparé à partir des solutions mères A et B.

La concentration retrouvée pour cet étalon ne doit pas être différente de $\pm 15\%$ de sa concentration nominale. Dans le cas contraire, vérifier les conditions de réalisation des étapes du mode opératoire et/ou le système de mesure.

Méthode de calcul des résultats

Rendement

Résultats exprimés en masse de l'organo-cation par rapport au volume (Cf. Tableau 2 de la norme NF EN ISO 17353 pour les coefficients de conversion)

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. Par exemple, le TBT sera étalonné par le TPT.

Blancs

Dans 1 litre d'eau d'Evian® préalablement introduit dans une ampoule à décanter, ajouter successivement :

- 10 mL de solution tampon, vérifier le pH et ajuster à 4,5 si nécessaire.
- 0,5 mL de solution d'étalons internes **B2**, agiter 20 min,
- 5 mL de la solution de dérivation préparée dans l'eau,
- 20 mL d'hexane,
- agiter 20 min, séparer la phase organique, sécher sur sulfate de sodium et concentrer à 1 mL.

Soustraction du blanc : Non

Les teneurs en OTC dans le blanc doivent être inférieures aux LQ. Ceci est à vérifier systématiquement.

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 »

Modèle utilisé

Modèle linéaire

Domaine de validation

Validation de la limite de quantification des 8 OTC

Matériaux de référence certifiés utilisés

Non applicable

Blancs analytiques

Les teneurs en OTC dans le blanc doivent être inférieures aux LQ pour que les « blancs » soient jugés satisfaisants.

Limite de quantification (LQ)

substances	LQ (ng.L ⁻¹)
MBT	1
DBT	1
TBT	0,05
TTBT	0,05
MOT	0,25
DOT	0,1
TCyT	0,1
TPhT	0,05

Spécificité de la méthode (préciser la matrice)

Interférents identifiés : aucun

matrices testées : Eau de source naturelle et eau de rivière (Oise)

**Incertitudes (%) sur les résultats
- par niveau de concentration**

Facteur d'élargissement : $k = 2$

60% à la limite de quantification pour les 8 OTC

Contacts

**Auteurs
Institut**

Karine TACK, Hugues Biaudet, Laurent Meunier
INERIS

Adresses mail

karine.tack@ineris.fr, hugues.biaudet@ineris.fr, laurent.meunier@ineris.fr