

Organo-étains (OTC) Méthode d'analyse dans les sédiments

Références de la méthode

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
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 monooctylétain 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 ; TPhT : 1777, TTBT : 1936, MBT : 2542, TCyT : 2885, MOT : 2890, DOT : 2888.
Matrice analysée	Sédiments
Acronyme	GC/ICP/MS

Généralités

Principe de la méthode	Analyse de 8 organo-étains par GC/ICP/MS dans des sédiments après extraction et dérivation des substances
Domaine d'application	TPhT : 2 à 50 ng.g ⁻¹ MOT, DOT, TCyT, TTBT : 5 à 50 ng.g ⁻¹ MBT, DBT, TBT : 10 à 50 ng.g ⁻¹ Les concentrations sont exprimées en organo-cations.
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	Taux de matière sèche, COT, granulométrie sont à déterminer en parallèle de l'analyse des OTC (<i>Cf. fiche substance TBT d'Aquaref</i>)
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	<p>1) Tous les réactifs utilisés doivent être <u>d'une pureté suffisante</u> pour l'analyse par ICP/MS.</p> <p>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 <u>au moins</u>.</p> <p>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 :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 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 :	Sédiments : la fraction analysée est la fraction inférieure à 2 mm
Conditionnement et conservation des échantillons	
- Protocole :	
- Nature du contenant de stockage :	Flacon en polyéthylène, en polycarbonate opaque ou en verre (brun ou protégé de la lumière)
- Lavage du contenant :	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.
- Résultats de l'étude de stabilité :	Les échantillons humides se conservent à l'obscurité pendant 72 H à $4 \pm 2^\circ\text{C}$ ou pendant plusieurs mois à -18°C .
Filtration :	Non applicable
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	Sédiments : 1 g de produit sec
Réactifs :	<p>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.</p> <p>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 $40 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$). Sertir le flacon. Utiliser la solution de dérivation le jour même.</p> <p>Milieu extractant : Mélange (1/1/1, v/v/v) de méthanol, eau ultrapure et acide acétique glacial.</p>

Analyse

Étalons (solutions mères et filles)

Étalons - 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.

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 ($x \text{ ng.g}^{-1}$)

Dans 1 flacon en polyéthylène de 50 mL, ajouter :

- 10 mL de solution extractante
- 400 μL de solution étalon interne **B2**,
- $10 * y \text{ } \mu\text{L}$ de la solution **A2**, le volume étant dépendant de la concentration x de l'étalon préparé (avec $2 \leq y \leq 200$)
- 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 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**).

Référence de la fiche : MA39

Dérivation	<p>5 mL de la solution S sont introduits dans un tube en verre borosilicaté de 40 mL. Ajouter :</p> <ul style="list-style-type: none"> - 5 mL de la solution de tampon acétate à pH 4,6 - 1,4 mL environ de NaOH 5M <p>Vérifier et ajuster le pH à 4,8 ($\pm 0,1$) Laisser reposer 15 minutes</p> <p>Ajouter :</p> <p>1 mL de la solution de dérivation à 4% dans l'eau, Agiter manuellement, 2,5 mL d'hexane</p> <ul style="list-style-type: none"> - Puis agiter 30 min sur une rampe à ampoules. - Recueillir la phase organique supérieure O1 - La sécher sur sulfate de sodium anhydre <p>Faire une seconde dérivation sur la phase aqueuse restante après la première dérivation. Ajouter :</p> <p>1 mL de la solution de dérivation à 4% dans l'eau, Agiter manuellement, 2,5 mL d'hexane</p> <ul style="list-style-type: none"> - Puis agiter 30 min sur une rampe à ampoules. - Recueillir cette seconde phase organique supérieure O2 <p>La sécher sur sulfate de sodium anhydre. Mélanger manuellement afin d'homogénéiser les 2 phases O1 et O2..</p> <p>Etalons et échantillons sont traités de la même façon.</p>
Conservation de l'extrait	La solution S peut être conservée 24 h à $4^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ à l'abri de la lumière avant la phase de dérivation
Volume final avant analyse :	5 mL

Référence de la fiche : MA39

Méthode analytique utilisée

Paramètres du GC couplé à l'ICP/MS :

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

Injecteur

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

Four

Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée de la rampe (min.)	Durée du palier (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(modèles utilisés) :

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

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

Référence de la fiche : MA39

Étalons / Traceurs utilisés	<p>Les 4 étalons internes suivants ont été utilisés :</p> <table border="1" data-bbox="592 405 1412 568"> <thead> <tr> <th>Composés</th> <th>Abréviation</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Monoheptylétain</td> <td>MHT</td> </tr> <tr> <td>Dipheptylétain</td> <td>DHT</td> </tr> <tr> <td>Tripropylétain</td> <td>TPT</td> </tr> <tr> <td>Tétrapropylétain</td> <td>TTPT</td> </tr> </tbody> </table>	Composés	Abréviation	Monoheptylétain	MHT	Dipheptylétain	DHT	Tripropylétain	TPT	Tétrapropylétain	TTPT
Composés	Abréviation										
Monoheptylétain	MHT										
Dipheptylétain	DHT										
Tripropylétain	TPT										
Tétrapropylétain	TTPT										
Domaine de concentration	<p>TPhT : 2 à 50 ng.g⁻¹ MOT, DOT, TCyT, TTBT : 5 à 50 ng.g⁻¹ MBT, DBT, TBT : 10 à 50 ng.g⁻¹.</p>										
Méthode de calcul des résultats Rendement	<p>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.</p> <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.</p> <p>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. Une autre concentration de la gamme peut être utilisée ; toutefois le laboratoire devra déterminer l'intervalle de conformité de cette nouvelle concentration.</p>										
Blancs	<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</p>										

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	Les gammes de concentrations décrites ci-dessous pour les 8 OTC dans les sédiments ont comme premier point de gamme la limite de quantification : TPhT : 2 à 50 ng.g ⁻¹ MOT, DOT, TCyT, TTBT : 5 à 50 ng.g ⁻¹ MBT, DBT, TBT : 10 à 50 ng.g ⁻¹ Les concentrations sont exprimées en organo-cations et en poids sec de sédiment.																									
Matériaux de référence certifiés utilisés	Sédiment d'eau douce (BCR 646) Celui-ci n'est certifié que pour le MBT, DBT, TBT et le TPhT.																									
Blancs analytiques	Les teneurs en OTC dans les blancs de matrice doivent être inférieures aux LQ pour que les « blancs » soient jugés satisfaisants.																									
Rendement - par molécule	Calcul réalisé sur 7 analyses de sédiment certifié (BCR 646)																									
	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr style="border-top: 2px solid green; border-bottom: 1px solid green;"> <th style="text-align: left;">Substances</th> <th>Concentration certifiée (ng.g⁻¹)</th> <th>Conc moyenne mesurée (ng.g⁻¹)</th> <th>R moyen %</th> <th>CV moyen (%)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>MBT</td> <td>610</td> <td>673</td> <td>110</td> <td>17</td> </tr> <tr> <td>DBT</td> <td>770</td> <td>901</td> <td>117</td> <td>23</td> </tr> <tr> <td>TBT</td> <td>480</td> <td>416</td> <td>87</td> <td>7</td> </tr> <tr style="border-bottom: 2px solid green;"> <td>TPhT</td> <td>29</td> <td>24</td> <td>83</td> <td>29</td> </tr> </tbody> </table>	Substances	Concentration certifiée (ng.g ⁻¹)	Conc moyenne mesurée (ng.g ⁻¹)	R moyen %	CV moyen (%)	MBT	610	673	110	17	DBT	770	901	117	23	TBT	480	416	87	7	TPhT	29	24	83	29
Substances	Concentration certifiée (ng.g ⁻¹)	Conc moyenne mesurée (ng.g ⁻¹)	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)	<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <thead> <tr style="border-top: 2px solid green; border-bottom: 1px solid green;"> <th style="text-align: left;">substances</th> <th>LQ (ng.g⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>MBT</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>DBT</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>TBT</td> <td>10</td> </tr> <tr> <td>TTBT</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>MOT</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>DOT</td> <td>5</td> </tr> <tr> <td>TCyT</td> <td>5</td> </tr> <tr style="border-bottom: 2px solid green;"> <td>TPhT</td> <td>2</td> </tr> </tbody> </table>	substances	LQ (ng.g ⁻¹)	MBT	10	DBT	10	TBT	10	TTBT	5	MOT	5	DOT	5	TCyT	5	TPhT	2							
substances	LQ (ng.g ⁻¹)																									
MBT	10																									
DBT	10																									
TBT	10																									
TTBT	5																									
MOT	5																									
DOT	5																									
TCyT	5																									
TPhT	2																									
Spécificité de la méthode	Interférents identifiés : néant matrice testée : sédiment de rivière																									
Incertitudes (%) sur les résultats - par niveau de concentration	Méthode d'évaluation : NF T 90-220, approche 3 Facteur d'élargissement : k = 2 60% (à la limite de quantification)																									

Référence de la fiche : MA39

Contacts

Auteur	Karine TACK, Laurent MEUNIER
Institut	INERIS
Adresses mail	Karine.tack@ineris.fr , laurent.meunier@ineris.fr