

# Journée technique Analyse des Organoétains



## Plan de la formation

**1. Contexte sur les organoétains (OTC)**

**2. Méthodes d'analyses des OTC**

**3. Analyse des OTC par le couplage  
GC-ICPMS**

## Plan de la formation

**1. Contexte sur les organoétains (OTC)**

**2. Méthodes d'analyses des OTC**

**3. Analyse des OTC par le couplage  
GC-ICPMS**

## Etain

IA												VIII						
<del>1</del>	<del>2</del>											<del>3</del>	<del>4</del>	<del>5</del>	<del>6</del>	<del>7</del>	<del>8</del>	He
3	4											5	6	7	8	9	10	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
6.94	9.0121											10.81	12.011	14.007	15.999	18.998	20.179	
11	12											13	14	15	16	17	18	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
22.990	24.305											26.981	28.086	30.973	32.06	35.453	39.948	
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	
<del>K</del>	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
<del>39.098</del>	40.08	44.956	47.88	50.942	51.996	54.938	55.847	58.933	58.71	63.546	65.38	69.723	72.59	74.922	78.96	79.904	83.80	
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
85.467	87.62	88.906	91.224	92.906	95.94	98.906	101.07	102.905	106.42	107.868	112.411	114.818	118.710	121.757	127.60	126.905	131.29	
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
132.905	137.327	138.905	178.49	180.948	183.855	186.207	190.23	192.225	195.084	196.967	200.59	204.37	207.2	208.98	(209)	(210)	(222)	
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110									
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun									
(223)	(226.025)	(227)	(261)	(262)	(263)	(262)	(265)	(266)	(272)									
Lanthanide Series																		
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu					
140.12	140.908	144.24	(145)	150.4	151.965	157.25	158.925	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.967					
Actinide Series																		
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr					
232.0377	231.03688	238.02891	237.04817	(244)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(261)	(262)	(260)					

## L'étain et les OTC

Etain: Sous forme inorganique (minérale)



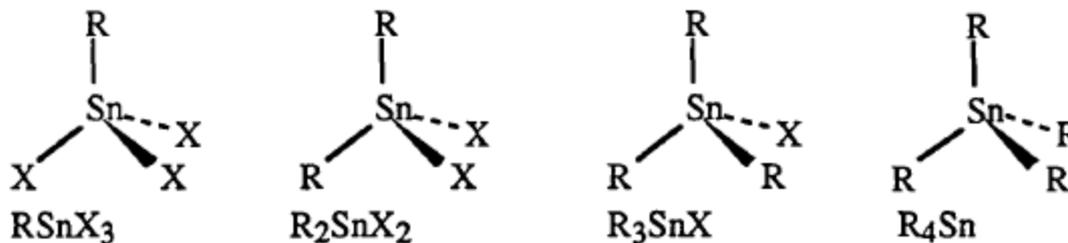
**Organoétains (OTC): origine anthropique**



OTC bien plus toxique que la forme minérale

## Contexte

- Organoétains (OTC): composés organiques contenant une liaison étain – carbone
- Formule des OTC :  $R_n SnX_{(4-n)}$  avec  $n=\{1 ; 2 ; 3 ; 4\}$



**Composé mono, di, tri et tétra substitué de l'étain**

## Utilisation industrielle des OTC

<b>Composé</b>	<b>Application</b>
Monobutylétain (MBT)	stabilisateur de chlorure de polyvinyle (PVC) catalyseur précurseur pour traitement du verre
Dibutylétain (DBT)	stabilisateur de PVC catalyseur pour mousses polyuréthanes et silicones imperméabilisants
Tributylétain (TBT, biocide, surtout fongicide et mollusquicide; désinfectant)	peintures antifouling traitement du bois et des pierres préservation des textiles peintures à l'eau tuyauterie et système de refroidissement industrie du papier industrie du cuir brasserie maçonnerie lutte contre parasites
Triphénylétain (TPT, fongicide)	pesticide agrochimique peintures antifouling

## Contexte

---

### Composés d'organoétains

### Hautement toxiques pour

---

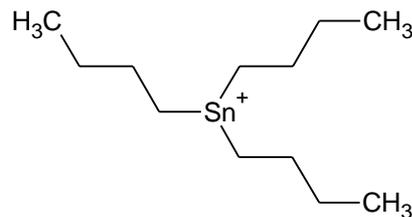
Triméthylétains	Insectes, oiseaux et mammifères
Triéthylétains	Mammifères
Tripopylétains	Bactéries Gram négatif
Tributylétains	Poissons, mollusques, champignons et bactéries Gram positif
Triphénylétains	Poissons, champignons et mollusques
Tricyclohexylétains	Acariens

---

Source: Bertrand, E., Girard D. & Savy A.(2005). *Approche d'évaluation de toxicité des organoétains en mélange*. Rennes.

## Contexte

Le plus largement utilisé et l'un des plus toxiques des OTC est le tributylétain (TBT).



toxicité selon leur degré de substitution :  
 Mono-substitué < Di-substitué < Tri-substitué

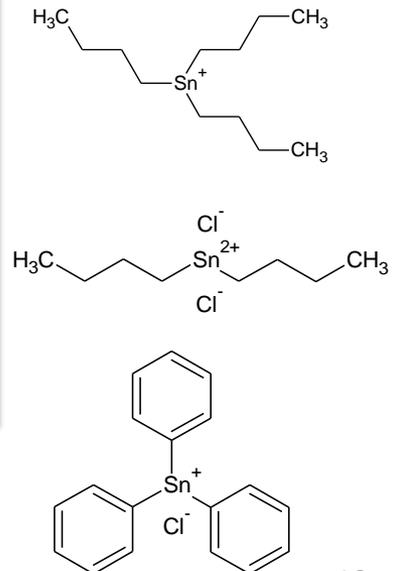


**Besoin de spéciation des OTC**

# Contexte

## Réglementation Directive Cadre Eau (DCE)

Liste des substances prioritaires	NQE (Circulaire DCE 2007/23 du 07/05/2007)	NQE /3
Tributylétain cation	0,2 ng/L	0,06 ng/L cation
Dichlorure de Dibutylétain	170 ng/L cation	57 ng/L cation
Chlorure de Triphénylétain	10 ng/L cation	3,3 ng/L cation



## Mesure des OTC

### Méthodes analytiques officielles

- **Qualité de l'eau**                      **Norme NF EN ISO 17353**
- **Qualité de l'eau**                      **Norme NF T90-250**  
**(sédiments)**
- **Qualité du sol**                        **Norme NF ISO 23161**
- **Pas de méthode normalisée pour les biotes**

## Contexte

### Essais interlaboratoires sur les substances prioritaires de la Directive Cadre Eau Organoétains (septembre 2008)

#### Principales conclusions

- Les laboratoires rencontrent des difficultés pour analyser les organoétains (à l'exception du tributylétain)
- Les laboratoires simplifient l'utilisation de la norme NF ISO 17353  
Emploi d'un seul étalon interne alors que tous ceux préconisés devraient être utilisés
- La simplification de la norme sur ce point semble ainsi prématurée au regard des résultats des EIL

EIL organoétains



EIL organoetains

## Plan de présentation

**1. Contexte sur les organoétains (OTC)**

**2. Méthodes d'analyses des OTC**

**3. Analyse des OTC par GC-ICPMS**

## L'étain et les OTC

- Analyse totale de l'étain par réaction avec acide nitrique et détermination photométrique
- Utilisation d'autres réactifs (cacitheline, dithiol, ...) avec détection spectrophotométrique
- Absorption atomique (AAS), ICP-AES
- ....

**=> Analyse de l'étain total (Sn + OTC)**



**Spéciation des formes organiques de l'étain**

## Analyse des OTC

### Méthodes d'extraction des OTC

**Eaux:** extraction liquide/liquide, extraction sur support solide, microextraction en phase liquide, microextraction sur support solide

**Sédiments, biotes :** extraction liquide/solide, extraction en phase solide (purification), fluide supercritique

**Table 2**  
Sample techniques of extraction applied within a representative selection of research and application papers dealing with tin speciation analysis in environmental and biological samples using several detectors.

Matrix	Species	Techniques of Extraction					Reference
		Liquid-Liquid (ELL)	Solid-Phase (SPE)	Supercritical Fluid (SFE)	Soxhlet	Liquid-Phase Microextraction	
Snails, sediments	MBT, DBT, TBT		X				[16]
Coral and branchlets	TBT, DBT, MBT	X					[18]
Mussels, clams and cockles	TBT, DBT, MBT, TPhT, TeBT, TeHT, MOcT, DOcT		X				[19]
Human Urine	TBT, DBT, MBT, TeBT, TPhT, DPhT, MPhT	X					[45]
Standards	TBT, DBT, MBT					X	[52]
Water, sediment and bivalve mussels	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, MOcT, DOcT, TOcT					X	[61]
Waters, sediment and mussel	MBT, DBT, TBT	X					[84]
Sediment	BT, PhT	X					[90]
Environmental and biological samples	TBT, DBT, MBT					X	[112]
Biota	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT		X				[177]
Oysters, fish	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT		X				[178]
Seawater and sediment	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, MOcT, DOcT, TOcT, Sn inorg	X	X				[179]
Human Urine	TBT, DBT, MBT, TeBT, DPhT, MPhT					X	[180]
Wastewater, seawater	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT	X					[181]
Marine Sediment and biota	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, Sn total				X		[182]
Seawater	MMT, DMT, TMT					X	[183]
Sediments	TBT, DBT, MBT, BT					X	[185]
Sediment and biota	TBT, DBT, MBT	X					[186]
Fish	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT	X					[187]
Environmental samples (sediment, river water, wastewater, sewage sludge, sand and oyster)	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT	X	X				[188]
Waters of rivers, sediments	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, MOcT, DOcT, TOcT	X	X				[189]
Natural Quartz Sand	TBT	X					[190]
Sediments, mussel	MBT, DBT, TBT	X					[191]
Sediments	MBT, DBT, TBT		X				[194]
Shellfish, finfish, water and sediment	MBT, DBT, TBT, TOcT	X	X				[195]
Water, sediment	TBT, DBT, MBT	X	X				[196]
Soil, sediment	TMT, DMT, MMT, TBT, DBT, MBT, DOcT, MOcT		X				[197]
Oyster	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT		X				[198]
Oysters, fish	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT		X				[199]
Seawater, sediment	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, TOcT, DOcT, MOcT	X	X				[200]
Water	MBT, DBT, TBT, MPhT, DPhT, TPhT					X	[201]
Sediments	MBT, DBT, TBT		X				[202]
Water, sludge	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT	X	X				[203]
Sediment	DBT, TBT		X				[204]
Soils	TPhT		X				[205]
Sediment	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT		X				[206]
Soil	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, TOcT, DOcT, MOcT		X				[209]
Sediment	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT	X					[210]
Tin stock standard solution	TBT, DBT, MBT		X				[211]
Agricultural Soils	Fenbutatin oxide (FBTO): (bis[tris(2-methyl-2-phenylpropyl)tin])	X					[212]
Beans, algae	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT		X				[213]
Textile, plastic	TBT, TPhT, TeT		X				[216]
Shellfish	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT		X				[217]
Water	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT					X	[218]

R. Carvalho Oliveira, R. Erthal Santelli,  
Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review, Talanta, 82, 2010, 9-24

**Table 2**  
Sample techniques of extraction applied within a representative selection of research and application papers dealing with tin speciation analysis in environmental and biological samples using several detectors.

Matrix	Species	Techniques of Extraction					Reference
		Liquid-Liquid (ELL)	Solid-Phase (SPE)	Supercritical Fluid (SFE)	Soxhlet	Liquid-Phase Microextraction	
Snails, sediments	MBT, DBT, TBT		X				[16]
Coral and branchlets	TBT, DBT, MBT	X					[18]
Mussels, clams and cockles	TBT, DBT, MBT, TPhT, TeBT, TcHT, MOcT, DOcT		X				[19]
Human Urine	TBT, DBT, MBT, TeBT, TPhT, DPhT, MPhT	X					[45]
Standards	TBT, DBT, MBT						[52]
Water, sediment and bivalve mussels	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, MOcT, DOcT, TOcT					X	[61]
Waters, sediment and mussel	MBT, DBT, TBT	X					[84]
Sediment	BT, PhT	X					[90]
Environmental and biological samples	TBT, DBT, MBT					X	[112]
Biota	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT		X				[177]
Oysters, fish	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT		X				[178]
Seawater and sediment	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, MOcT, DOcT, TOcT, Sn inorg	X	X				[179]
Human Urine	TBT, DBT, MBT, TeBT, DPhT, MPhT						[180]
Wastewater, seawater	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT	X					[181]
Marine Sediment and biota	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, Sn total				X		[182]
Seawater	MMT, DMT, TMT					X	
Sediments	TBT, DBT, MBT, BT						
Sediment and biota	TBT, DBT, MBT	X					
Fish	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT	X					
Environmental samples (sediment, river water, wastewater, sewage sludge, land and oyster)	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT	X	X				
Waters of rivers, sediments	TBT, DBT, MBT, TPhT, DPhT, MPhT, MOcT, DOcT, TOcT	X	X				

R. Carvalho Oliveira, R. Erthal Santelli, Occurrence and chemical speciation analysis of organotin compounds in the environment: A review, Talanta, 82, 2010, 9-24

## Analyse des OTC

### Méthodes analytiques pour la spéciation des OTC

- **Chromatographie en phase liquide**

Échange d'ions, phase normale, paire d'ions, Chromatographie d'exclusion stérique, fluide supercritique, ...

+ : injection directe des échantillons

- : Interface avec les détecteurs délicate

- **Chromatographie en phase gazeuse**

- : Besoin de dériver les organoétains

+ : Interface plus simple avec les détecteurs

## Analyse des OTC

### Méthodes analytiques pour la spéciation des OTC

- **Chromatographie en phase liquide**

Échange d'ions, phase normale, paire d'ions, Chromatographie d'exclusion stérique, fluide supercritique, ...

+ : injection directe des échantillons

- : Interface avec les détecteurs délicate

- **Chromatographie en phase gazeuse**

- : Besoin de dériver les organoétains

+ : Interface plus simple avec les détecteurs



Méthode analytique généralement choisie

## Analyse des OTC

### Principaux détecteur des OTC après couplage GC

#### **Absorption**

Absorption atomique (AAS)

#### **Emission**

Photomètre de flamme (FPD)

Photomètre de flamme pulsée (PFPD)

Spectrométrie d'émission atomique couplée à une torche à plasma (ICP AES)

#### **Masse:**

Spectromètre de masse (MS)

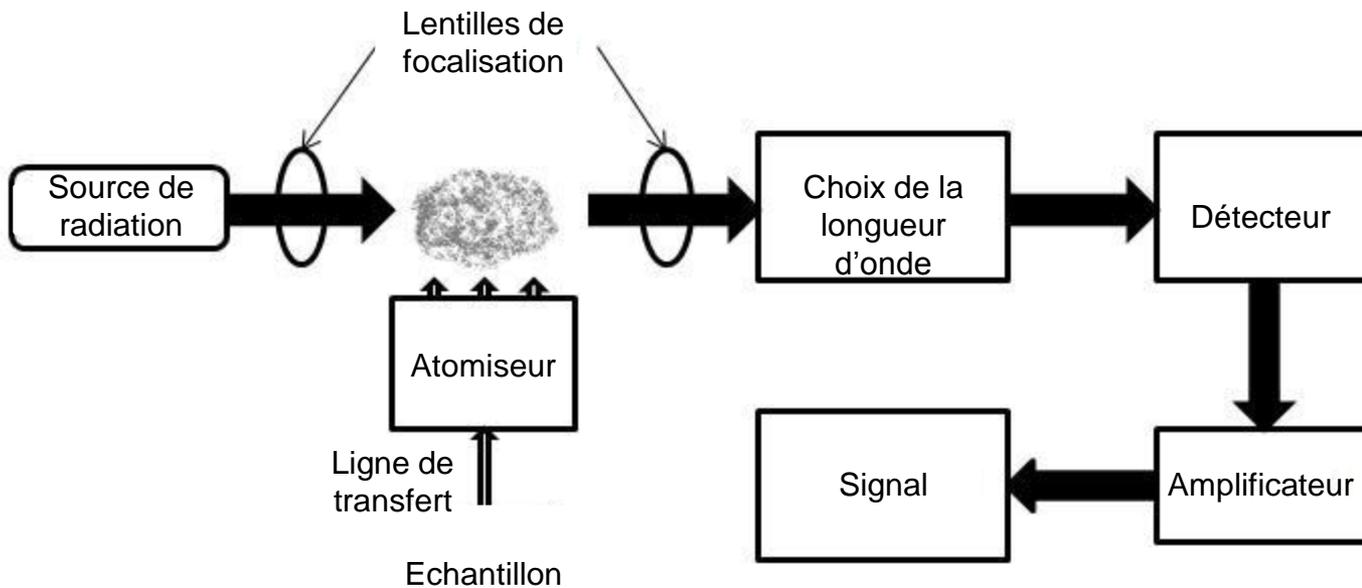
Spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)

Détection par ionisation de flamme (FID) possible (mais peu sensible)

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

Détection par absorption atomique (AAS) → Loi de Beer-Lambert



Espèce ionisé dans une flamme ou un four (quartz ou graphite)

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par photométrie de flamme (FPD)

#### Flamme continue

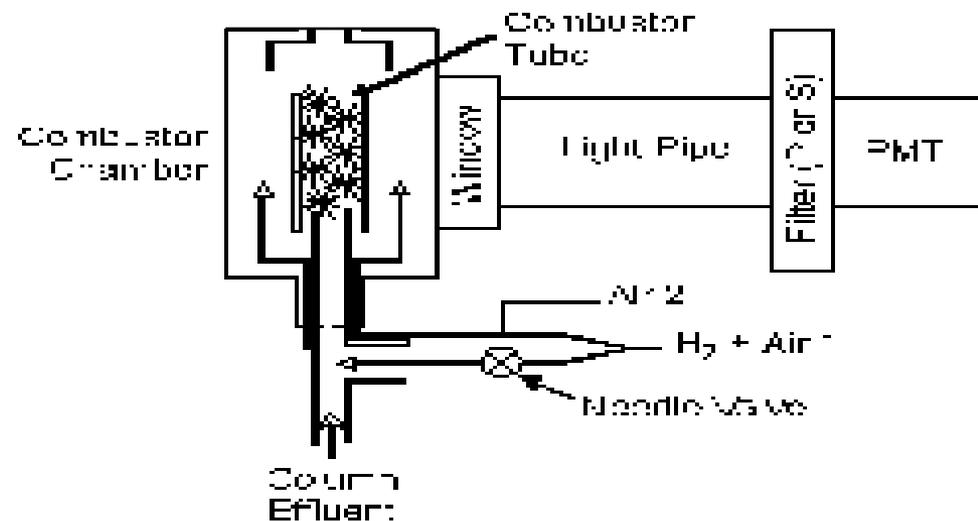
H<sub>2</sub>: ~200 mL/min

Air: ~100 -300 mL/min

Filtre: 690 nm

(lien Sn-H, lumière rouge)

Large quantité d'hydrogène nécessaire



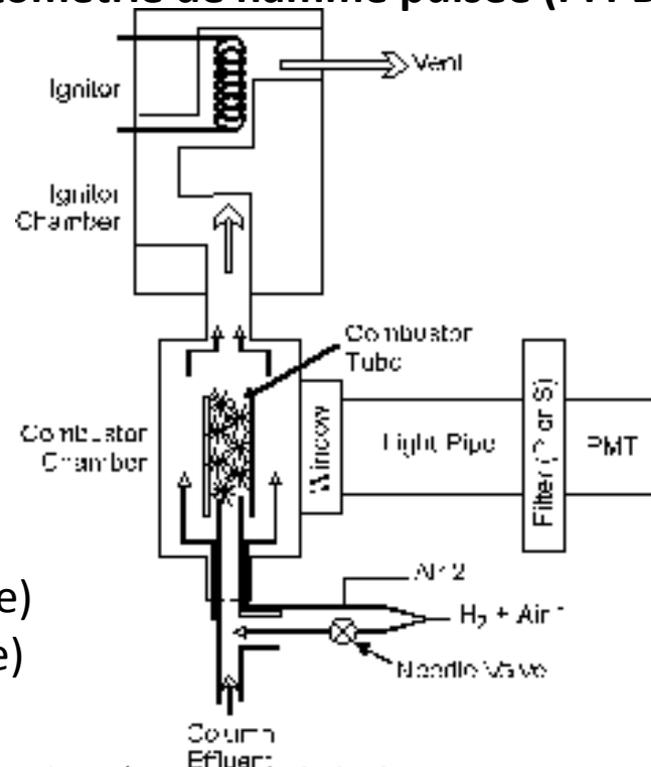
## Analyse des OTC

### Détection des OTC

#### Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)

**Flamme pulsée**  
3 à 4 cycle par seconde

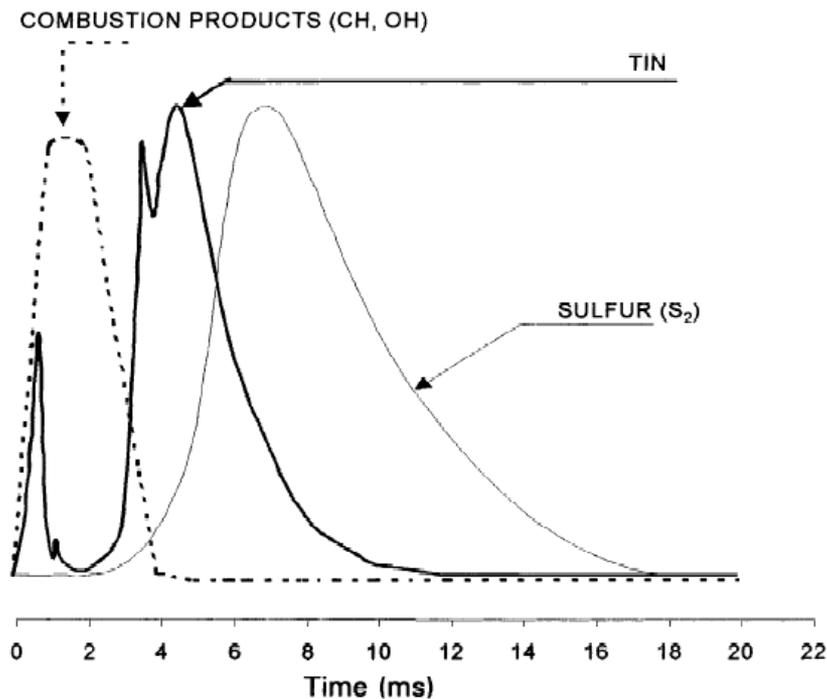
Filtre:  
690 nm (lien Sn-H, lumière rouge)  
390 nm (lien Sn-C, lumière bleue)



# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)

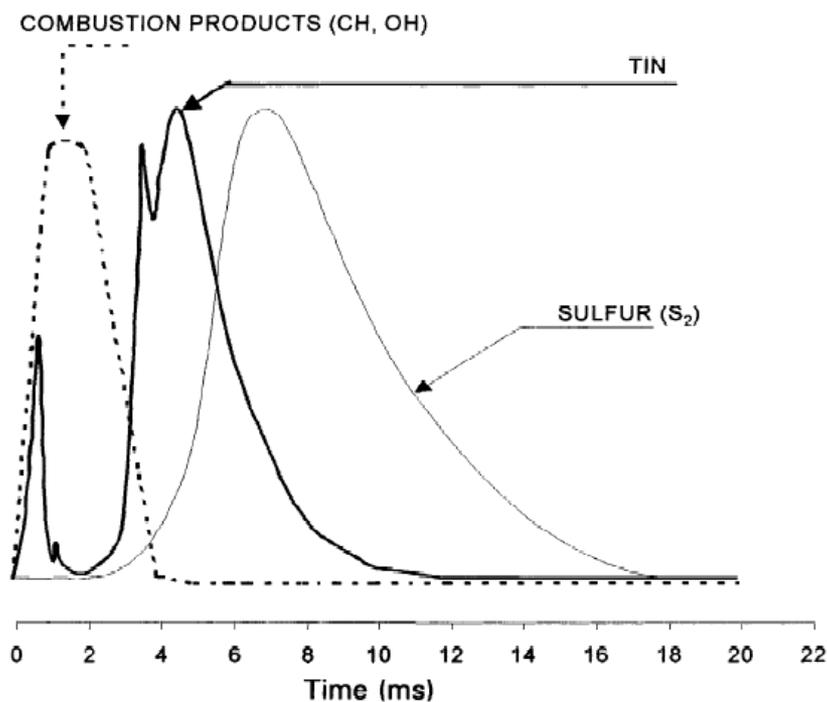


- Emission de lumière retardée  
Meilleure sélectivité  
Meilleure sensibilité
- 5 à 10 fois plus sensible que le FPD
- Consommation réduite de gaz  
(40 ml/min d'air et 10 mL/min d'hydrogène)

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)



Température 350°C

Gaz de combustion\*

Air 1 22 mL/min

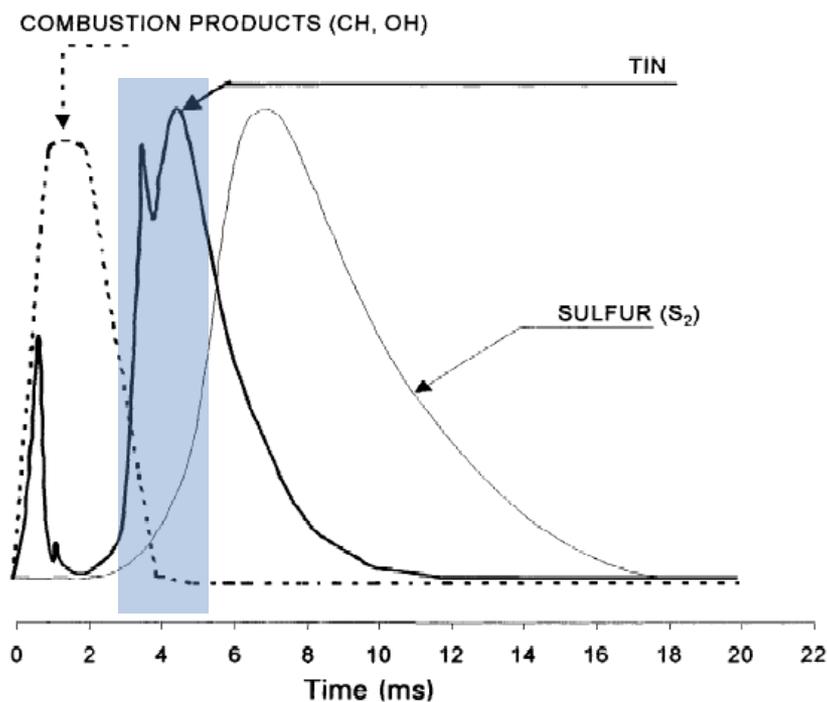
H<sub>2</sub> 25 mL/min

Air 2 30 mL/min

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)



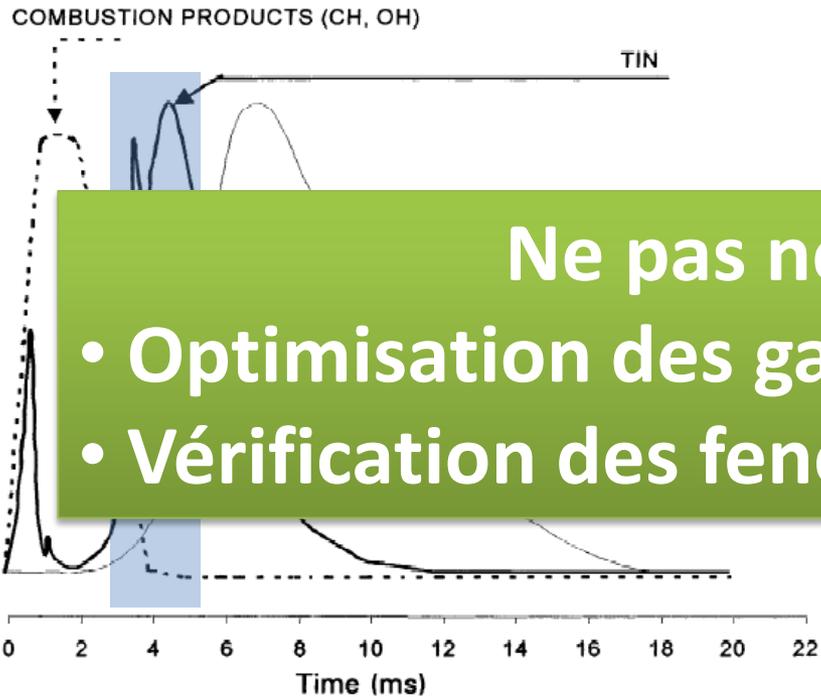
- Filtre à 390 nm
- Meilleures limites de détection
- Fenêtres réduites pour éviter les interférences du soufre\*

- Délais d'acquisition 3.0 ms
- Temps d'enregistrement 2.0 ms

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)



• Filtre à 390nm

**Ne pas négliger**

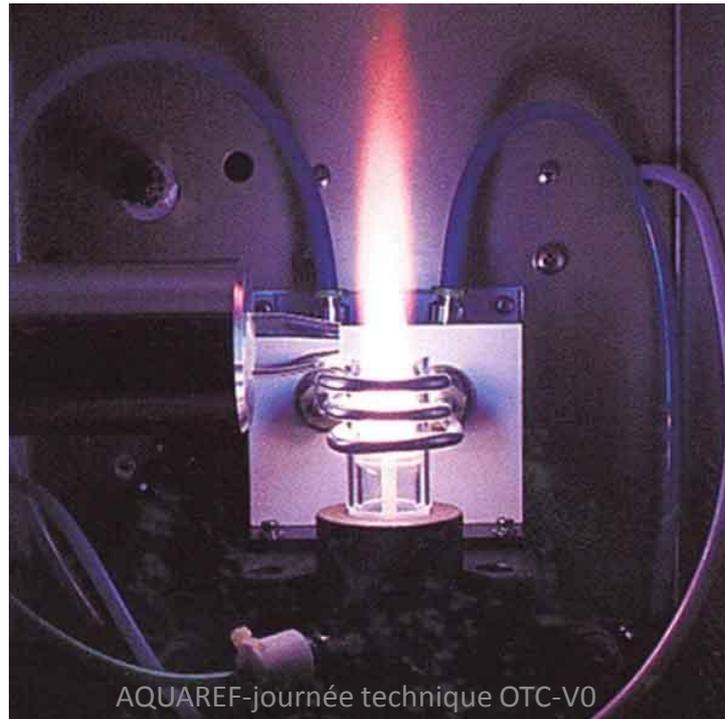
- Optimisation des gaz (H<sub>2</sub>, Air)
- Vérification des fenêtres d'acquisition

## Analyse des OTC

### Détection des OTC

**Spectroscopie d'émission avec la spectroscopie atomique au plasma  
ICP-AES**

Détection de la  
lumière émise



Plasma d'argon  
(8000 K)

Ionisation/excitation  
des composés cibles

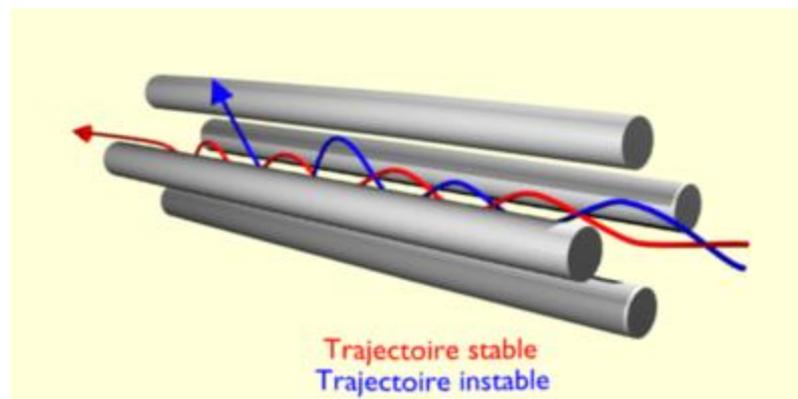
# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par spectrométrie de masse (MS)

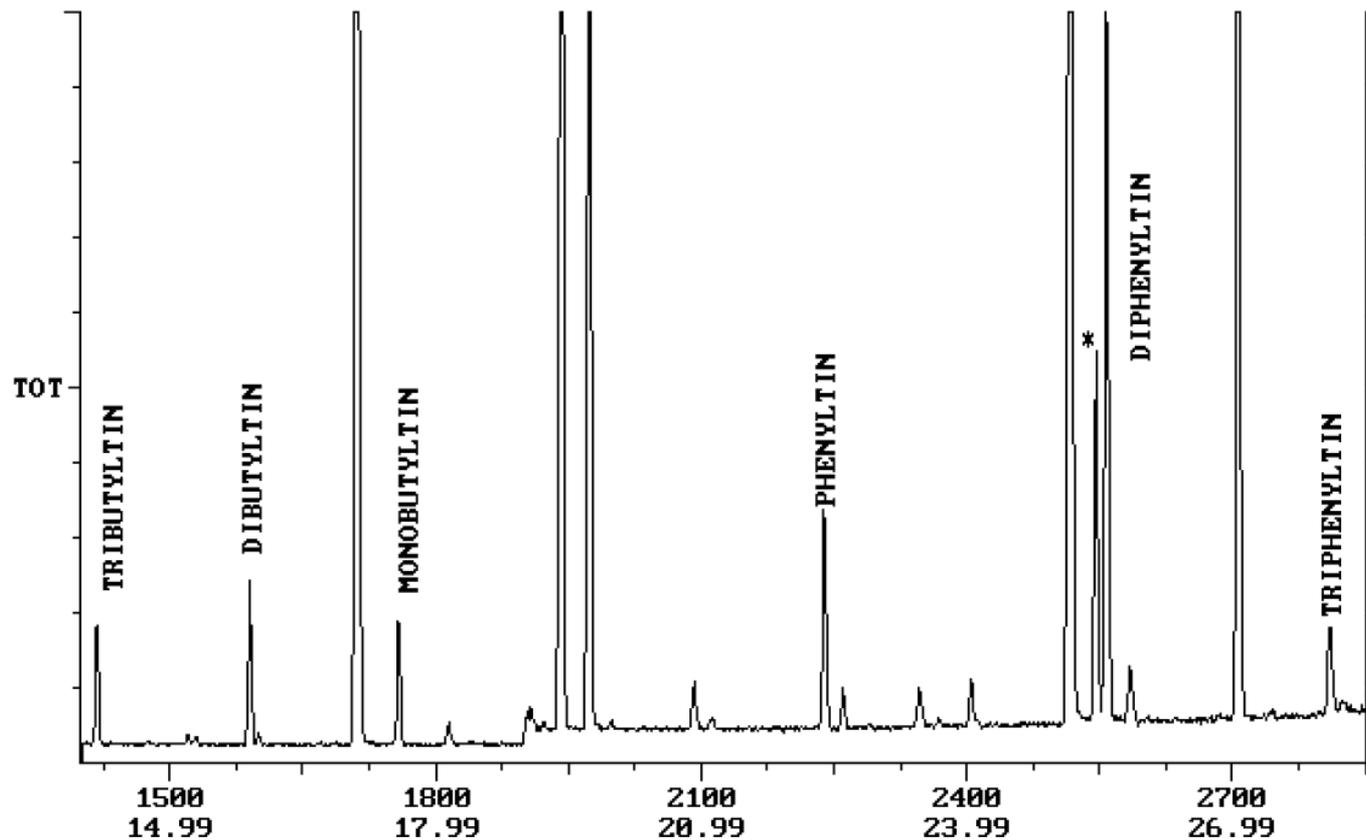
- Permet de détecter et de quantifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, (et de caractériser leur structure chimique).
- Le principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ )

Exemple:  
Quadripôle



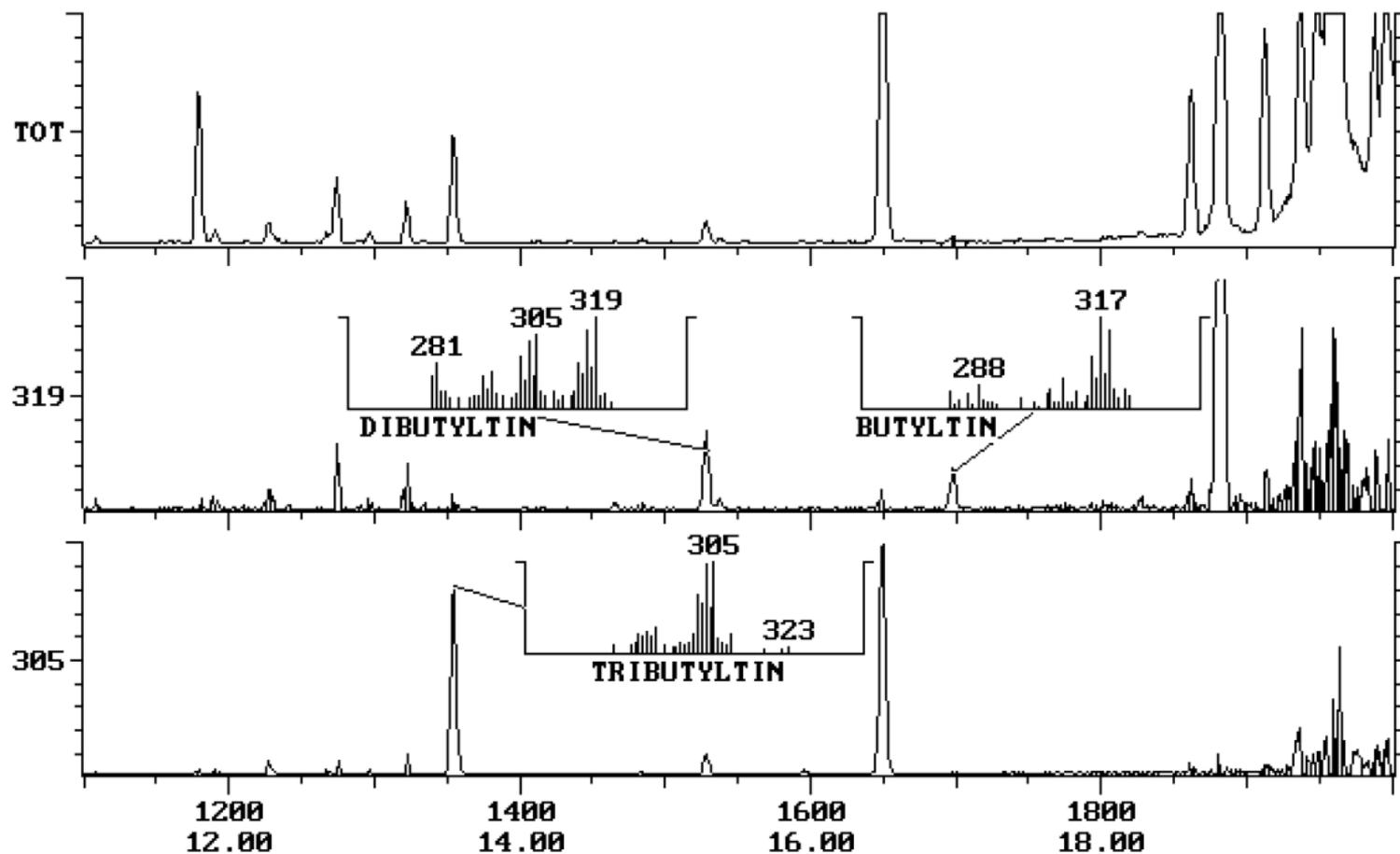
# Analyse des OTC

Détection par spectrométrie de masse (MS)



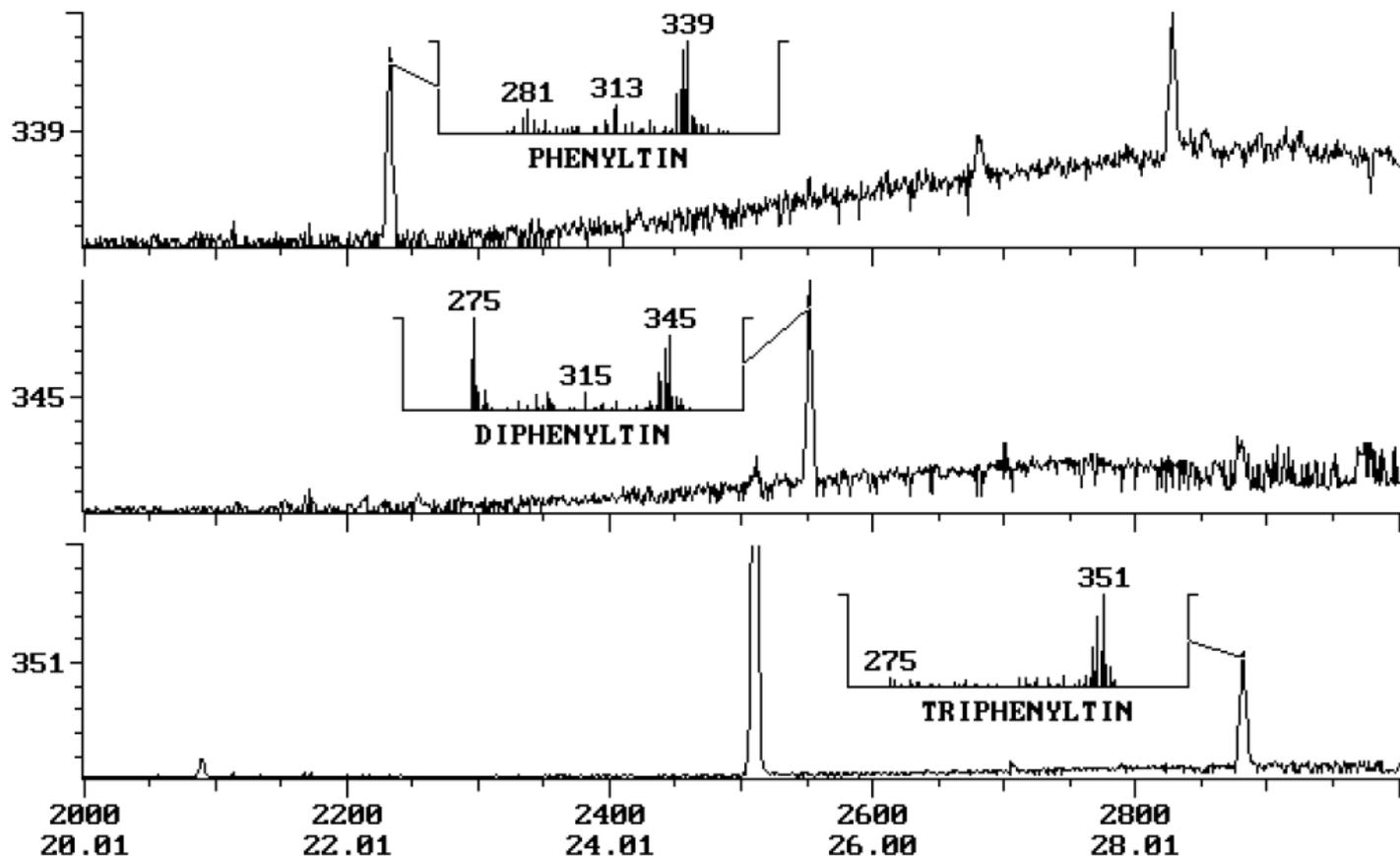
## Analyse des OTC

### Détection par spectrométrie de masse (MS)



# Analyse des OTC

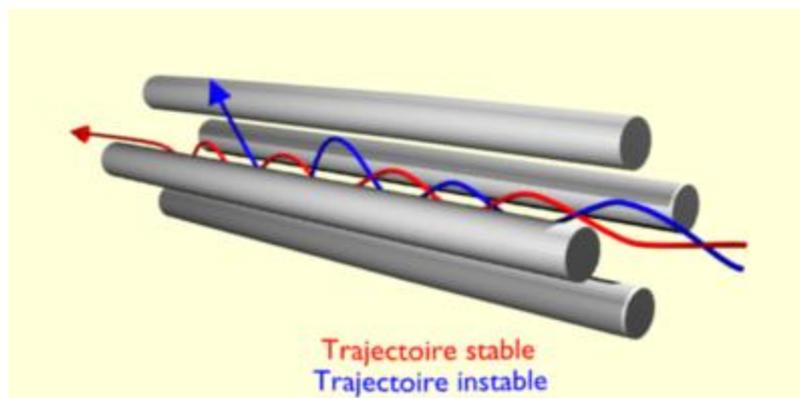
## Détection par spectrométrie de masse (MS)



# Analyse des OTC

## Détection des OTC

### Détection par spectrométrie de masse (MS)



Autres applications

**Détection en mode SIM**  
(single ion monitoring)

Ion caractéristiques des  
organoétains

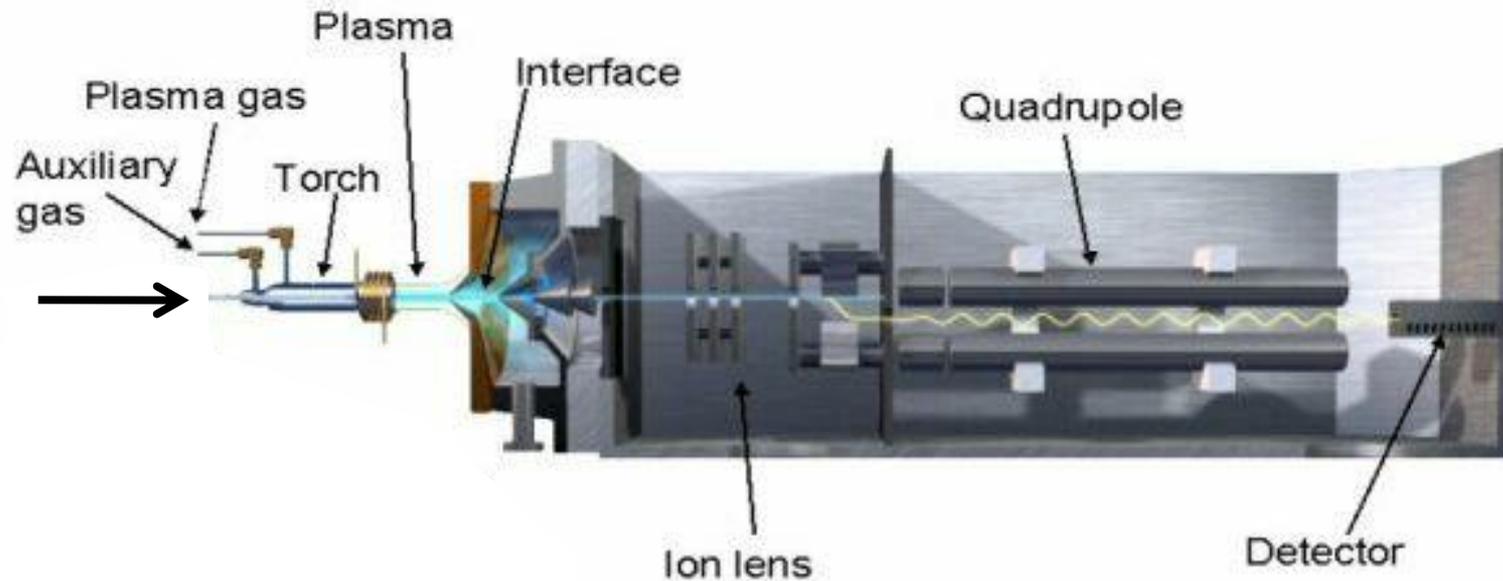
Plus sélectifs et meilleure  
sensibilité

**Risque:** possibilité de  
doser des interférents!!

# Analyse des OTC

## Détection des OTC

Spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)



# Analyse des OTC

## Comparaison détecteurs pour OTC

Avec couplage GC

	Coût	Coût de fonctionnement	Sensibilité (LD) en pg Sn
FPD	+	+	3.3-5.5
PFPD	+	+	0.07-0.38
AAS	++	+	20-90
MS	+++	++	0.1 <sup>1,2</sup>
ICP-AES	++	++	0.1 <sup>2</sup>
ICP-MS	+++	+++	0.015-0.035*

\*: en salle blanche

**Analyse des OTC**

**Analyse de l'eau**

**Norme NF EN ISO 17353**

**Qualité de l'eau**

**Dosage de composés organostanniques sélectionnés**

**Méthode par chromatographie en phase gazeuse**

**Gamme de travail: 10 ng/L à 1 000 ng/L**

# Analyse des OTC

## Norme NF EN ISO 17353

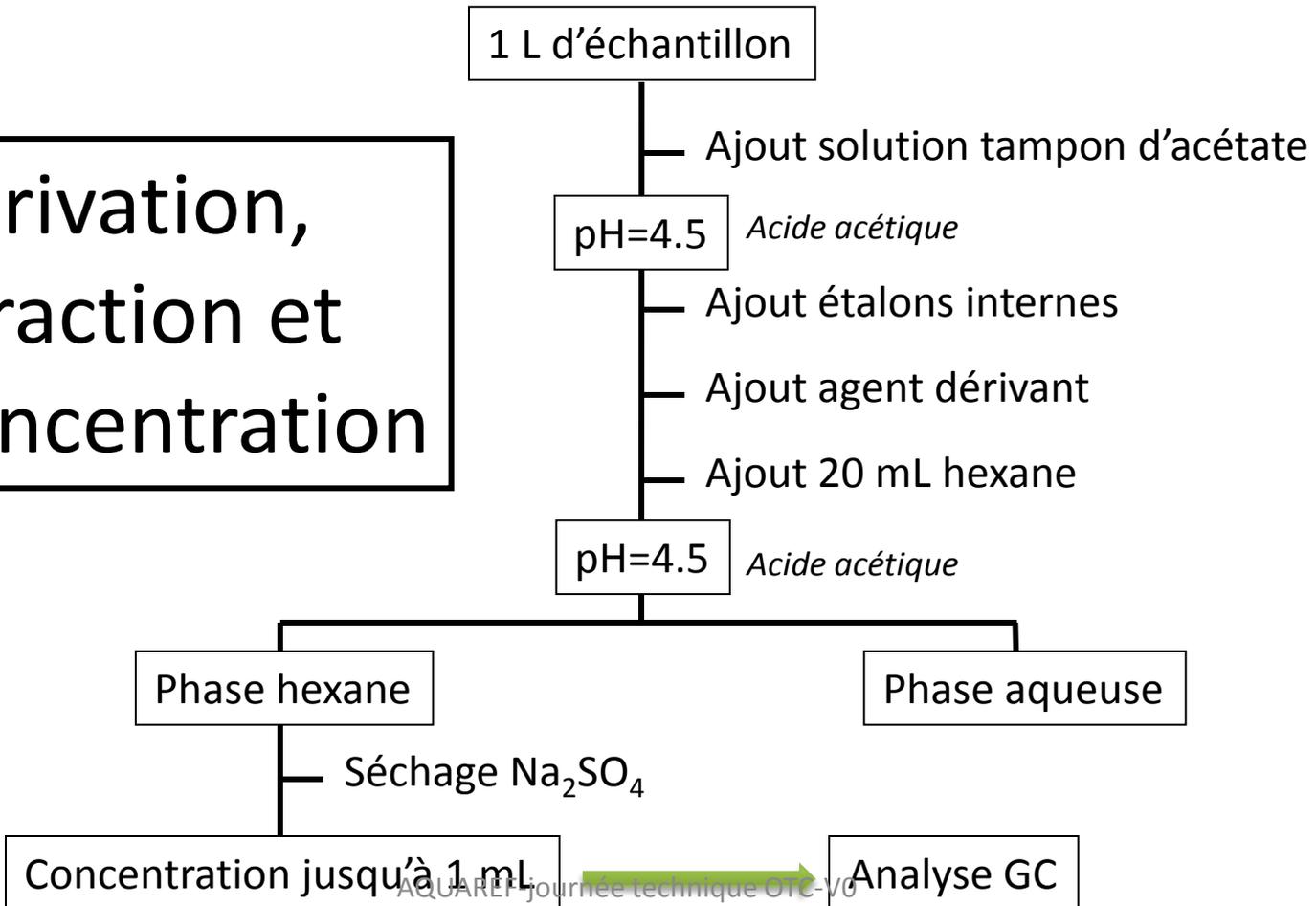
**Dosage de composés organostanniques sélectionnés**  
**Méthode par chromatographie en phase gazeuse**

$R_n\text{Sn}^{(4-n)+}$	R	$n$	Nom	Acronyme
$\text{BuSn}^{3+}$	Butyl	1	Cation monobutylétain	MBT
$\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$	Butyl	2	Cation dibutylétain	DBT
$\text{Bu}_3\text{Sn}^+$	Butyl	3	Cation tributylétain	TBT
$\text{Bu}_4\text{Sn}$	Butyl	4	Tétrabutylétain	TTBT
$\text{OcSn}^{3+}$	Octyl	1	Cation monoocetylétain	MOT
$\text{Oc}_2\text{Sn}^{2+}$	Octyl	2	Cation dioctylétain	DOT
$\text{Ph}_3\text{Sn}^+$	Phényl	3	Cation triphénylétain	TPhT
$\text{Cy}_3\text{Sn}^+$	Cyclohexyl	3	Cation tricyclohexylétain	TcyT

# Analyse des OTC

## Norme NF EN ISO 17353

Dérivation,  
extraction et  
préconcentration



Analyse des OTC

Norme NF EN ISO 17353

1 L d'échantillon

Ajout solution tampon d'acétate

Dérivation

**Constat EIL Organoétains 2008**  
**Faire des blancs**  
**(contrôler contamination)**

Phase hexane

Phase aqueuse

Séchage  $\text{Na}_2\text{SO}_4$

Concentration jusqu'à 1 mL

Analyse GC

## Analyse des OTC

### Recommandations

# Lavage de la verrerie

- Suivre recommandation de la norme

Lavage à l'acide nitrique

## Analyse des OTC

Dérivation,  
extraction et  
préconcentration

- Accroît la tension de vapeur et rend les organoétains volatils pour pouvoir être analysés en GC
- Pour séparer sélectivement les composés à extraire de la matrice et ainsi réduire les interférences lors de l'analyse chromatographique
- Pour faciliter l'extraction et la préconcentration des composés cibles

# Analyse des OTC

## Norme NF EN ISO 17353

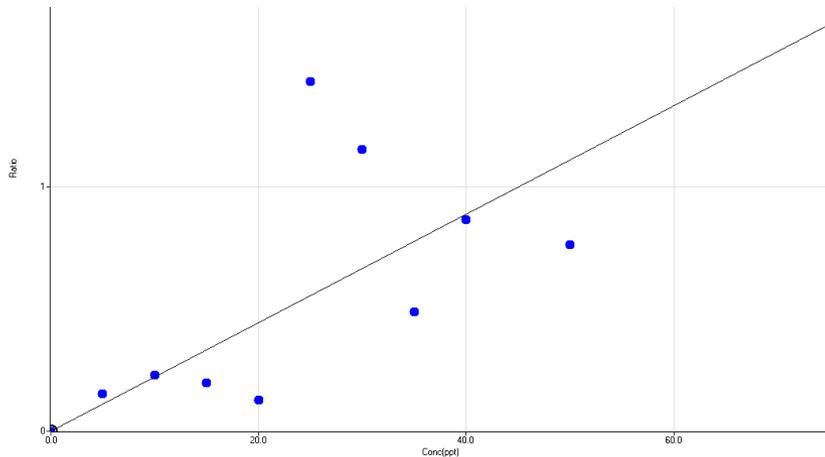
- Solution tampon d'acétate: 1 M d'acétate de sodium (titrer avec de l'acide acétique pour atteindre un pH=4.5)
- Agent dérivant: Alkylation pour obtenir des organoétains volatils

Tétraéthyle Borate de sodium (NaBEt<sub>4</sub>)



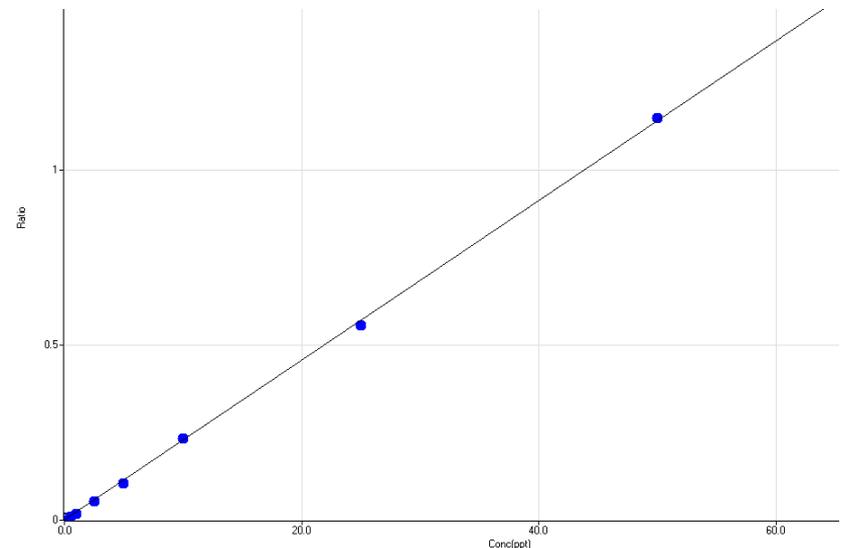
Assez réactif et à utiliser absolument à un pH précis

# Analyse des OTC



**Droite d'étalonnage du TBT sans ajustement du pH**

## Importance de l'ajustement du pH



**Droite d'étalonnage du TBT avec ajustement du pH**

# Analyse des OTC

## Norme NF EN ISO 17353

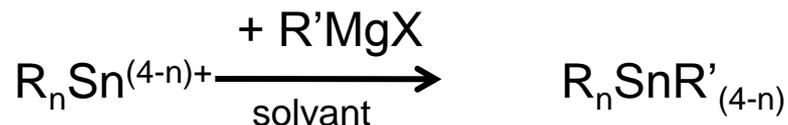
- Solution tampon d'acétate: 1 M d'acétate de sodium (titrer avec de l'acide acétique pour atteindre un pH=4,5)

- Agent dérivant: Alkylation pour obtenir des organoétains volatils

Autre agent dérivant possible:

- Tetra hydruro borate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ )  
(Nombre limité de composés détectables avec ce réactif assez instable)

- Réactif de « Grignard » (éthyle, butyle, pentamagnésien,...)



$n=1,2,3$ ;  $\text{R},\text{R}'$ = groupe organique

Délicat à mettre en œuvre

# Analyse des OTC : les étalons

## Norme NF EN ISO 17353

### Tétraéthyle Borate de sodium ( $\text{NaBEt}_4$ )

Réactivité élevée de l'agent de dérivation, pollution de cette solution fréquente. Il est recommandé:

- 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.

**Le réactif de dérivation est essentiel !!!**  
**Utiliser un produit de dérivation de qualité**

# Analyse des OTC : les étalons

## Norme NF EN ISO 17353

- Le tétrapropylétain (TTPT)       $\longrightarrow$       **Efficacité d'extraction.**
- Le tripropylétain (TPT)       $\longrightarrow$       **Pertes lors de l'évaporation**
- Le monoheptylétain (MHT)       $\longrightarrow$       **Achèvement de la dérivation**
- Le diheptylétain (DHT)       $\longrightarrow$       **Détection des effets de la chromatographie en phase gazeuse (par exemple une discrimination).**

Chaque classe de substitution (mon, di, tri, tétra) est représentée et les différents étalons internes sont aussi représentatifs des différentes classes de composés analysés.

## Analyse des OTC : les étalons

### Norme NF EN ISO 17353

– Le tétrapropylétain (TTPT)  $\longrightarrow$  Efficacité d'extraction.

**Constat EIL Organoétains 2008**  
**Le bien fondé de ne pas utiliser**  
**tous les étalons internes**  
**n'est pas démontré**

des composés analysés.

## Analyse des OTC

### Norme NF EN ISO 17353

- Analyse par chromatographie en phase gazeuse
- Détection

MS: détection par spectrométrie de masse

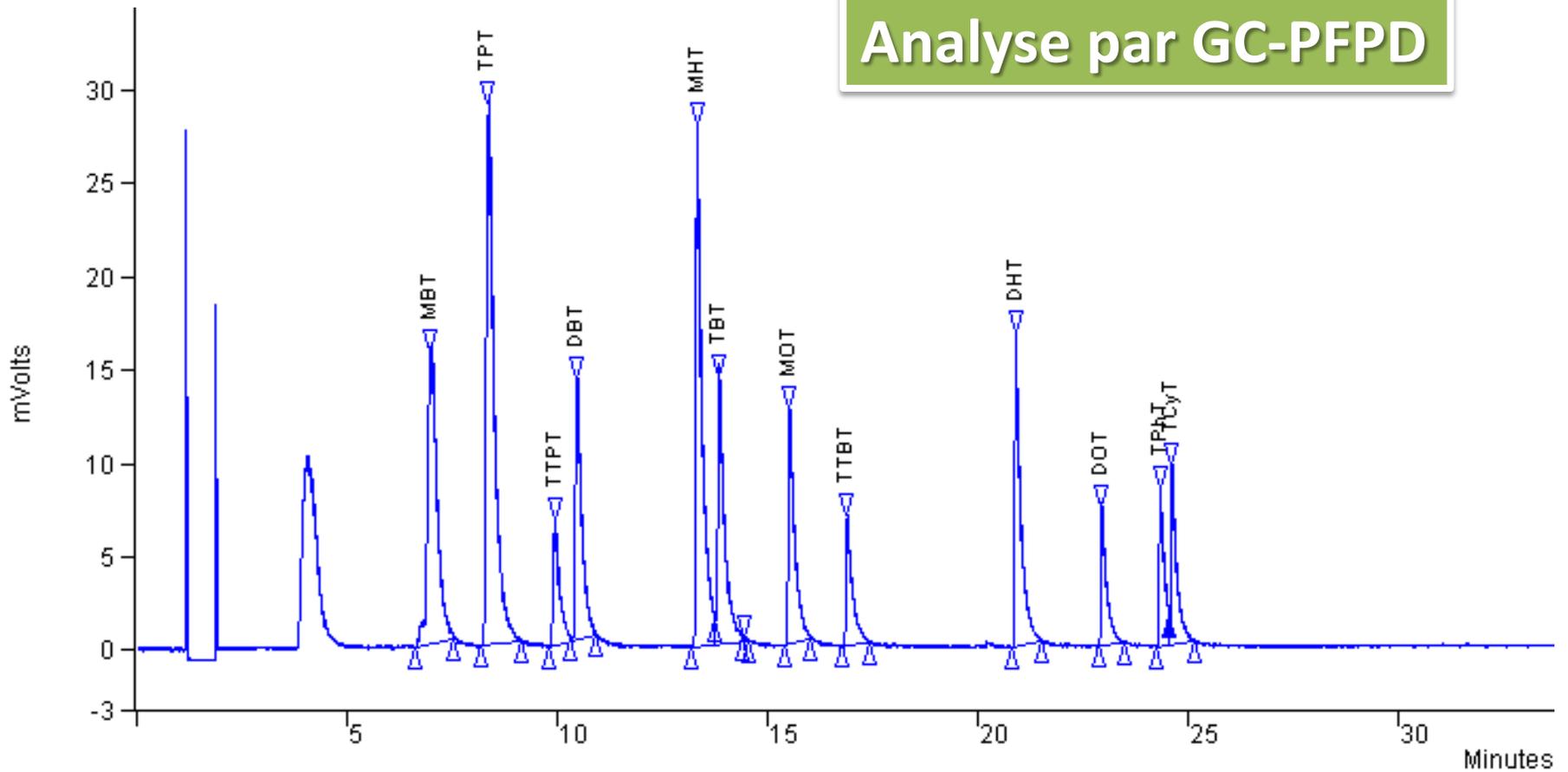
FPD: détection par photométrie de flamme (continue ou pulsée)

AED: détection par émission atomique

ICP-MS: détection par Spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma

## Analyse des OTC

### Analyse par GC-PFPD



**Analyse des OTC**

**Analyse des sédiments**

**Norme XP T 90-250**

**Qualité de l'eau**

**Dosage de certains composés organo-étain  
dans les sédiments**

**Méthode par chromatographie en phase gazeuse**

**Gamme de travail: 20 ng Sn/kg à 2 000 ng Sn/kg matière sèche**

## Analyse des OTC

# Analyse des sédiments

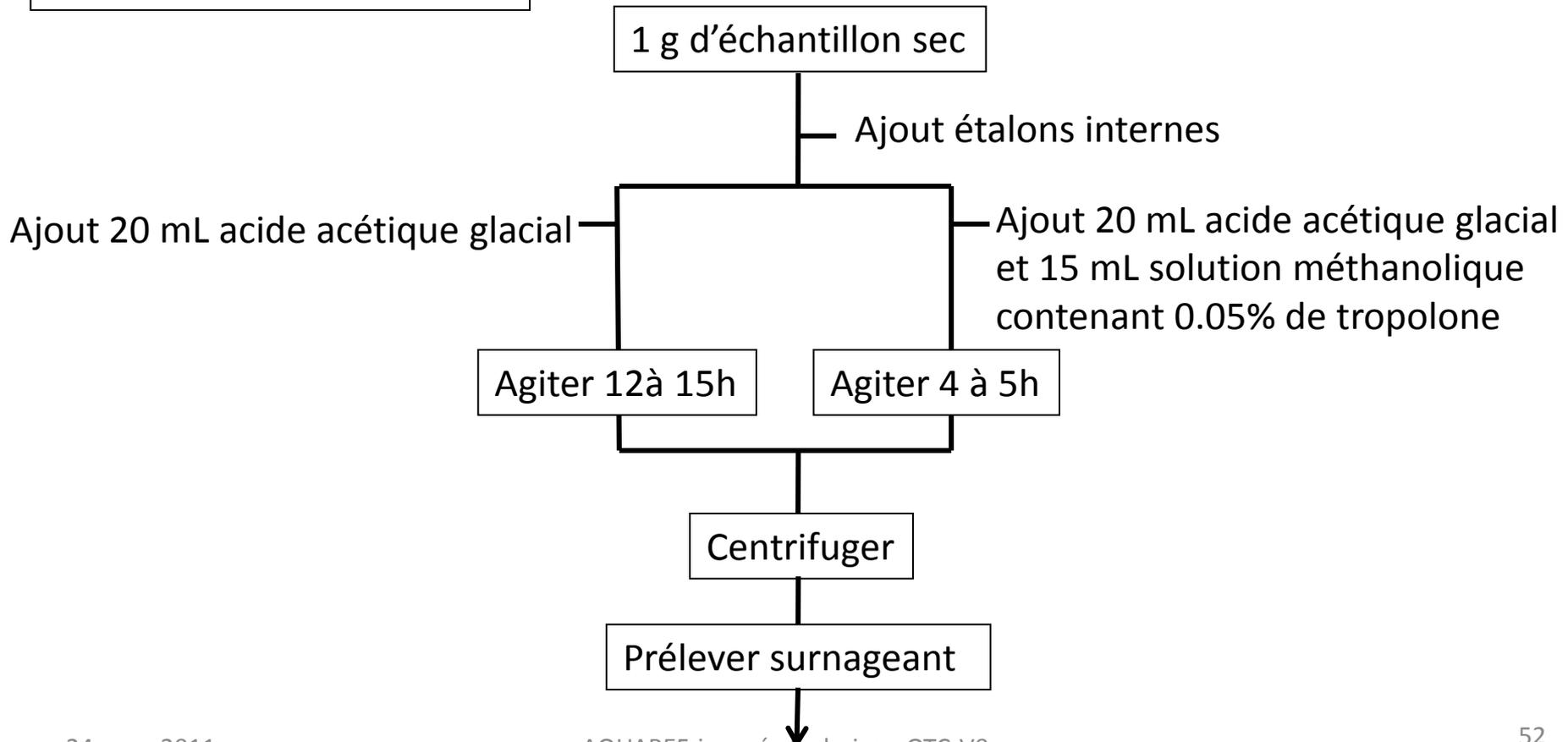
Norme XP T 90-250 (2006)

	Substance	Masse molaire g/mol OTC
MBT	$C_4H_9SnCl_3$	282,19
DBT	$(C_4H_9)_2SnCl_2$	303,83
TBT	$(C_4H_9)_3SnCl$	325,49
TeBT	$(C_4H_9)_4Sn$	347,15
MPhT	$C_6H_5SnCl_3$	302,16
DPhT	$(C_6H_5)_2SnCl_2$	343,69
TPhT	$(C_6H_5)_3SnCl$	385,19
MOcT	$C_8H_{17}SnCl_3$	338,19
DOcT	$(C_8H_{17})_2SnCl_2$	416,06
TOcT	$(C_8H_{17})_3SnCl$	493,19
TcHexT	$(C_6H_{11})_3SnCl$	403,61
MHepT	$C_7H_{15}SnCl_3$	324,19
DHepT	$(C_7H_{15})_2SnCl_2$	387,69
TPrT	$(C_3H_7)_3SnCl$	283,41
TePT	$(C_3H_7)_4Sn$	291,05

# Analyse des OTC

## Norme XP T 90-250

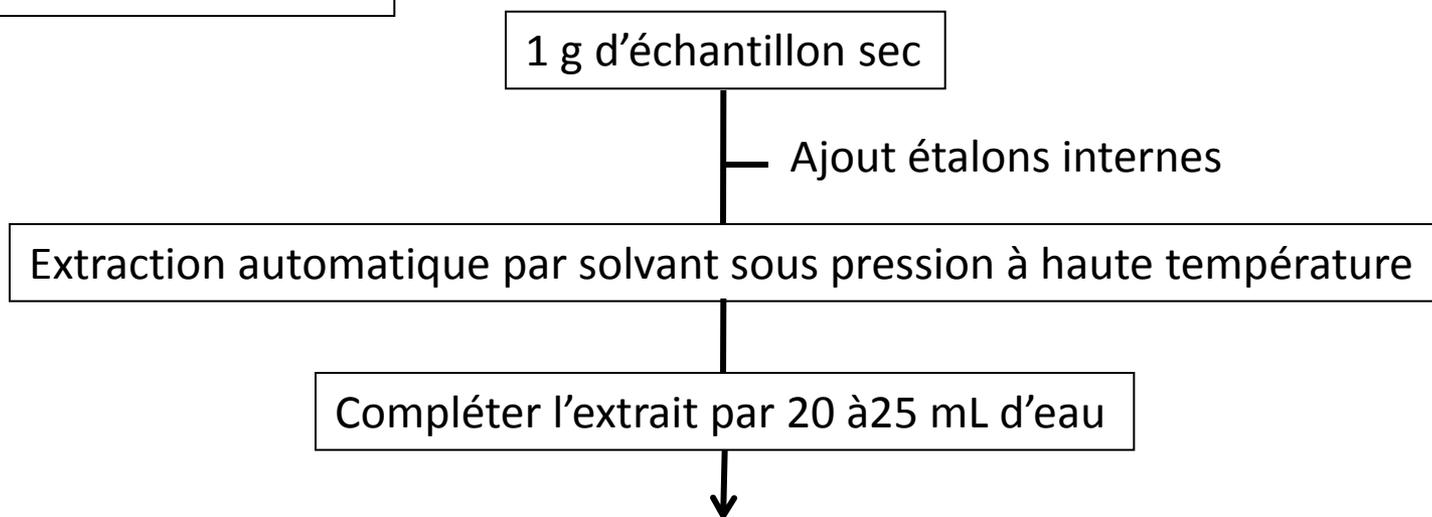
### Méthode d'extraction A



# Analyse des OTC

## Norme XP T 90-250

### Méthode d'extraction B



— Solvant d'extraction: acide acétique à 0,5 mol/l dans le méthanol avec 0,2 % (m/v) de tropolone

# Analyse des OTC : les étalons

## Norme XP T90-250

### Monoétalon

– Le tripropylétain (TPT)



**Pertes lors de l'évaporation**

# Analyse des OTC : les étalons

## Norme XP T90-250

- Le tétrapropylétain (TTPT)       $\longrightarrow$       **Efficacité d'extraction.**
- Le tripropylétain (TPT)       $\longrightarrow$       **Pertes lors de l'évaporation**
- Le monoheptylétain (MHT)       $\longrightarrow$       **Achèvement de la dérivation**
- Le diheptylétain (DHT)       $\longrightarrow$       **Détection des effets de la chromatographie en phase gazeuse (par exemple une discrimination).**

Chaque classe de substitution (mon, di, tri, tétra) est représentée et les différents étalons internes sont aussi représentatifs des différentes classes de composés analysés.

# Analyse des OTC : les étalons

## Norme XP T90-250

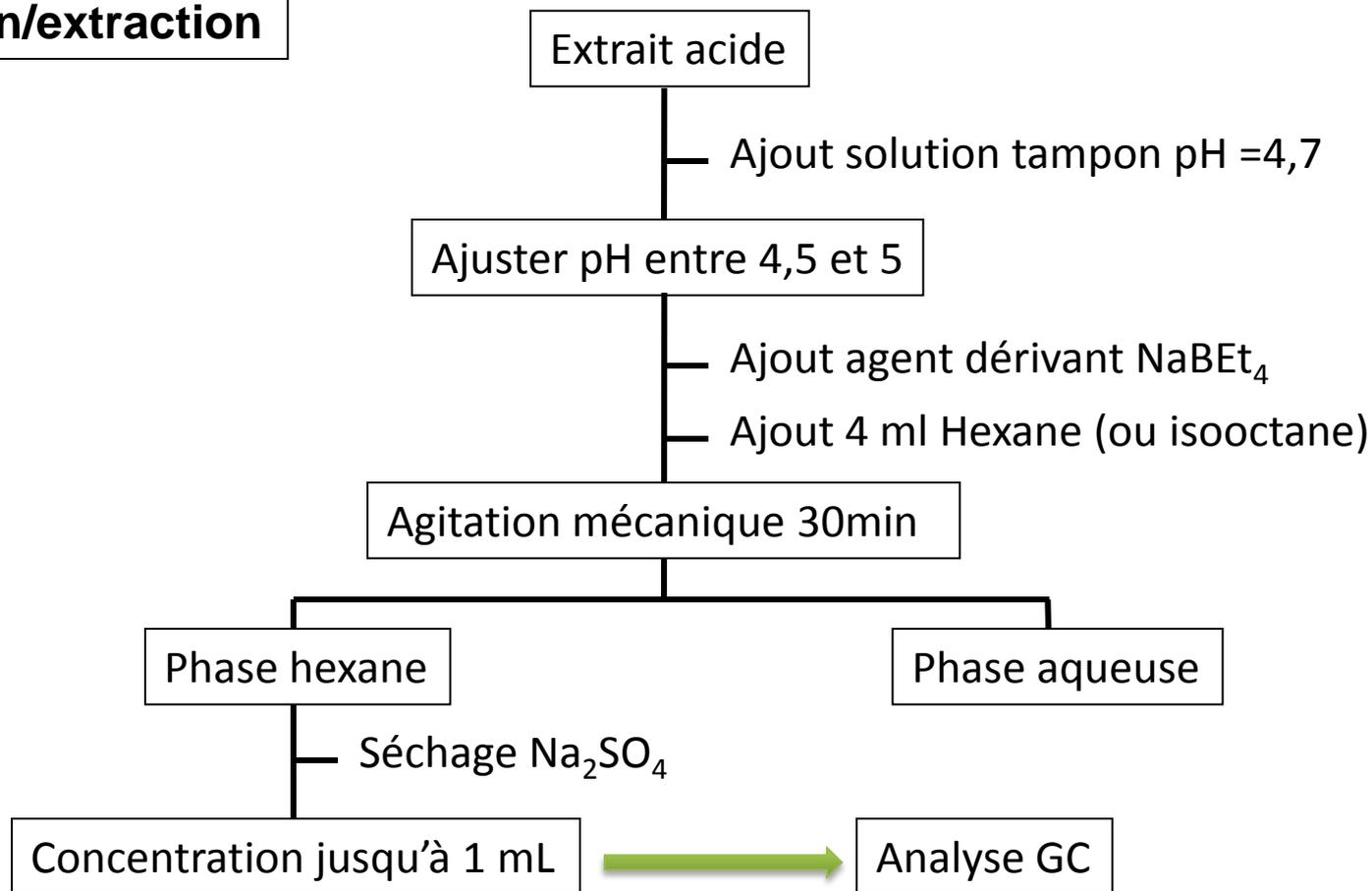
- Le tétrapropylétain (TTPT)       $\longrightarrow$       **Efficacité d'extraction.**
- Le tripropylétain (TPT)       $\longrightarrow$       **Pertes lors de l'évaporation**
- Le monoheptylétain (MHT)       $\longrightarrow$       **Achèvement de la dérivation**
- Le diheptylétain (DHT)       $\longrightarrow$       **Détection des effets de la chromatographie en phase gazeuse (par exemple une discrimination).**

Chaque classe de substitution (mon, di, tri, tétra) est représentée et les différents étalons internes sont aussi représentatifs des différentes classes de composés analysés.

# Analyse des OTC

## Norme XP T 90-250

### Dérivation/extraction



## Analyse des OTC

# Analyse des sols et matériaux apparentés (sédiments, boues)

Norme NF ISO 23161

Qualité du sol

Dosage d'une sélection de composés organostanniques

Méthode par chromatographie en phase gazeuse

Limite de quantification: 10 µg/kg

# Analyse des OTC

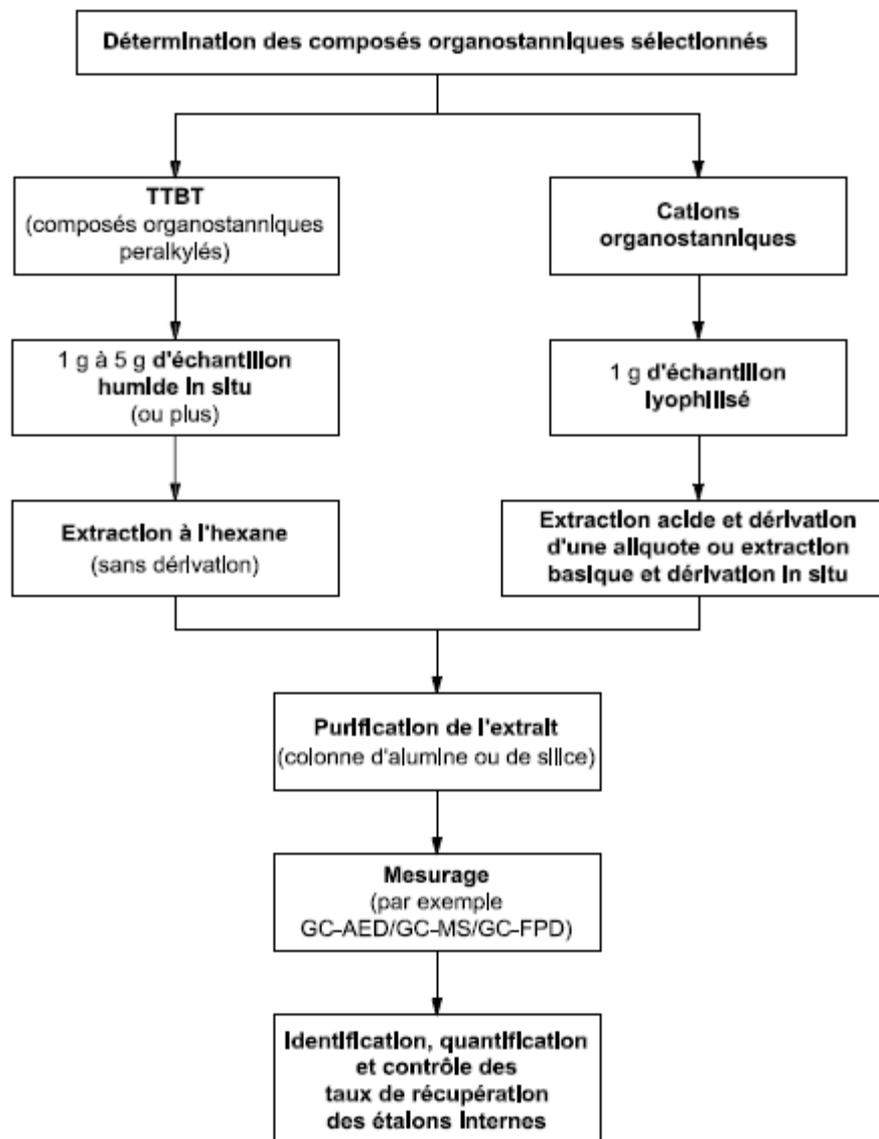
## Norme NF ISO 23161 (2009)

Qualité des sols : Dosage d'une sélection de composés organostanniques

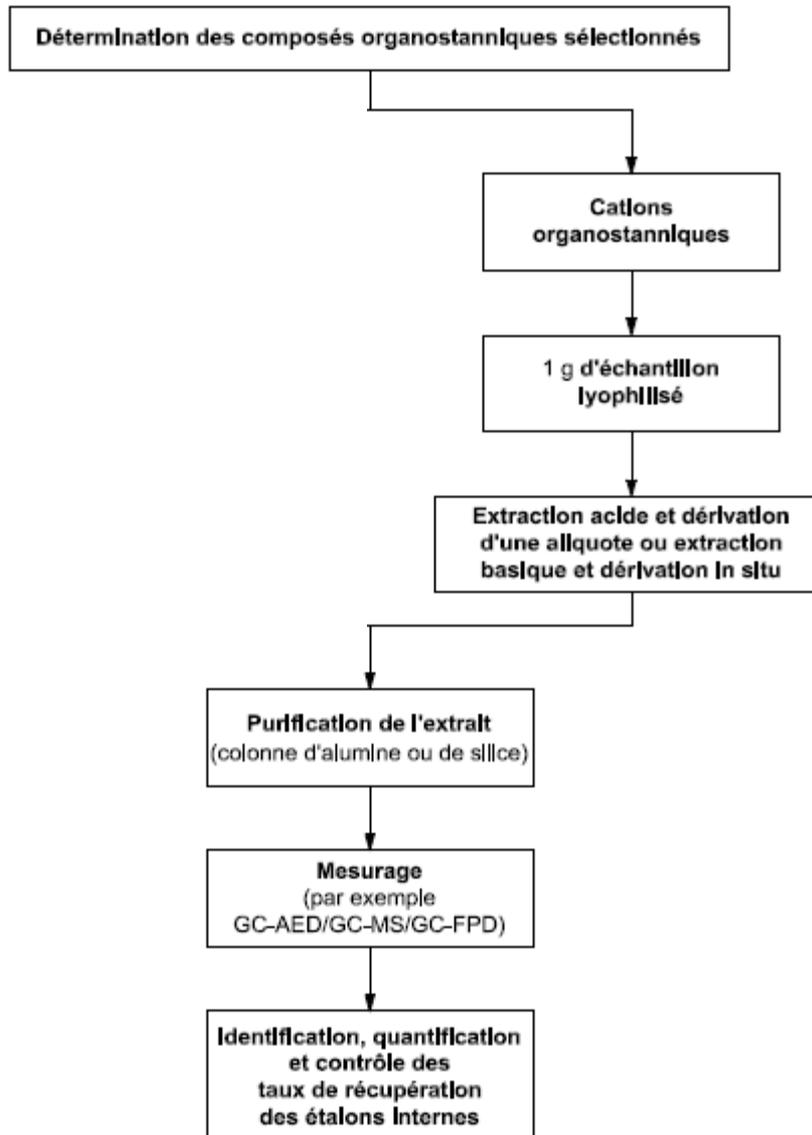
Méthode par chromatographie en phase gazeuse

$R_n\text{Sn}^{(4-n)+}$	R	<i>n</i>	Nom	Acronyme
$\text{BuSn}^{3+}$	Butyl	1	Cation monobutylétain	MBT
$\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$	Butyl	2	Cation dibutylétain	DBT
$\text{Bu}_3\text{Sn}^+$	Butyl	3	Cation tributylétain	TBT
$\text{Bu}_4\text{Sn}$	Butyl	4	Tétrabutylétain	TTBT
$\text{OcSn}^{3+}$	Octyl	1	Cation monoocetylétain	MOT
$\text{Oc}_2\text{Sn}^{2+}$	Octyl	2	Cation dioctylétain	DOT
$\text{Ph}_3\text{Sn}^+$	Phényl	3	Cation triphénylétain	TPhT
$\text{Cy}_3\text{Sn}^+$	Cyclohexyl	3	Cation tricyclohexylétain	TcyT

# Norme NF ISO 23161



# Norme NF ISO 23161



Détermination des composés organostanniques sélectionnés

Catons  
organostanniques

1 g d'échantillon  
lyophilisé

Extraction acide et  
dérivation d'une  
aliquote

Traitement alcalin  
et dérivation in situ

**Norme  
NF ISO 23161**

Détermination des composés organostanniques sélectionnés

Catons  
organostanniques

1 g d'échantillon  
lyophilisé

Extraction acide et  
dérivation d'une  
aliquote

Traitement alcalin  
et dérivation in situ

**Norme  
NF ISO 23161**

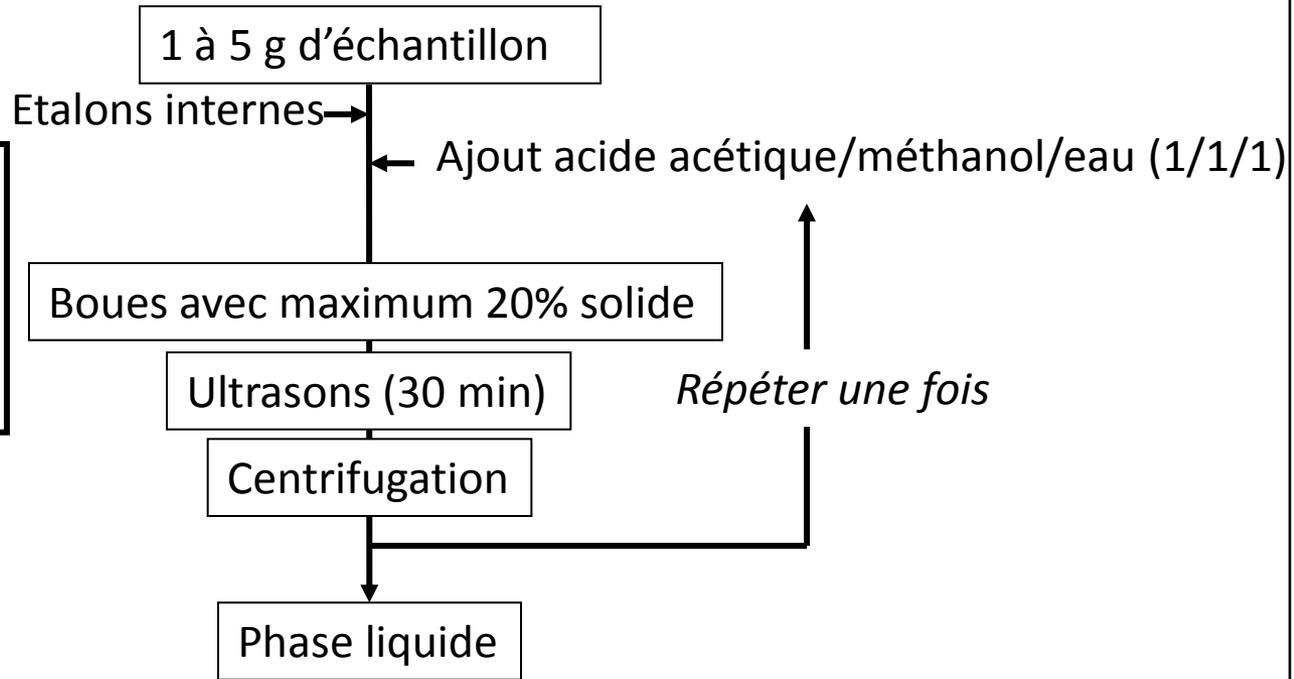
Analyse des OTC

Norme NF EN ISO  
23161

Extraction acide  
et dérivation  
d'une aliquote



Extraction acide



# Analyse des OTC

**Norme NF EN ISO  
23161**

Extraction acide  
et dérivation  
d'une aliquote



Dérivation

Phase liquide

Aliquote 5 mL

pH=4.5 *Acide acétique*

← 5 mL hexane ← *Répéter une fois*  
← Solution 10% tétraéthylborate (THF)  
(0.5 ml/g)

Agitation (20min)

Phase hexane

← Séchage Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Etalon injection → Concentration: 1 mL

Détermination des composés organostanniques sélectionnés

Catons  
organostanniques

1 g d'échantillon  
lyophilisé

Extraction acide et  
dérivation d'une  
aliquote

Traitement alcalin  
et dérivation in situ

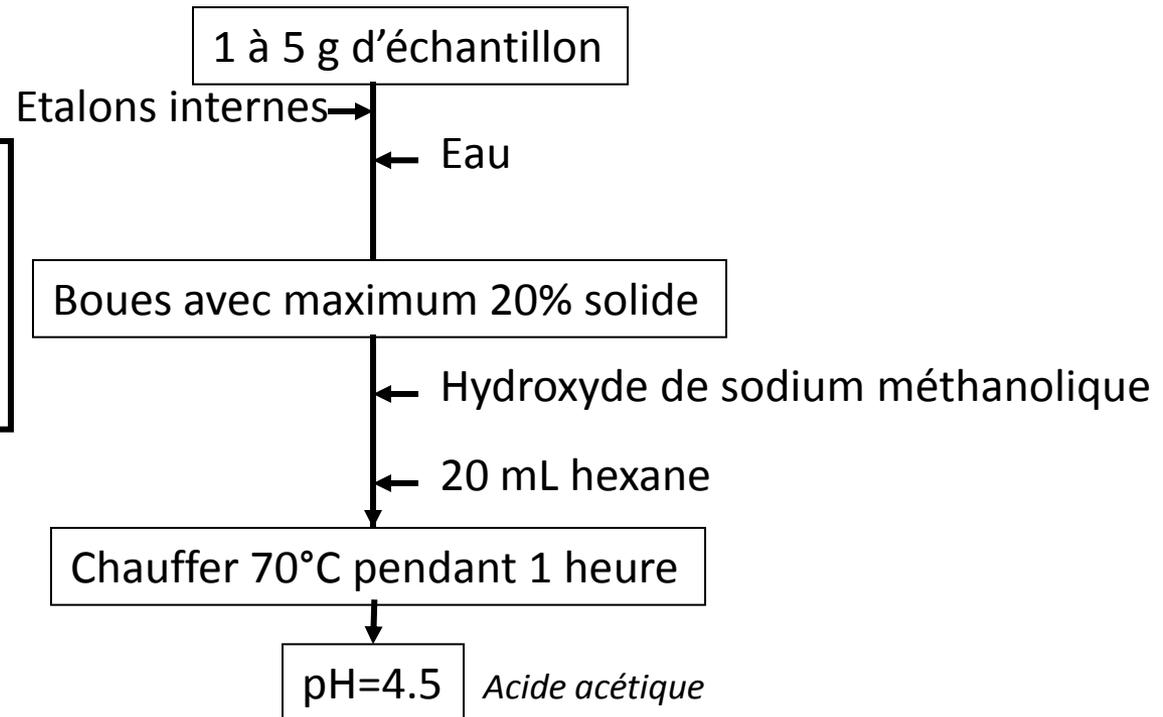
**Norme  
NF ISO 23161**

Plutôt recommandé pour des teneurs élevées en  
matières biologiques et organiques

# Analyse des OTC

**Norme NF EN ISO  
23161**

**Traitement  
alcalin et  
dérivation in situ**



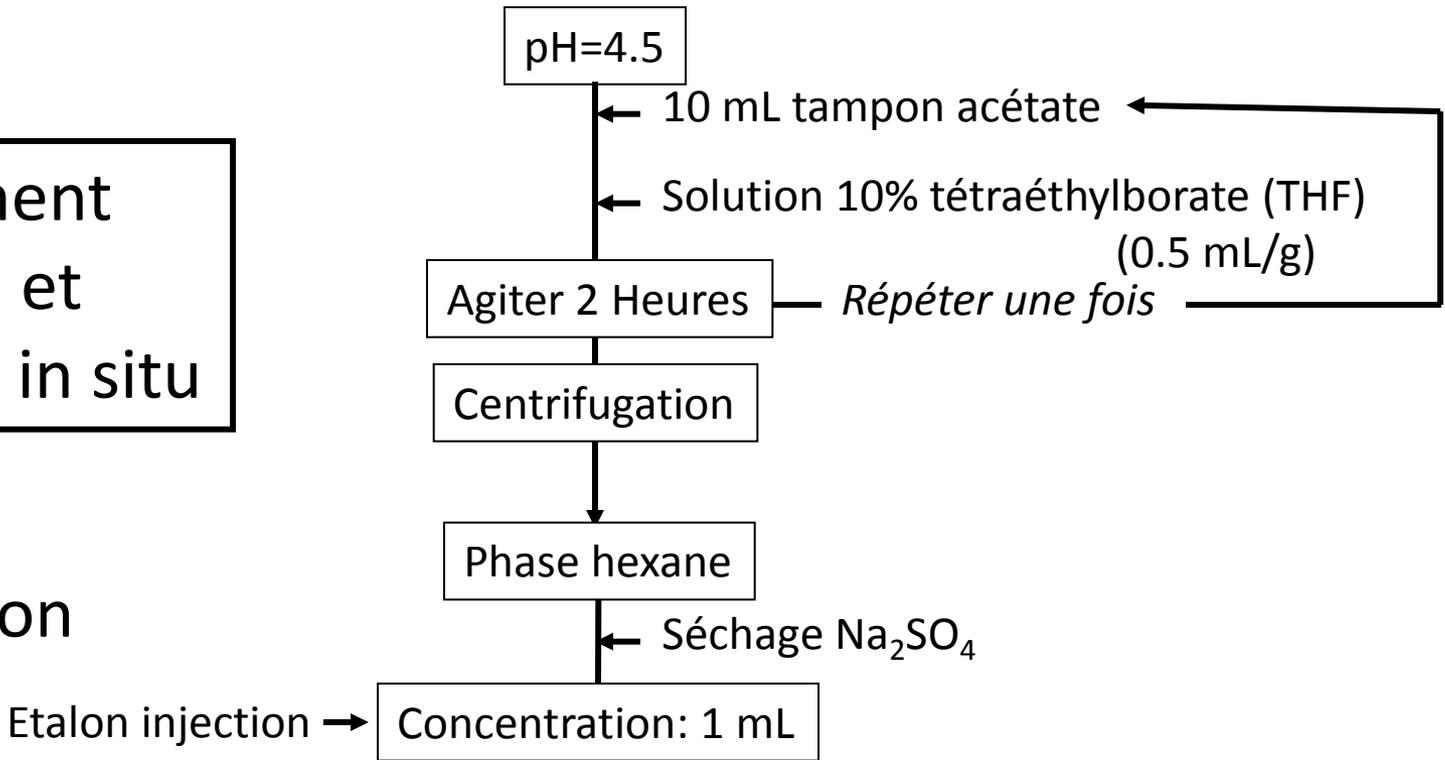
# Analyse des OTC

**Norme NF EN ISO  
23161**

Traitement  
alcalin et  
dérivation in situ



Dérivation



## Analyse des OTC

### Norme NF EN ISO 23161

- Solution tampon d'acétate: 1 M d'acétate de sodium (titrer avec de l'acide acétique pour atteindre un pH=4.5)
- Agent dérivant: Borate tétraéthyle de sodium
- Etalons internes:
  - Dichlorure de diheptylétain (DHT)
  - Trichlorure de monoheptylétain (MHT)
  - Chlorure de tripropylétain (TPT)
  - Tétrapropylétain (TTPT)
  - Tétrapentylétain (TTPeT) (étalon d'injection)

## Analyse des OTC

### Norme NF EN ISO 23161

- Le **tétrapropylétain (TTPT)** → **Efficacité d'extraction.**
- Le **tripropylétain (TPT)** → **Pertes lors de l'évaporation,**
- Le **monoheptylétain (MHT)** → **Achèvement de la dérivation.**
- Le **diheptylétain (DHT)** → **Détection des effets de la chromatographie en phase gazeuse (par exemple une discrimination).**
- Le **tétrapentylétain (TTPeT)** → **Détermination des taux de récupération**

Chaque classe de substitution (mon, di, tri, tétra) est représentée et les différents étalons internes sont aussi représentatifs des différentes classes de composés analysés.

# Analyse des OTC

## Norme NF EN ISO 23161

Exemple	Taux de récupération des étalons internes liés au tétrapentylétain, %			
	A	B	C	D
TPT	51	158	43	70
TTPT	55	151	46	91
MHT	60	142	41	12
DHT	96	105	48	34
TTPeT	100	100	100	100
Cause	Perte sélective due à l'évaporation	Perte sélective à l'étalonnage due à l'évaporation	Perte distribuée uniformément due à une séparation non quantitative de la phase organique	Perte sélective due à une dérivation non quantitative
Effet possible	Quantification erronée des composés organostanniques volatils	Quantification erronée	Limite de détection élevée (par exemple facteur de 2)	Quantification erronée, en particulier des composés organostanniques monoalkylés et dialkylés

Détermination des composés organostanniques sélectionnés

**TTBT**

(composés organostanniques  
peralkylés)

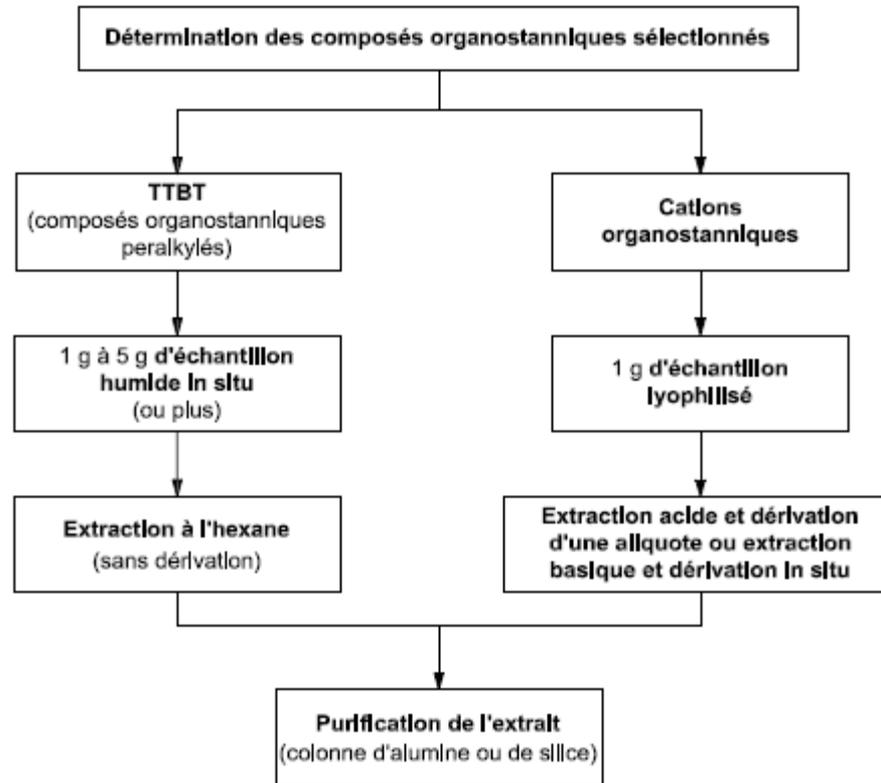
1 g à 5 g d'échantillon  
humide *in situ*  
(ou plus)

**Extraction à l'hexane**  
(sans dérivation)

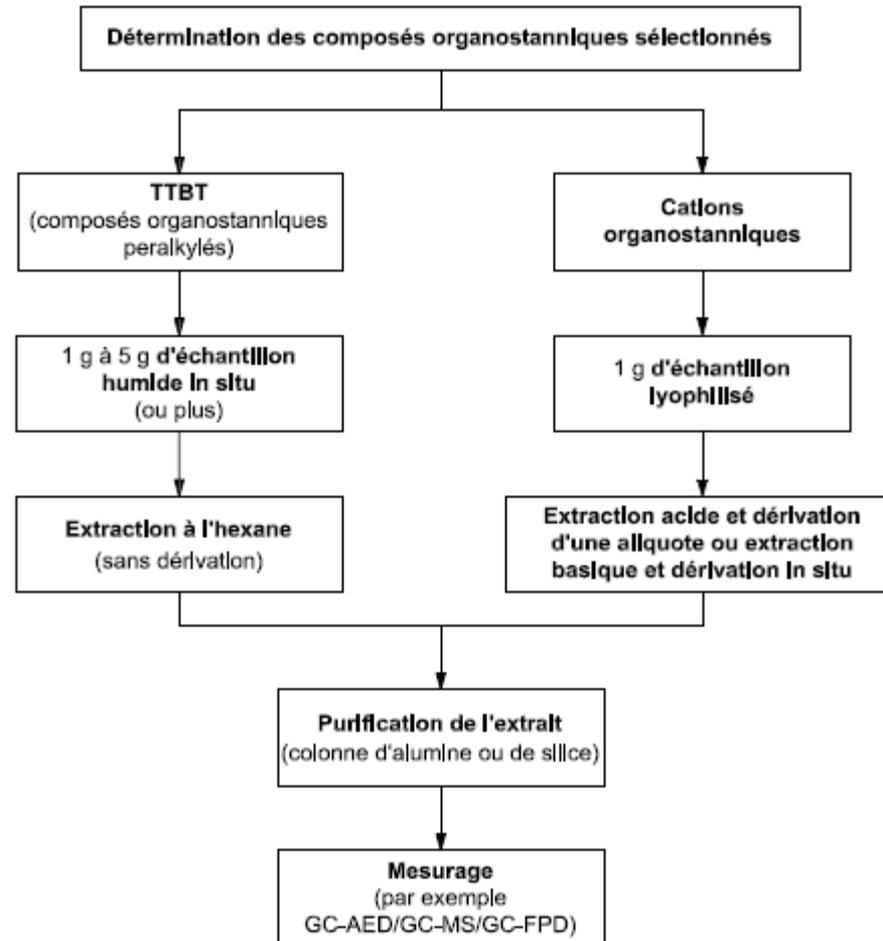
**Norme  
NF ISO 23161**

**Analyse du TTBT  
Extraction par hexane**

# Norme NF ISO 23161



# Norme NF ISO 23161



# Analyse des OTC

**Norme NF EN ISO 23161**

**Dosage d'une sélection de composés organostanniques**

**Méthode par chromatographie en phase gazeuse**



**Limite de quantification: 10 µg/kg**

## Analyse des OTC

### Analyse des biotes

- Pas de norme existante
- Elaboration en 2011 d'une fiche méthode Aquaref

**Analyse des OTC**

**Problématique???**

**Limites de quantification !!!**

# Analyse des OTC

## Analyse de l'eau

Norme NF EN ISO 17353

Dosage de composés organostanniques sectionnés

Méthode par chromatographie en phase gazeuse



**Gamme de travail: 10 ng/L à 1000 ng/L**

Liste des substances prioritaires	NQE (Circulaire DCE 2007/23 du 07/05/2007)	NQE /3
Tributylétain cation	0,2 ng/L cation	0,06 ng/L cation
Dichlorure de Dibutylétain	170 ng/L cation	57 ng/L cation
Chlorure de Triphénylétain	10 ng/L cation	3,3 ng/L cation

# Analyse des OTC

## Analyse de l'eau

Norme NF EN ISO 17353

Dosage de composés organostanniques sectionnés  
Méthode par chromatographie en phase gazeuse



**Gamme de travail: 10 ng/L à 1000 ng/L**

Liste des substances prioritaires	NQE (Circulaire DCE 2007/23 du 07/05/2007)	NQE /3
Tributylétain cation	0,2 ng/L cation	0,06 ng/L cation
Dichlorure de Dibutylétain	170 ng/L cation	57 ng/L cation
Chlorure de Triphénylétain	10 ng/L cation	3,3 ng/L cation

## Analyse des OTC

### Données laboratoire INERIS

Organo étains	NQE (Circulaire DCE 2007/23 du 07/05/2007)	LQ cibles (1/3 NQE)	LQ obtenues par GC-PFPD
Tributylétain cation	0,2 ng/L cation	0,06 ng/L cation	6 ng/L
Dichlorure de Dibutylétain	170 ng/L cation	57 ng/L cation	6 ng/L
Chlorure de Triphénylétain	10 ng/L cation	3,3 ng/L cation	6 ng/L
Monobutylétain			6 ng/L
Tétrabutylétain			6 ng/L

**Les LQ cibles (1/3 NQE) ne sont pas atteignables avec les détecteurs préconisés par la norme NF EN ISO 17353**

## Plan de présentation

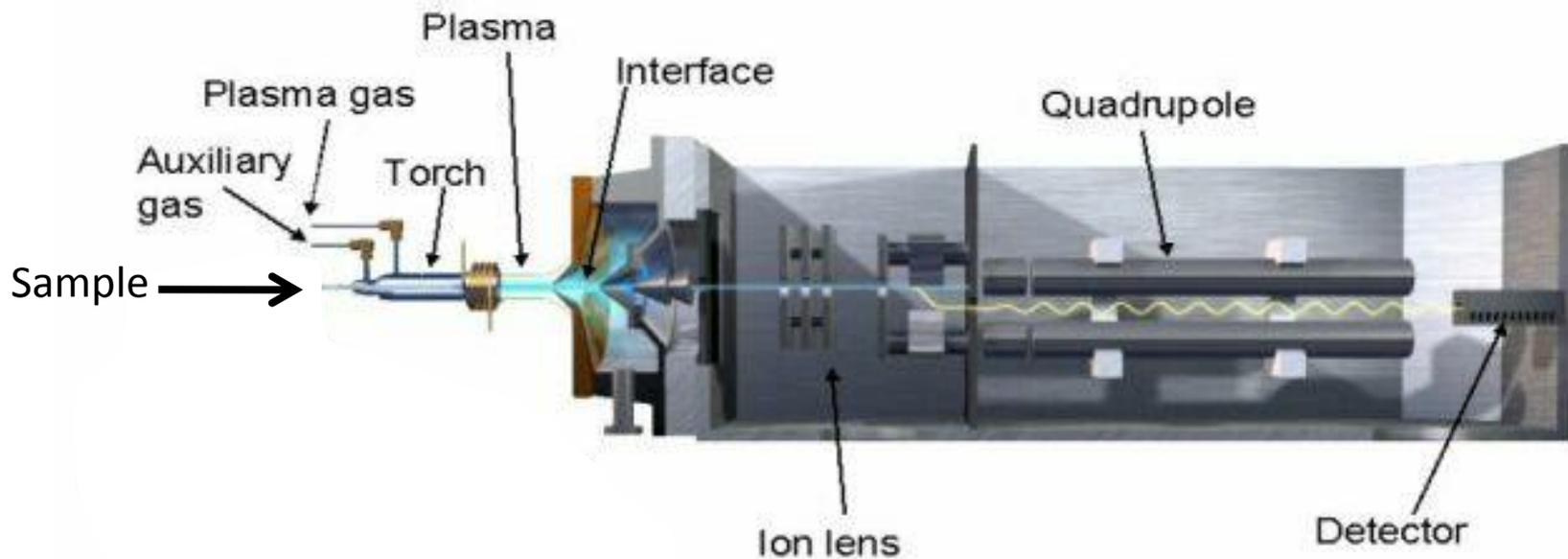
**1. Contexte sur les organoétains (OTC)**

**2. Méthodes d'analyses des OTC**

**3. Analyse des OTC par GC-ICPMS**

# ICP-MS

(ICP: inductively coupled plasma)  
Torche à plasma



Source: Agilent

## ICP-MS

ICP-MS: inductively coupled plasma- mass spectrometer

- Couplé à un spectromètre de masse
  - Sélectivité améliorée par MS
  - Séparation et détection des composés suivant leur ratio  $m/z$
- Spectromètre de masse utilisable:
  - Quadrupole
  - Temps de vol (TOF): haute résolution

## ICP-MS

ICP-MS: inductively coupled plasma- mass spectrometer

### Avantages

Grande sensibilité grâce à l'ionisation provoquée par le plasma

Plupart des éléments: détection au ppb ( $1\mu\text{g/L}$ ) d'extrait

Possibilités d'aller au ppt pour certains éléments

Analyse simultanée de plusieurs éléments

Détermination des ratio isotopiques

Pour éviter la contamination extérieure de l'appareil:

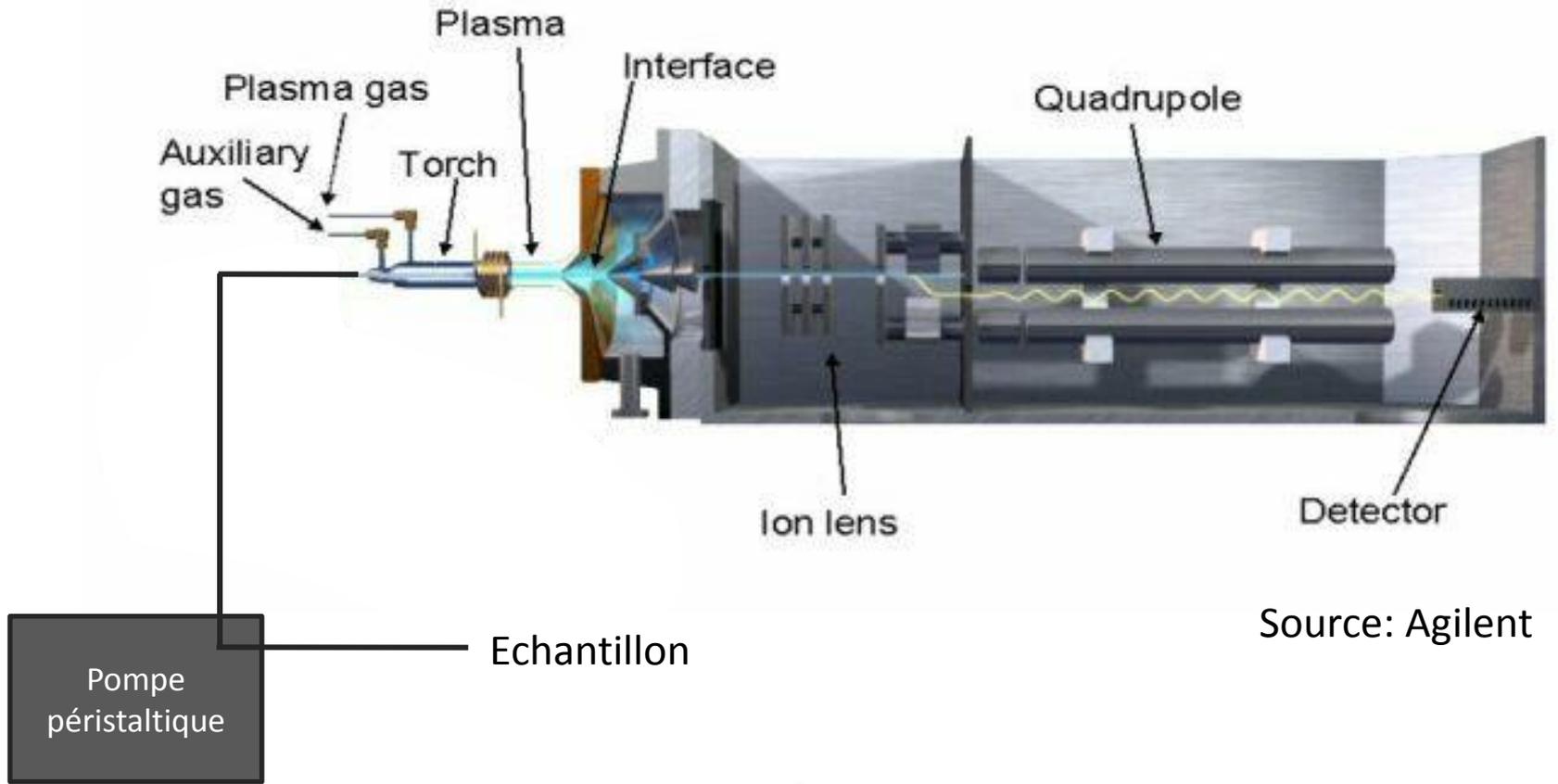
**Nécessité d'opérer en salle blanche**

## ICP-MS

## Constructeurs ICP-MS

- Perkin Elmer
- Agilent
- Thermo Scientific
- ...

## ICP-MS



Source: Agilent



Analyse totale par élément

ICP-MS

ICP-MS



Analyse par élément

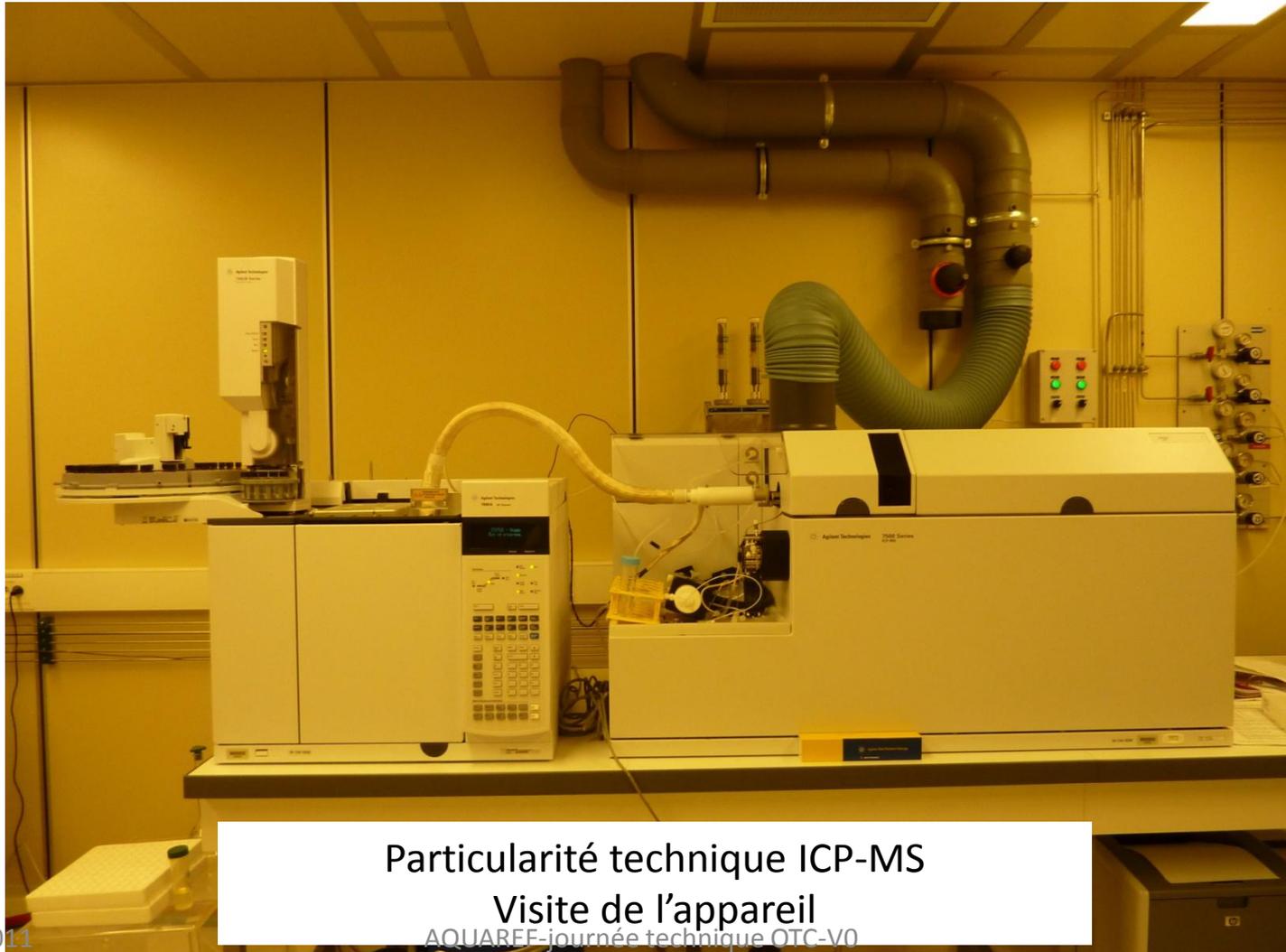
Détermination et quantification individuelle des composés

Spéciation des OTC



Couplage GC-ICPMS

## GC- ICP-MS



Particularité technique ICP-MS  
Visite de l'appareil

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

**Eléments dosés par ICP-MS**

IA												VIII B							
1	2											3	4	5	6	7	8	9	10
He											H	He	B	C	N	O	F	Ne	
4.0026											1.00794	4.0026	10.81	12.011	14.007	15.999	18.998	20.179	
3	4											11	12	13	14	15	16	17	18
Li	Be											Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
6.941	9.0122											22.98977	24.304	26.981538	28.0855	30.973762	32.06	35.453	39.948
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
39.0983	40.078	44.955912	47.88	50.9415	51.9961	54.938	55.9349	58.9332	58.71	63.546	65.38	69.723	72.59	74.9216	78.96	79.904	83.80		
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
85.4678	87.62	88.90584	91.224	92.90638	95.94	98.9062	101.07	102.9055	106.42	107.8682	112.411	114.818	118.710	121.757	127.603	126.90547	131.29		
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
132.90545	137.327	138.90473	178.49	180.94788	183.85	186.207	190.23	192.225	195.084	196.96657	200.59	204.377	207.2	208.9804	(209)	(210)	(222)		
87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111									
Fr	Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Unn										
(223)	(226.0254)	(227)	(261)	(262)	(263)	(262)	(265)	(266)	(272)										
Lanthanide Series																			
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71						
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu						
140.127	140.90768	144.242	(145)	150.41	151.964	157.254	158.925	162.500	164.930	167.259	168.934	173.045	174.967						
Actinide Series																			
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103						
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr						
232.0377	231.036888	238.02891	237.048173	244.06422	247.071251	251.076466	257.103756	(258)	(259)	(261)	(262)	(263)	(260)						

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

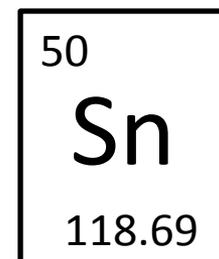
**Eléments dosés par ICP-MS**

IA																												VIII							
H 1.00794																			He 4.00260																
IIA												IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIII	IX	X	XI	XII														
3 Li 6.941	4 Be 9.0122											5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.006	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.179	11 Na 22.990	12 Mg 24.305											13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.065	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.71	29 Cu 63.546	30 Zn 65.38	31 Ga 69.723	32 Ge 72.59	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.905	46 Pd 106.42	47 Ag 107.868	48 Cd 112.411	49 In 114.818	50 Sn 118.710	51 Sb 121.757	52 Te 127.60	53 I 126.905	54 Xe 131.29
55 Cs 132.905	56 Ba 137.327	57 La 138.905	58 Ce 140.12	59 Pr 140.908	60 Nd 144.242	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.254	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.259	69 Tm 168.934	70 Yb 173.045	71 Lu 174.967	72 Hf 178.49	73 Ta 180.948	74 W 183.855	75 Re 186.207	76 Os 190.23	77 Ir 192.222	78 Pt 195.084	79 Au 196.967	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)				
87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	90 Unq (261)	91 Unp (262)	92 Unh (263)	93 Uns (262)	94 Uno (265)	95 Une (266)	96 Unn (272)																										
58 Ce 140.12	59 Pr 140.908	60 Nd 144.242	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.964	64 Gd 157.254	65 Tb 158.925	66 Dy 162.50	67 Ho 164.930	68 Er 167.259	69 Tm 168.934	70 Yb 173.045	71 Lu 174.967																						
90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np 237.048	94 Pu 244.064	95 Am 243.061	96 Cm 247.071	97 Bk 247.071	98 Cf 251.083	99 Es 252.083	100 Fm 257.103	101 Md 258.103	102 No 259.103	103 Lr 260.103																						

# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

## Ratio isotopique de l'étain

Isotope	%
$^{112}\text{Sn}$	0,97 %
$^{114}\text{Sn}$	0,65 %
$^{115}\text{Sn}$	0,34 %
$^{116}\text{Sn}$	14,54 %
$^{117}\text{Sn}$	7,68 %
$^{118}\text{Sn}$	<b>24,23 %</b>
$^{119}\text{Sn}$	8,59 %
$^{120}\text{Sn}$	<b>32,59 %</b>
$^{122}\text{Sn}$	4,63 %
$^{124}\text{Sn}$	5,79 %



## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

Préparation d'échantillon

Paramètres d' extraction

} Identique  
Norme  
NF EN ISO 17353

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

Préparation d'échantillon

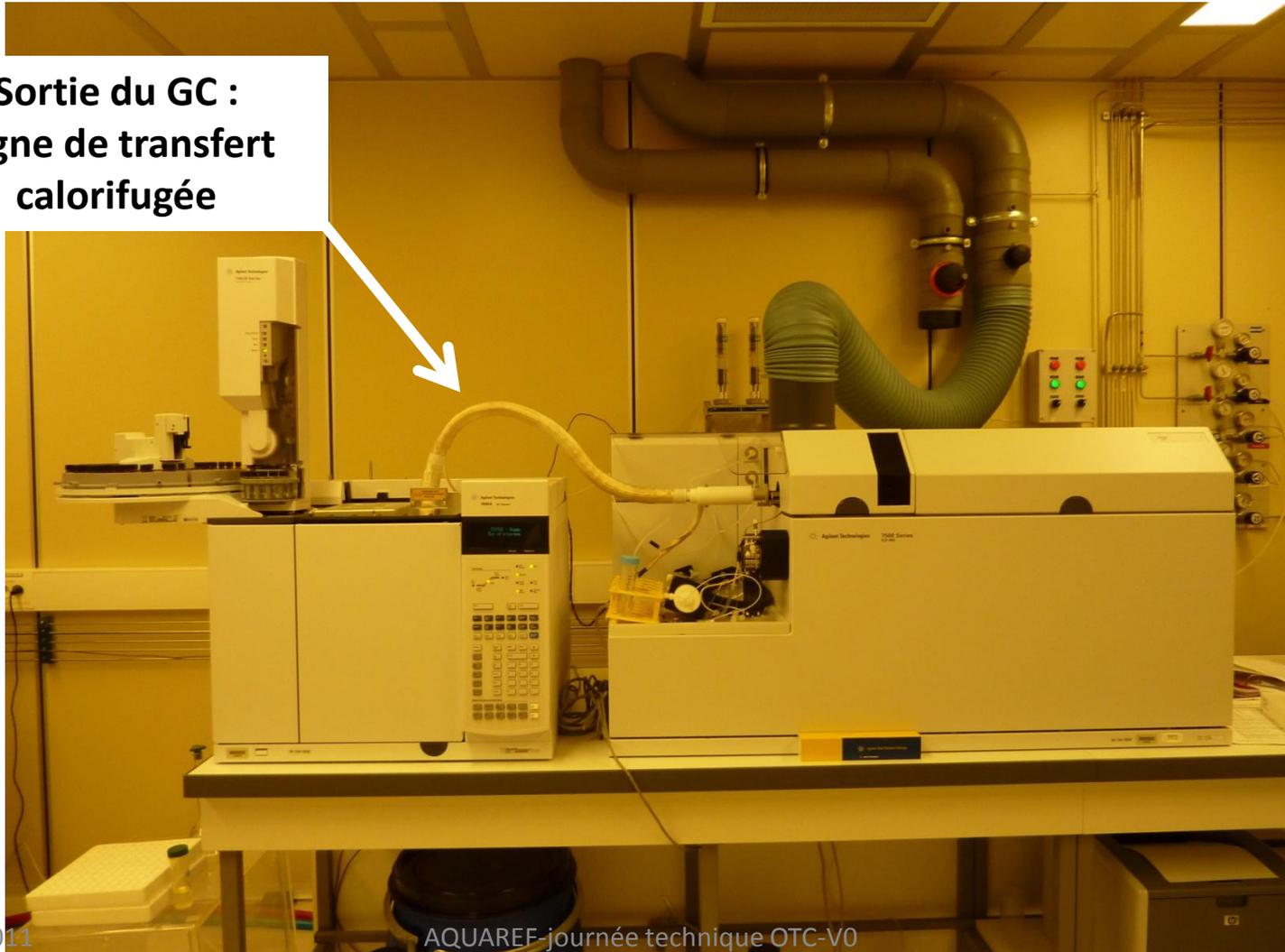
Paramètres d' extraction

Identique  
Norme  
NF EN ISO 17353

Programme séparation chromatographique:  
Quelques modifications possibles/nécessaires

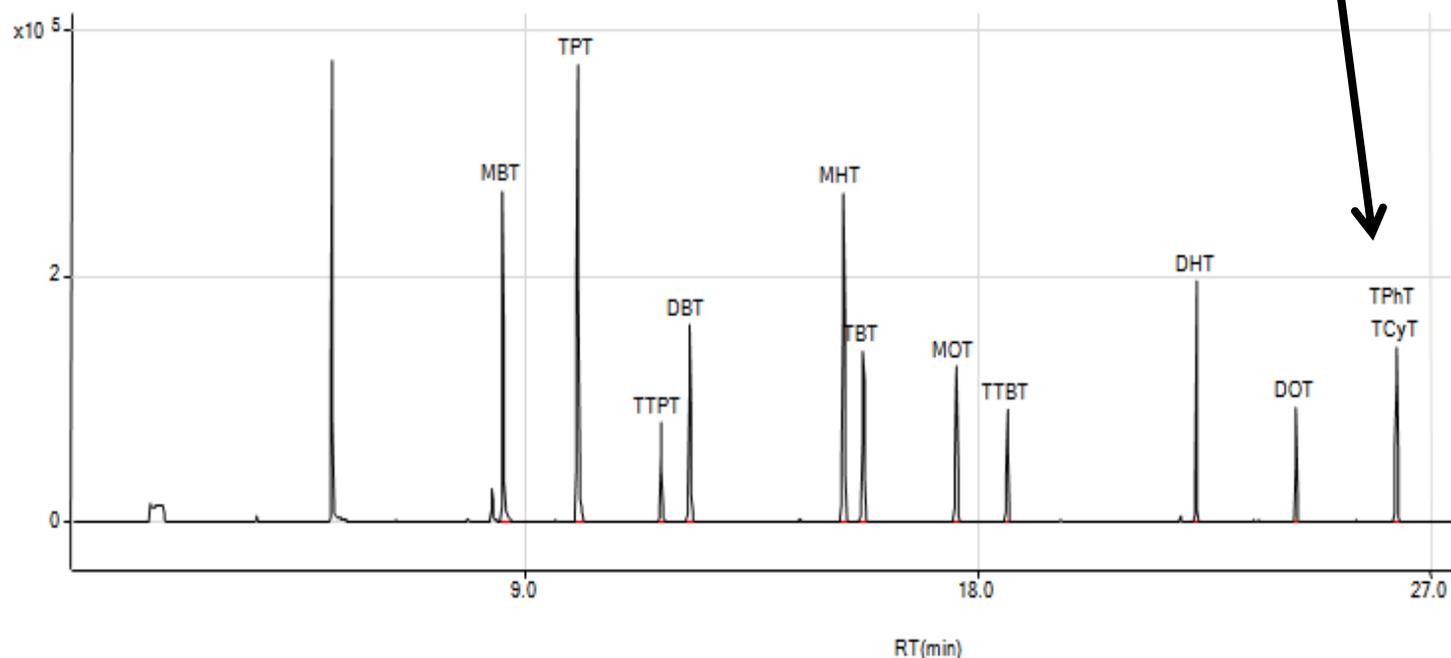
## GC- ICP-MS

**Sortie du GC :  
ligne de transfert  
calorifugée**



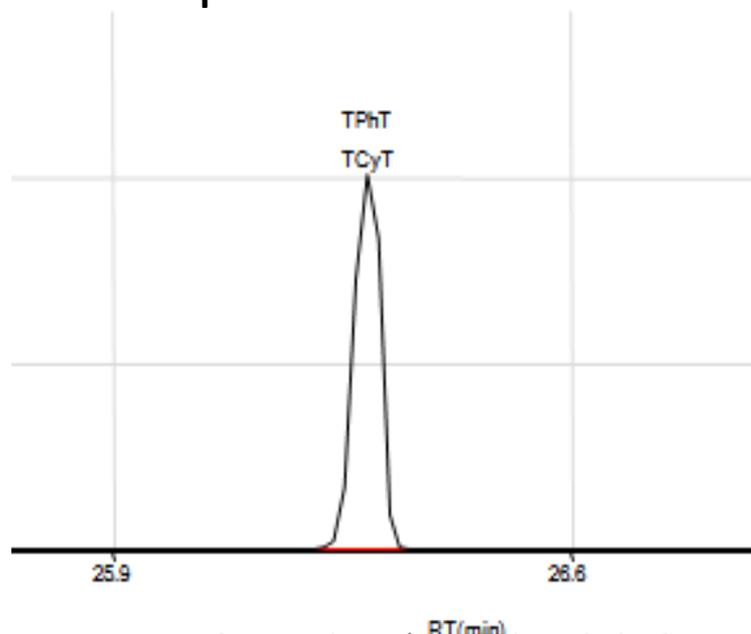
# Analyse par GC-ICPMS

- Superposition des pics du TPhT et du TCyT



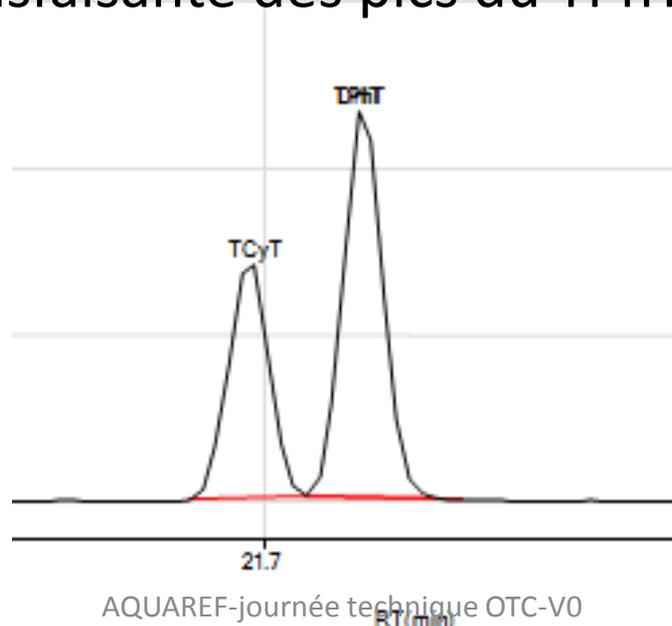
## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

- Premiers essais avec les conditions de montée en température du four initiales.
- 80°C (1min) → 160°C (5°C/min) → 280°C (10°C/min)(5min)
- Superposition des pics du TPhT et du TCyT



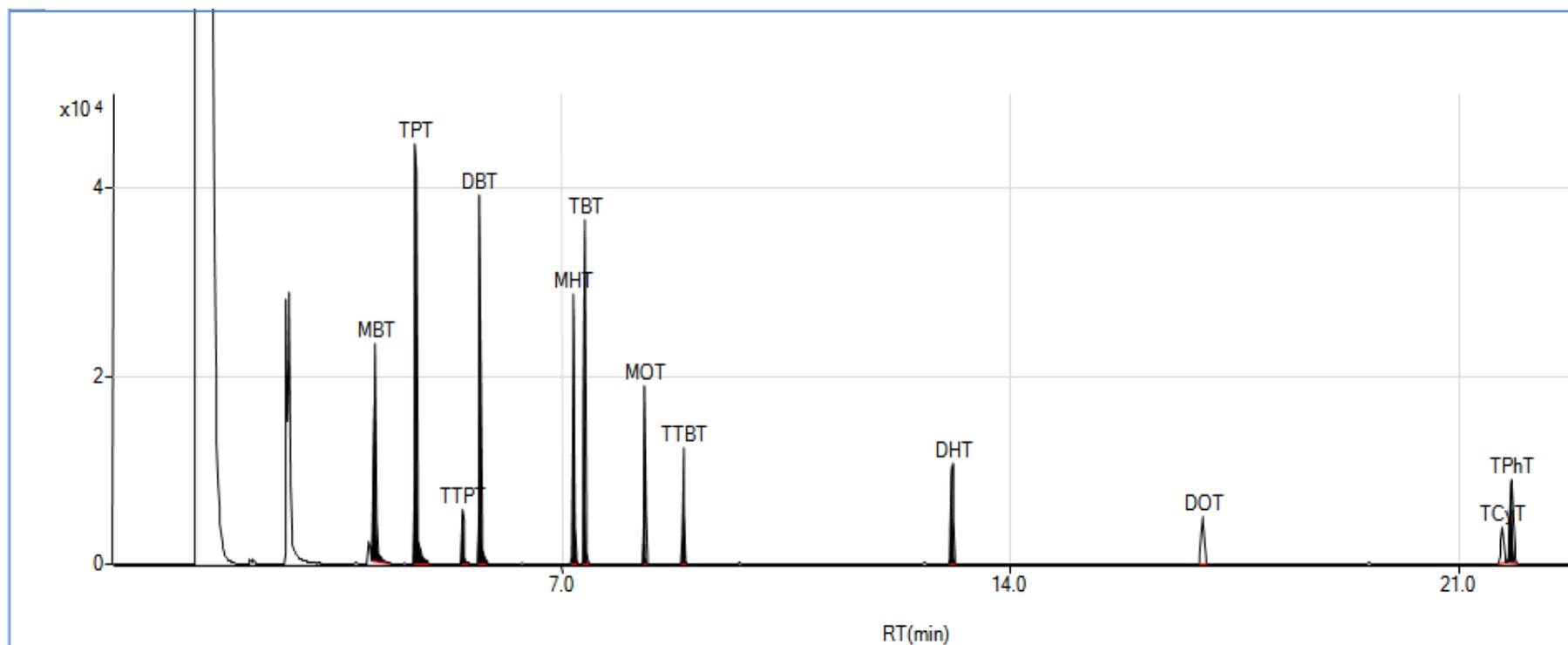
## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

- Essais réalisés avec des conditions de montée en température du four modifiées
- 100°C (1min) → 180°C (10°C/min) → 225°C (3°C/min) → 280 (55°C/min) (1min)
- Résolution satisfaisante des pics du TPhT et du TCyT



# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

Chromatogramme obtenu après modification du programme de température



# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

## Application

### Développement d'une méthode en portée flexible sur l'analyse des organoétains par ICP-MS

Extraction, purification et séparation chromatographique basée sur la norme NF ISO 17353



Validation de la méthode

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

- **Comparaison par rapport aux détecteurs conventionnels**
- **Atteinte des NQE/3 ?**
- **Satisfait aux critères de validation ?**

# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

## Caractérisation de la méthode

Validation d'une LQ présumée  
(norme NF T90-210)

- n prises d'essai avec  $n \geq 5$  dans des conditions de fidélité intermédiaire (changement de jour et d'étalonnage)
- r répétitions avec  $r \geq 2$
- LQ validée si :
  - $m_{LQ} + 2 * s_{LQ} < LQ + 60\% * LQ$
  - $m_{LQ} - 2 * s_{LQ} > LQ - 60\% * LQ$

# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

	<b>Conditions initiales du GC (détection PFPD)</b>	<b>Nouvelles conditions du GC (détection ICP-MS)</b>
<b>Gaz vecteur</b>	Hélium	Hélium
<b>Débit du gaz vecteur</b>	2mL/min	2mL/min
<b>Température de l'injecteur</b>	300 C	300 C
<b>Injection</b>	Splitless	Splitless
<b>Volume injecté</b>	2µL	2µL
<b>Programmation du four</b>	80 C (1min)	100 C
	5 C/min	10 C/min
	160 C	180 C
	10 C/min	3 C/min
	280 C (5min)	225 C
		55 C/min
		280 C (1min)
<b>Température de la ligne de transfert (GC vers ICP-MS)</b>	290 C	290 C

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

### Test de validation sur différentes matrices

- Eau d'Evian (composition stable)
- Eau source de Villers Saint Frambourg

### Avec différentes compositions et taux de MES

- Eau de ville
- Eau d'Hépar (forte minéralité)
- Eaux de l'Oise
- Rivière Automne (Picardie) (chargées en MES (100 mg/L))

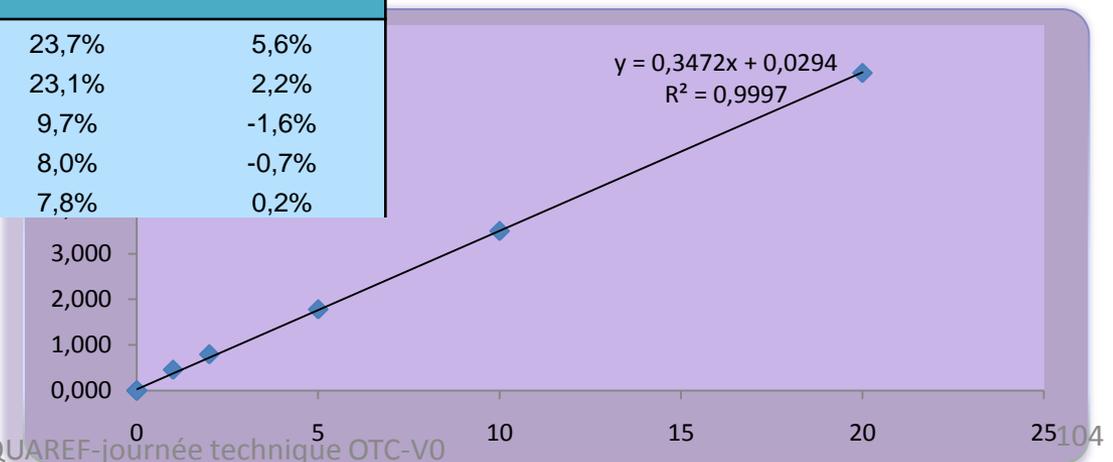
# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

## Exemple: DBT

## Etalonnage linéaire

Concentration nominale	niv1 1	niv2 2	niv3 5	niv4 10	niv5 20
moyenne	0,456	0,794	1,780	3,496	6,960
série 6	0,408	0,7077	1,692	3,303	6,492
série 7	0,366	0,6165	1,583	3,217	6,289
série 8	0,455	0,7833	1,843	3,603	7,188
série 9	0,456	0,8147	1,764	3,452	7,308
série 10	0,594	1,0500	2,015	3,907	7,524

concentration théorique	moyenne des teneurs estimées	écart-type des teneurs estimées	CV <sub>obs</sub>	BIAIS <sub>obs</sub>
1,00	1,056	0,251	23,7%	5,6%
2,00	2,045	0,473	23,1%	2,2%
5,00	4,921	0,475	9,7%	-1,6%
10,00	9,933	0,796	8,0%	-0,7%
20,00	20,046	1,573	7,8%	0,2%



# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

**Exemple: DBT**

## Validation LQ

**(5 séries \*2)**

Série n	Répétition r		Moyenne	Variance des séries
	r1	r2	$z_i$	$S_i^2$
1	0,478	0,466	0,472	7,2E-05
2	0,550	0,529	0,540	0,000221
3	0,467	0,448	0,458	0,000181
4	0,303	0,310	0,307	2,45E-05
5	0,637	0,627	0,632	5E-05

**Unité :** ng/l

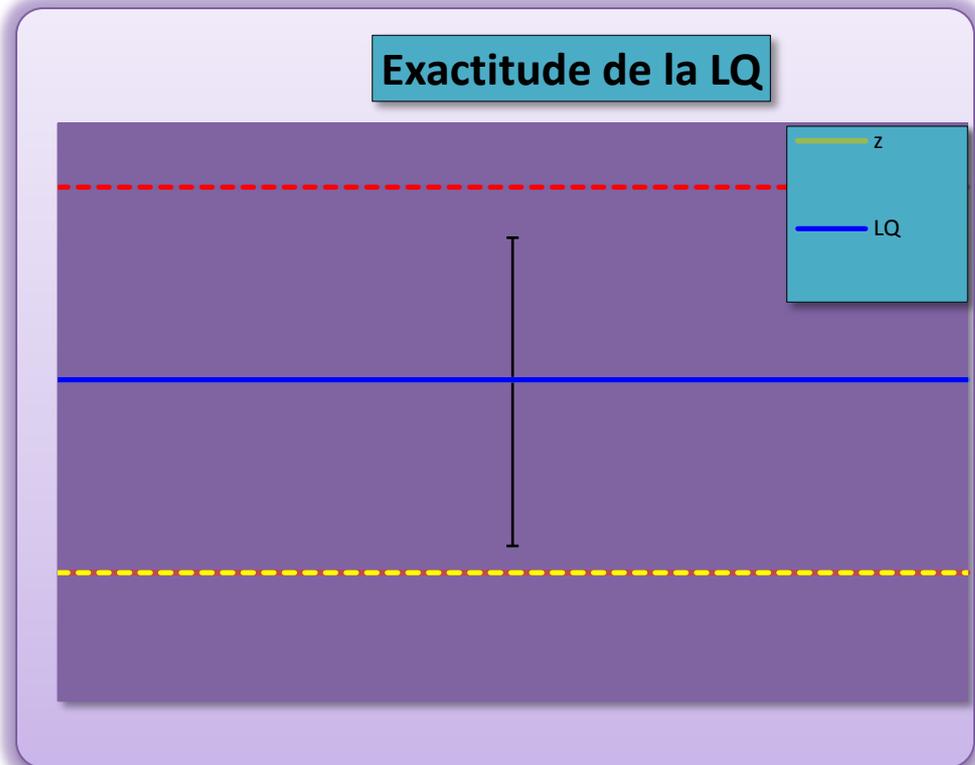
## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

### Validation LQ

Vérification de la LQ pré-supposée selon  
NFT 90-210 v.05/2009 (5.2)

Unité: ng/L

LQ pré-supposée	Paramètres d'exactitude de la LQ pré-supposée
<b>0,500</b>	<b>0,500</b>
LD = LQ/3	0,167
Nombre de série : n	5
Nombre de répétitions par série : r	2
Variance de répétabilité : $s_{répét}^2$	0,0001
Variance des moyennes : $s(z_i)^2$	0,014
Variance inter-séries : $s_B^2$	0,014
Variance de fidélité intermédiaire : $s_{FI}^2$	0,014
Moyenne Générale : z	0,482
Ecart-type de fidélité intermédiaire : $s_{FI}$	0,120
CV de fidélité intermédiaire CV <sub>FI</sub> en %	24,9%
Ecart Maximale Acceptable EMA en %	<b>60</b>
LQ+(EMA% x LQ)	0,800
$z+2 \times s_{FI}$	0,721
$z-2 \times s_{FI}$	0,242
LQ-(EMA% x LQ)	0,200



#### Conclusions

$z-2 \times s_{FI} > LQ-(EMA\% \times LQ)$

vérifiée

$z+2 \times s_{FI} < LQ+(EMA\% \times LQ)$

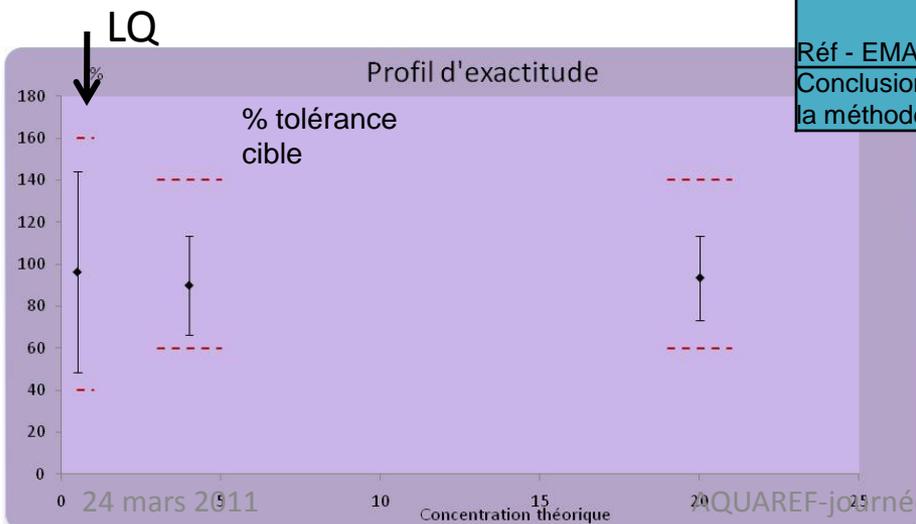
vérifiée

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

### Exactitude

Interprétation de l'exactitude de la méthode

Ecart normalisé EN	0,107	1,070	0,695
Critère	2,000	2,000	2,000
Conclusion sur la justesse de la méthode	justesse vérifiée	justesse vérifiée	justesse vérifiée
Biais maximum acceptable	0,05	0,4	2
Réf + EMA	0,8	5,6	28
Moyenne + 2 Sfi	0,72	4,54	22,71
Moyenne - 2 Sfi	0,24	2,65	14,70
Réf - EMA	0,2	2,4	12
Conclusion sur l'exactitude de la méthode	exactitude vérifiée	exactitude vérifiée	exactitude vérifiée



# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

## CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES DE LA METHODE

### Méthode d'analyse du DBT (organoétain) par GC-ICP-MS

Caractéristique de la méthode	valeurs observées	Critères	Conclusions
<b>Etalonnage</b>			
<i>Test statistique d'adéquation à la fonction d'étalonnage</i>			
Fonction			linéaire
Test de Fisher avec un risque d'erreur de 1% Vobservée < critère	0,70	4,10	vérifié
<b>Limite de quantification présumée</b>		0,5	<b>acceptable</b>
Ecart maximal acceptable %		60	
Moyenne + 2 écart-type < LQ + EMA	0,72	0,8	vérifié
Moyenne - 2 écart-type > LQ - EMA	0,24	0,2	vérifié
<b>Exactitude</b>			<b>acceptable</b>
<b>Exactitude au niveau 1</b>			exactitude vérifiée
Valeur de référence		0,5	
Uref		0,169	
Ecart maximal acceptable %		60	
Ecart normalisé EN < critère	0,11	2	vérifié
Moyenne + 2 écart-type < Vref + EMA	0,72	0,8	vérifié
Moyenne - 2 écart-type > Vref + EMA	0,24	0,2	vérifié
<b>Exactitude au niveau 2</b>			exactitude vérifiée
Valeur de référence		4	
Uref		0	
Ecart maximal acceptable %		40	
Ecart normalisé EN < critère	1,07	2	vérifié
Moyenne + 2 écart-type < Vref + EMA	4,54	5,6	vérifié
Moyenne - 2 écart-type > Vref + EMA	2,65	2,4	vérifié
<b>Exactitude au niveau 3</b>			exactitude vérifiée
Valeur de référence		20	
Uref		2	
Ecart maximal acceptable %		40	
Ecart normalisé EN < critère	0,70	2	vérifié
Moyenne + 2 écart-type < Vref + EMA	22,71	28	vérifié
Moyenne - 2 écart-type > Vref + EMA	14,70	14,70	vérifié

## Analyse des OTC par GC- ICP-MS

### Limite de quantification et gammes linéaires validées

Organo étains (cations)	LQ (ng/L)		Domaines d'application (ng/L)
	Objectif	Validées	Validé
Tributylétain	0,05	0,1 (0,05 ng/L : EMA 75%)	0,1 à 5
Dibutylétain	2	0,5	0,5 à 50
Triphénylétain	2	0,25	0,25 à 25
Monobutylétain	2	0,5	0,5 à 20
Tétrabutylétain	2	0,25	0,25 à 50
Monooctylétain	2	0,25	0,25 à 25
Dioctylétain	2	0,25	0,25 à 50
Tricyclohexylétain	2	0,25	0,25 à 50

## Analyse des OTC

### Données laboratoire INERIS

Organo étains (cation)	LQ cibles (1/3 NQE) (circulaire 07 Mai 2007)	LQ obtenues par GC-PFPD	LQ obtenues par GC-ICPMS
Tributylétain	0,06 ng/L	6 ng/L	0.1 ng/L
Dibutylétain	57 ng/L <sup>1</sup>	6 ng/L	0.5 ng/L
Triphénylétain	3,3 ng/L <sup>2</sup>	6 ng/L	0.25 ng/L
Monobutylétain		6 ng/L	0.5 ng/L
Tétrabutylétain		6 ng/L	0.25 ng/L

**Les LQ cibles (1/3 NQE) sont (presque toutes) atteignables avec le GC-ICPMS**

<sup>1</sup> Dichlorure de Dibutylétain

<sup>2</sup> Chlorure de Triphénylétain

# Analyse des OTC par GC- ICP-MS

## Fiche Aquaref MA-33

([www.aquaref.fr](http://www.aquaref.fr))

Prélèvement et analyse pour les substances prioritaires DCE

OTC dans les eaux

(Eau douce, eau souterraine, eau de surface)

GC/ICP/MS

INERIS

## Analyse des OTC

# Fiche méthode Aquaref: MA-39

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

#### Analyse par GC-ICPMS

substances	LQ ( $\mu\text{g.kg}^{-1}$ )
MBT	10
DBT	10
TBT	10
TTBT	5
MOT	5
DOT	5
TCyT	5
TPhT	2

## Autres applications GC- ICP-MS

**Eléments dosés par ICP-MS**

IA												VIII B						
He												III B		IV B	V B	VII B	VIII B	He
Li												B	C	N	O	F	Ne	
Na												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K		Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb		Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs		Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr		Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun								
Lanthanide Series		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
Actinide Series		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			



# Autres applications GC- ICP-MS



ELSEVIER

Available online at [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)

SCIENCE @ DIRECT®

Spectrochimica Acta Part B 59 (2004) 59–66

SPECTROCHIMICA  
ACTA  
PART B

[www.elsevier.com/locate/sab](http://www.elsevier.com/locate/sab)

## Mercury speciation analysis in sea water by solid phase microextraction–gas chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry using ethyl and propyl derivatization. Matrix effects evaluation

Luis R. Bravo-Sánchez<sup>1</sup>, Jorge Ruiz Encinar, José I. Fidalgo Martínez, Alfredo Sanz-Medel\*

*Department of Physical and Analytical Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Oviedo, Julián Clavería 8, 33006 Oviedo, Spain*

Received 13 August 2003; accepted 3 October 2003

### Abstract

An approach to the speciation analysis of mercury in sea-water samples at sub-ppt levels by means of the hyphenation of solid phase microextraction to gas chromatography–inductively coupled plasma mass spectrometry was developed. Blank values turned out to be the limiting factor for lower detection limits of inorganic mercury. Thus, all the reagents were thoroughly cleaned using laboratory made microcolumns packed with 8-hydroxyquinoline on TSK gel. Sodium tetrapropylborate (NaBPr<sub>4</sub>) synthesized for the purpose of derivatization of the mercury species resulted in better analytical performances of the method, probably due to lower mercury contamination, than commercial sodium tetraethylborate (NaBEt<sub>4</sub>). Detection limits down to a few picogram per liter for both mercury and methylmercury were obtained using NaBPr<sub>4</sub>. The high salt content of sea-water samples was responsible for strong matrix effects, which were overcome by using standards additions to the samples. The validation of the methodology was carried out by direct comparison of the results for inorganic mercury with those obtained using a flow injection system followed by preconcentration/trapping of the species and its detection by atomic absorption spectrometry. The proposed method was applied to the determination of mercury and methylmercury in coastal sea-water samples from Gijón (Asturias, Spain) and results obtained are discussed in the light of the butyltin levels previously determined in the same area.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

*Keywords:* Mercury; Methylmercury; Speciation; Sea water; SPME–GC–ICP–MS

## Autres applications GC- ICP-MS

**Eléments dosés par ICP-MS**

IA												VIII B							
He												III B		IV B	V B	VII B	VIII B	He	
3		4												5	6	7	8	9	10
Li		Be												B	C	N	O	F	Ne
6.94		9.0121												10.81	12.011	14.006	15.999	18.998	20.179
11		12												13	14	15	16	17	18
Na		Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar
22.989769		24.304												26.9815386	28.0855	30.973762	32.06	35.453	39.948
19		20		21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K		Ca		Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
39.0983		40.078		44.955912	47.88	50.9415	51.9961	54.938	55.847	58.933	58.71	63.546	65.38	69.723	72.59	74.9216	78.96	79.904	83.80
37		38		39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb		Sr		Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
85.4678		87.62		88.90584	91.224	92.90638	95.94	98.9062	101.07	102.9055	106.42	107.8682	112.411	114.818	118.710	121.757	127.603	126.90547	131.29
55		56		57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs		Ba		La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
132.9054519		137.327		138.90471	178.46	180.94788	183.85	186.207	190.23	192.225	195.084	196.966569	200.59	204.377	207.2	208.980389	(209)	(210)	(222)
87		88		89	104	105	106	107	108	109	110								
Fr		Ra		Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Uun								
(223)		(226.0254)		(227)	(261)	(262)	(263)	(262)	(265)	(266)	(272)								



Polybromodiphényléther (PBDE)

Lanthanide Series	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
	140.127	140.90768	144.242	(145)	150.41	151.964	157.254	158.92535	162.50087	164.93033	167.25931	168.93402	173.04483	174.96706
Actinide Series	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
	232.0377	231.036888	238.02891	237.048173	244.06422	247.071251	251.079486	257.103756	(258)	(259)	(260)	(261)	(262)	(263)

# Autres applications GC- ICP-MS

Environmental

## Detecting “The New PCBs” Using GC–ICP-MS: Challenges of PBDE Analysis

Steve Wilbur and Emmett Soffey, Agilent Technologies.

BDEs are widely used as flame retardants in plastics used in computers, construction materials, furniture and textiles. Structurally, they resemble PCBs, dioxins and furans. This similarity in structure coupled with recent data showing significant concentrations in the environment and human and animal tissues have raised concern. Every day, the typical consumer comes in contact with dozens, if not hundreds of consumer goods that contain PBDEs. Since PBDEs are not covalently bound to the plastics in which they are incorporated, they are easily released into the environment. Products containing PBDEs typically contain from 5–20% of the product weight as PBDE. Because PBDEs are poorly soluble in water, but highly fat soluble, they are readily bioaccumulated in fatty tissues of animals and humans. Recent research on laboratory animals has shown that low-level exposure to PBDEs can cause permanent neurological and developmental damage. Those thought to be most at risk are pregnant women, developing fetuses and young children. Already levels of PBDEs found in some mothers and fetuses are approaching levels known to impair learning and development in mice.<sup>1</sup>

### Structure

The general structure of PBDEs is depicted in Figure 1. There are 10 possible sites for bromination, five on each ring. Similar to PCBs and dioxins, there are a large number of possible congeners depending on the number and location of bromine substitutions. In the instance of PBDEs, there are 209 possible congeners, with the individual congeners named 1 through 209. The decabromo congener is PBDE-209.

does chlorine, the possibility of interferences from chlorinated compounds can be troublesome. Much work is ongoing to determine the optimum GC conditions for PBDE analysis. At present, the best inertness for the sensitive 209 congener has been shown to be a short, thin film 5 m Agilent DB-5 MS column.<sup>2</sup> Other columns tested show significant loss of the 209 congener.<sup>3</sup> Worldwide, the deca product (PBDE-209), is the most widely used, making up 83% by weight of the total usage. This congener is, therefore, the most important analytically. It is also the most difficult to measure.

### GC-ICP-MS Analysis

Because the ICP-MS measures only the bromine, molecular weight is not an issue for detection. ICP-MS also exhibits extremely high sensitivity and selectivity for bromine, eliminating possible interferences from other halogenated polyaromatic compounds. In this work, a mixture of 14 PBDE congeners ranging from #17 to #209 were analysed by a GC-ICP-MS system (an Agilent 6890 GC with ALS coupled to an Agilent 7500a ICP-MS). The chromatogram is depicted in Figure 2. Congeners at 50 ng/mL in order of elution are as follows BDE: –17, –28, –71, –47, –66, –100, –99, –85, –154, –153, –138, –183, –190, and –209 (at 250 ng/mL).

Based on signal to noise measured in the 10 ppb standard (Figure 2), approximate detection limits are in the range of 100 ppt, comparable to those achievable by micro-ECD. Given that ICP-MS exhibits superior linearity, it does not suffer from non-analyte interferences and can definitively identify brominated compounds; GC-ICP-MS may be the method of choice for trace level analysis of PBDEs in a variety of samples.

## Conclusion analyse des OTC

- L'analyse des OTC avec les détecteurs «conventionnels » ne permet pas d'atteindre des seuils de quantifications égaux ou inférieurs aux NQE/3
- L'ICP-MS est un détecteur alternatif pour l'analyse des OTC
- Ses performances lui permettent de pouvoir détecter les NQE/3 fixer par la DCE (à l'exception du TBT).  
De plus, il satisfait également aux critères de validation fixés par la norme NF T90-210.