

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						
1	2											3	4	5	6	7	8	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	
22.989769	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	55.9349	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	98.906	101.07	102.9055	106.42	107.8682	112.411	114.818	118.710	121.757	127.60	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	138.90473	178.49	180.94788	183.85	186.207	190.23	192.225	195.084	196.966569	200.59	204.377	207.2	208.9804	(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)									
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	157.25	158.925	162.50	164.930329	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)	(247)	(247)	(247)	(251)	(252)	(257)	(258)	(259)	(260)					

L'étain et les OTC

Etain: Sous forme inorganique (minérale)



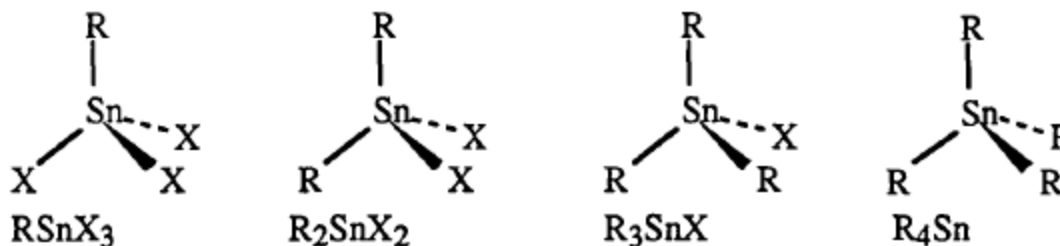
Organoétains (OTC): origine anthropique



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

Composé	Application
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

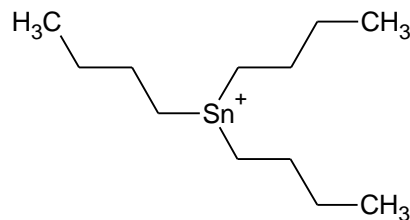
Hautement toxiques pour

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

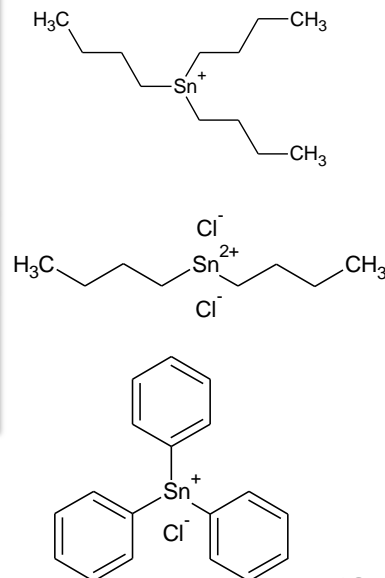


Besoin de spéciation des OTC

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)

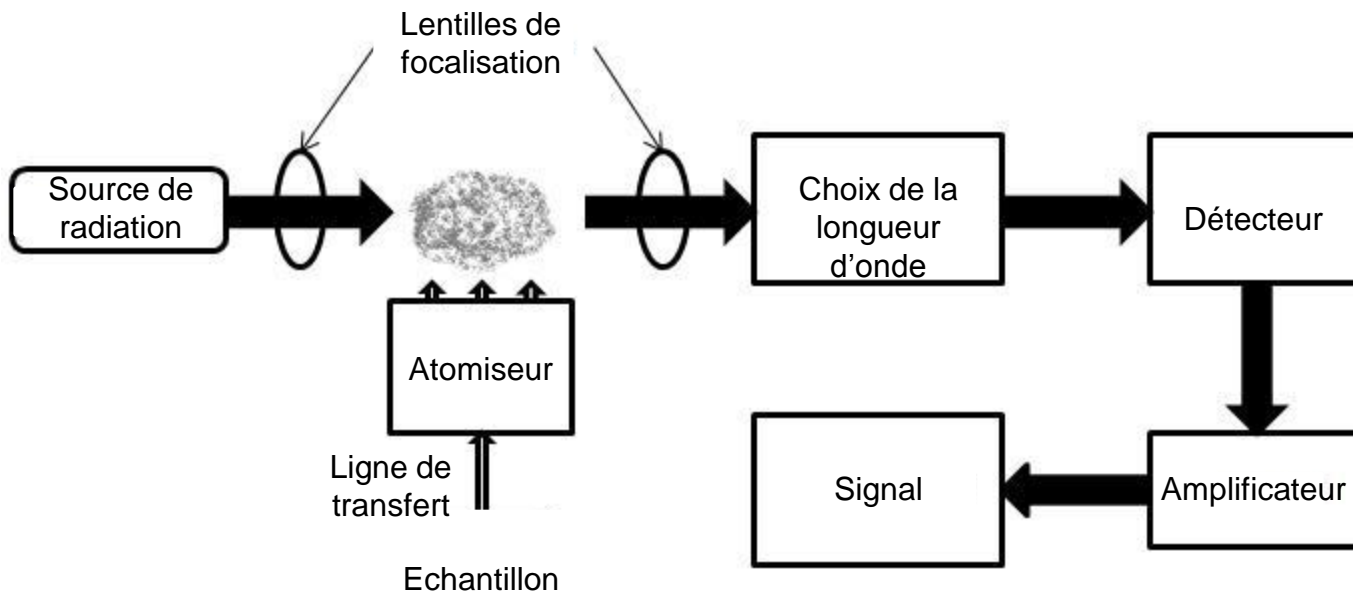
Spectrométrie de masse couplée à une torche à plasma (ICP-MS)

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

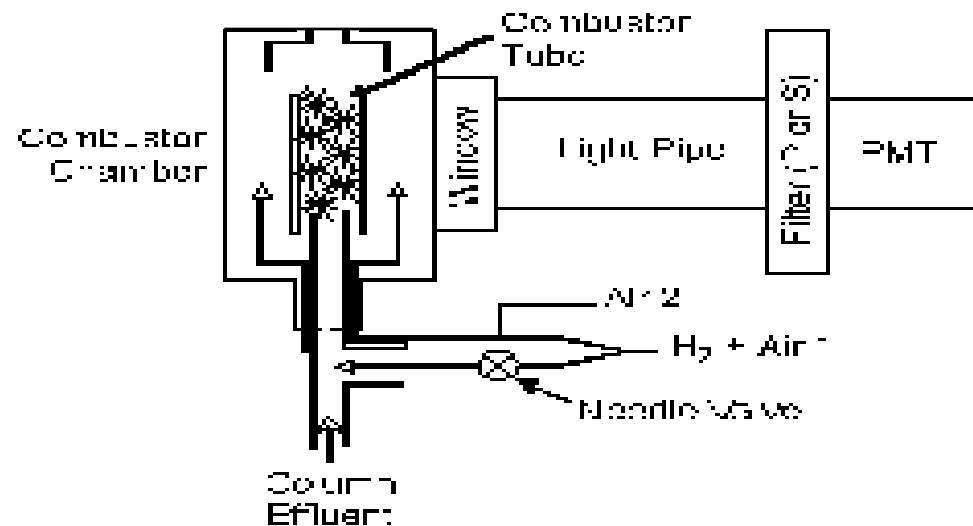
H₂: ~200 mL/min

Air: ~100 -300 mL/min

Filtre: 690 nm

(lien Sn-H, lumière rouge)

Large quantité d'hydrogène nécessaire



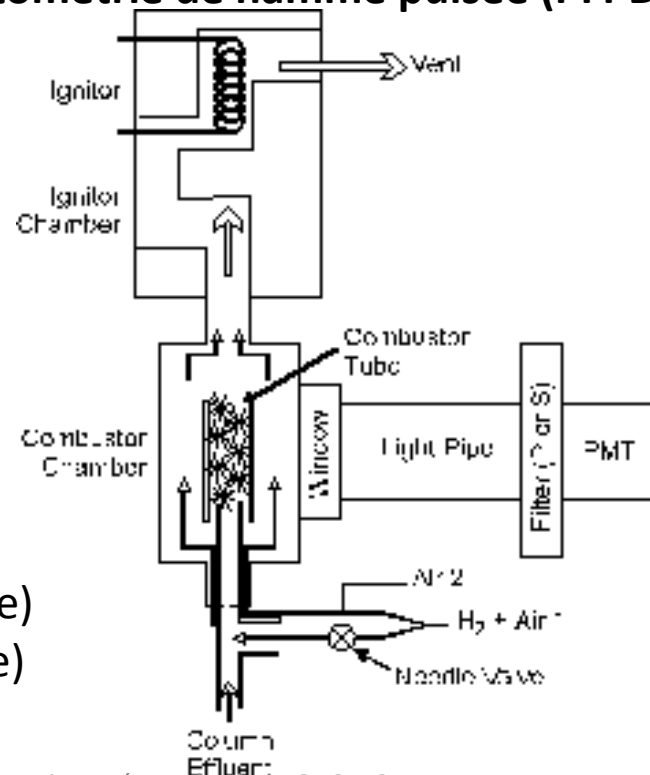
Analyse des OTC

Détection des OTC

Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)

Flamme pulsée
3 à 4 cycle par seconde

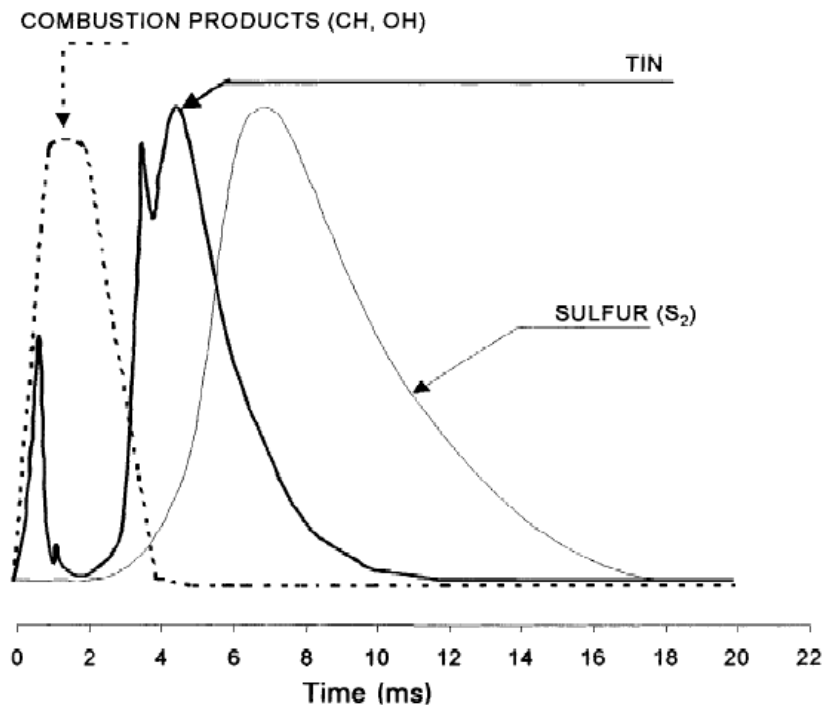
Filtre:
690 nm (lien Sn-H, lumière rouge)
390 nm (lien Sn-C, lumière bleue)



Analyse des OTC

Détection des OTC

Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)

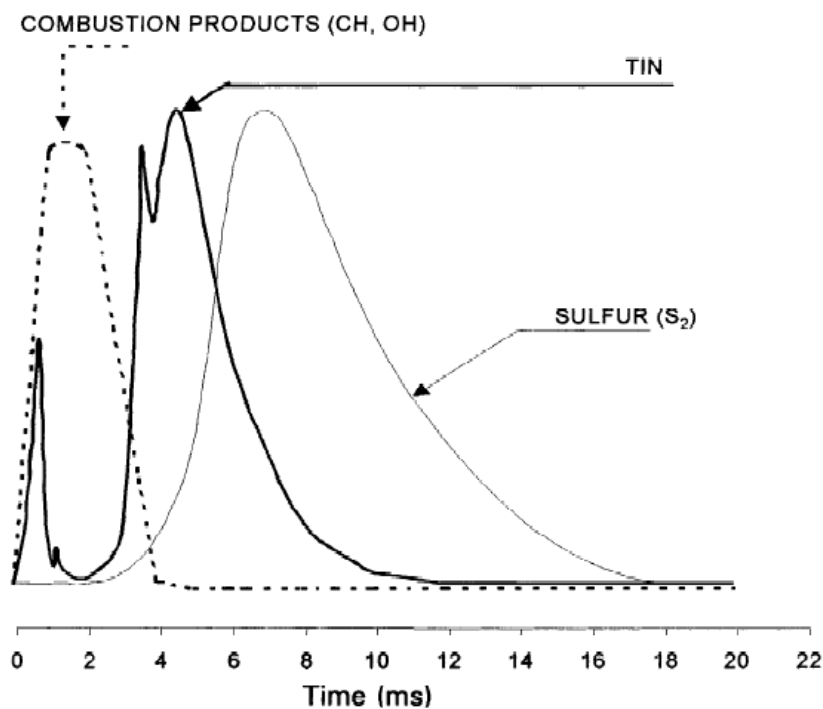


- Emission de lumière retardée
Meilleure sélectivité
Meilleure sensibilité
- 5 à 10 fois plus sensible que le FPD
- Consommation réduite de gaz
(40 ml/min d'air et 10 mL/min d'hydrogène)

Analyse des OTC

Détection des OTC

Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)



Température 350°C

Gaz de combustion*

Air 1 22 mL/min

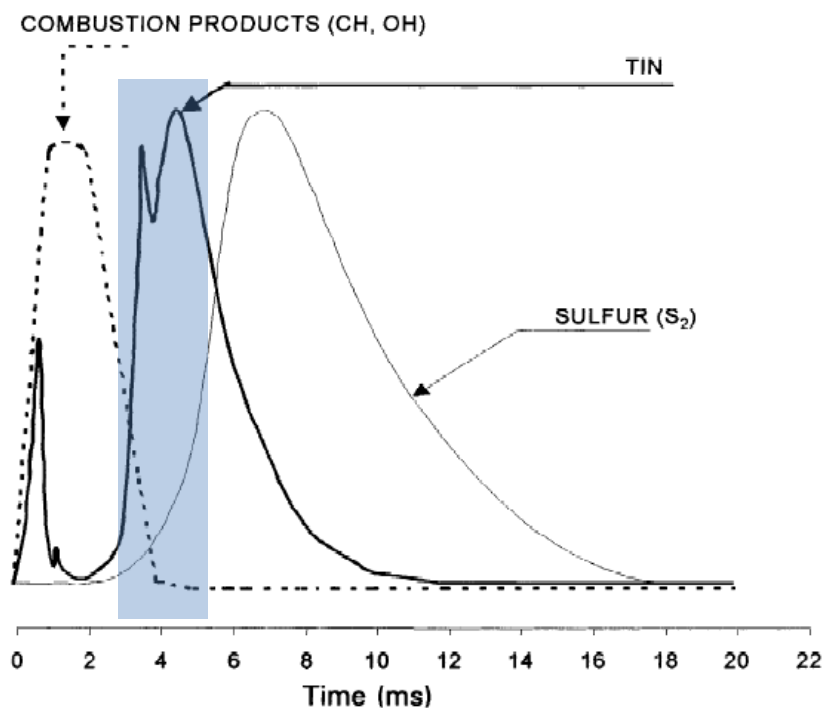
H₂ 25 mL/min

Air 2 30 mL/min

Analyse des OTC

Détection des OTC

Détection par photométrie de flamme pulsée (PFPD)



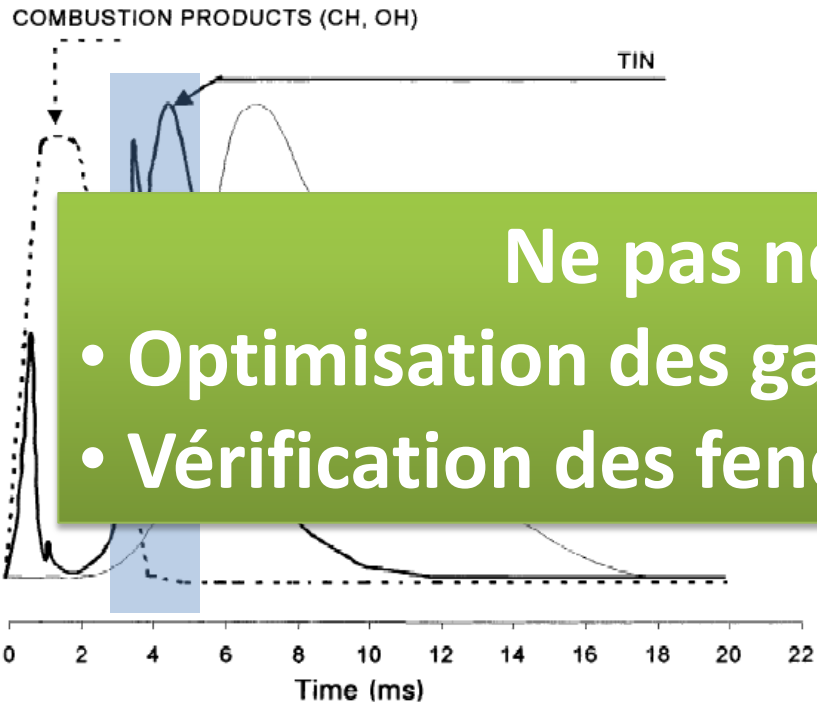
- Filtre à 390 nm
- Meilleures limites de détection
- Fenêtres réduites pour éviter les interférences du soufre*

- 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

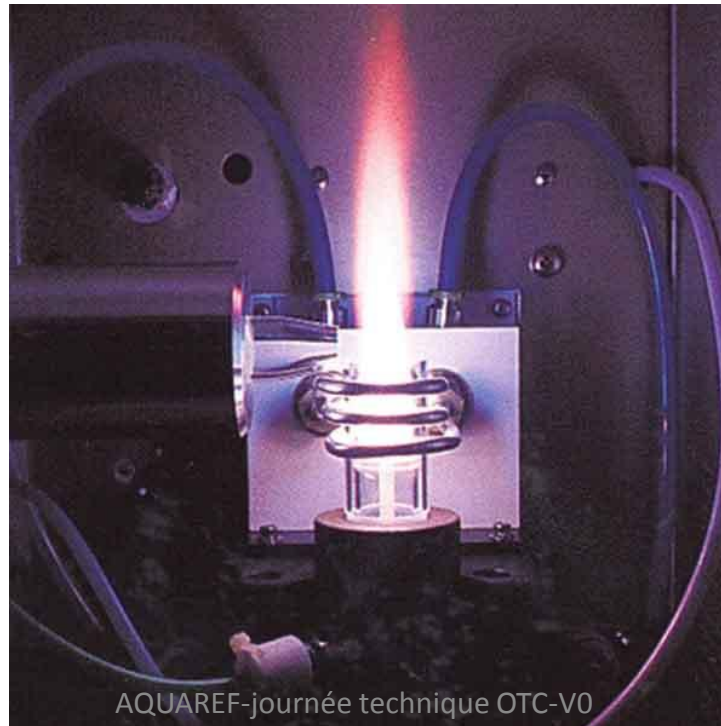
- Optimisation des gaz (H₂, Air)
- Vérification des fenêtres d'acquisition

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

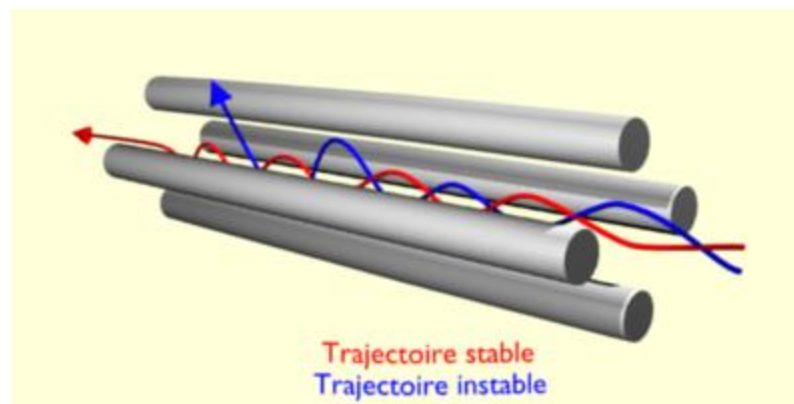
Analyse des OTC

Détection des OTC

Détection par spectrométrie de masse (MS)

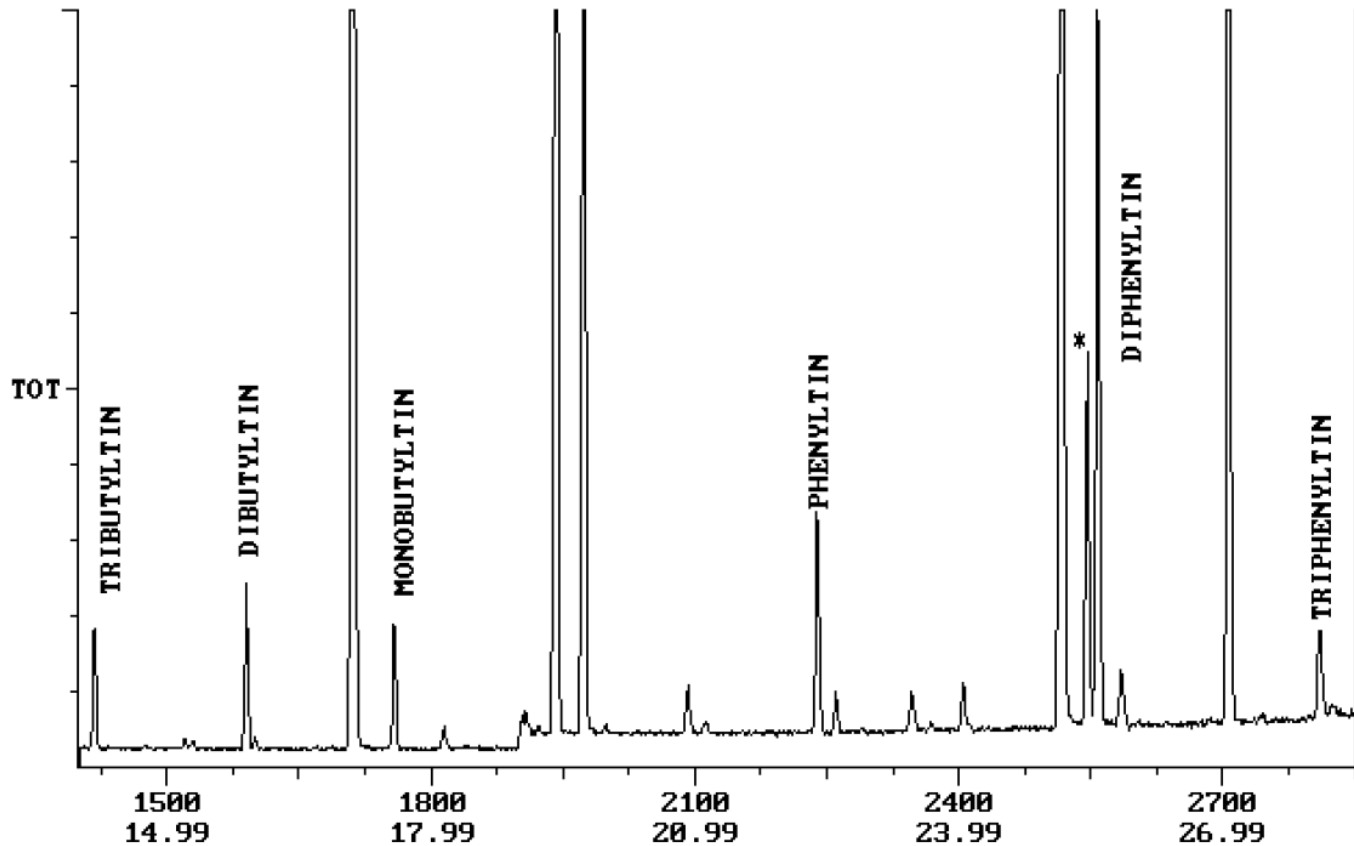
- Permet de détecter et de quantifier des molécules d'intérêt par mesure de leur masse, (et de caractériser leur structure chimique).
- Le principe réside dans la séparation en phase gazeuse de molécules chargées (ions) en fonction de leur rapport masse/charge (m/z)

Exemple:
Quadripôle



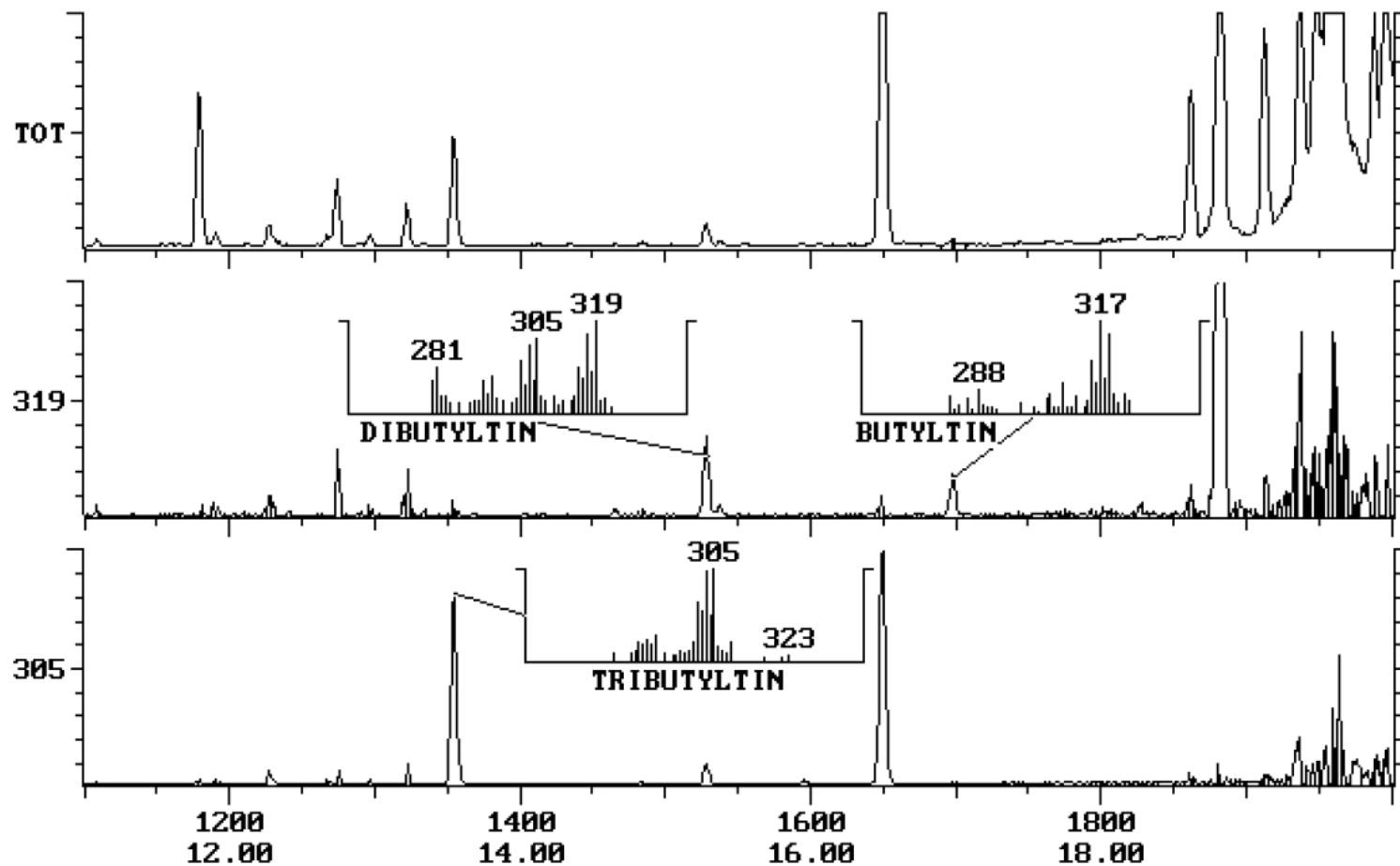
Analyse des OTC

Détection par spectrométrie de masse (MS)



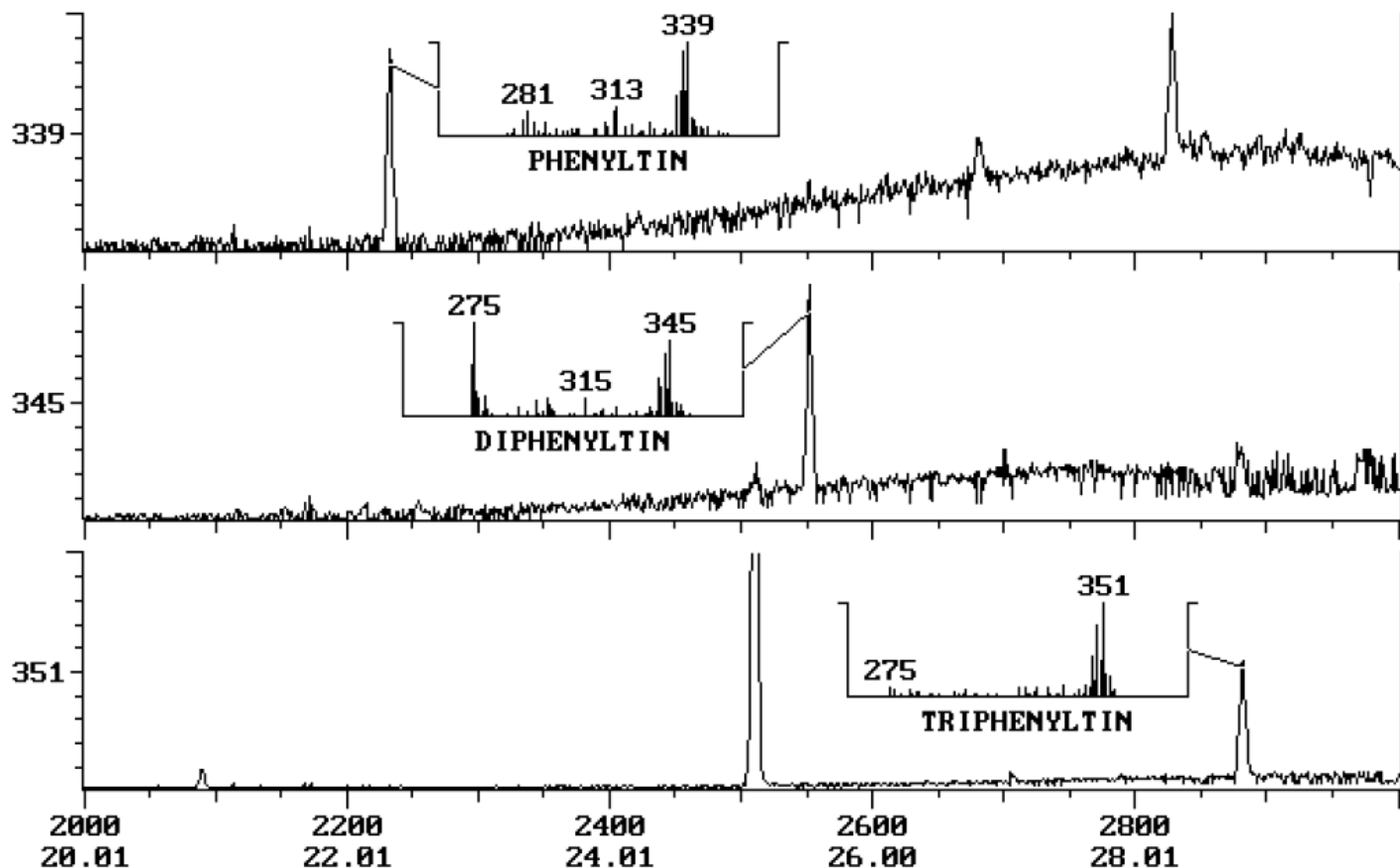
Analyse des OTC

Détection par spectrométrie de masse (MS)



Analyse des OTC

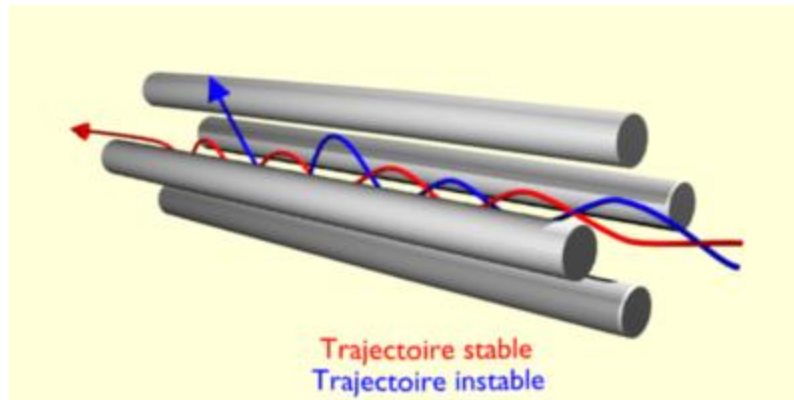
Détection par spectrométrie de masse (MS)



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

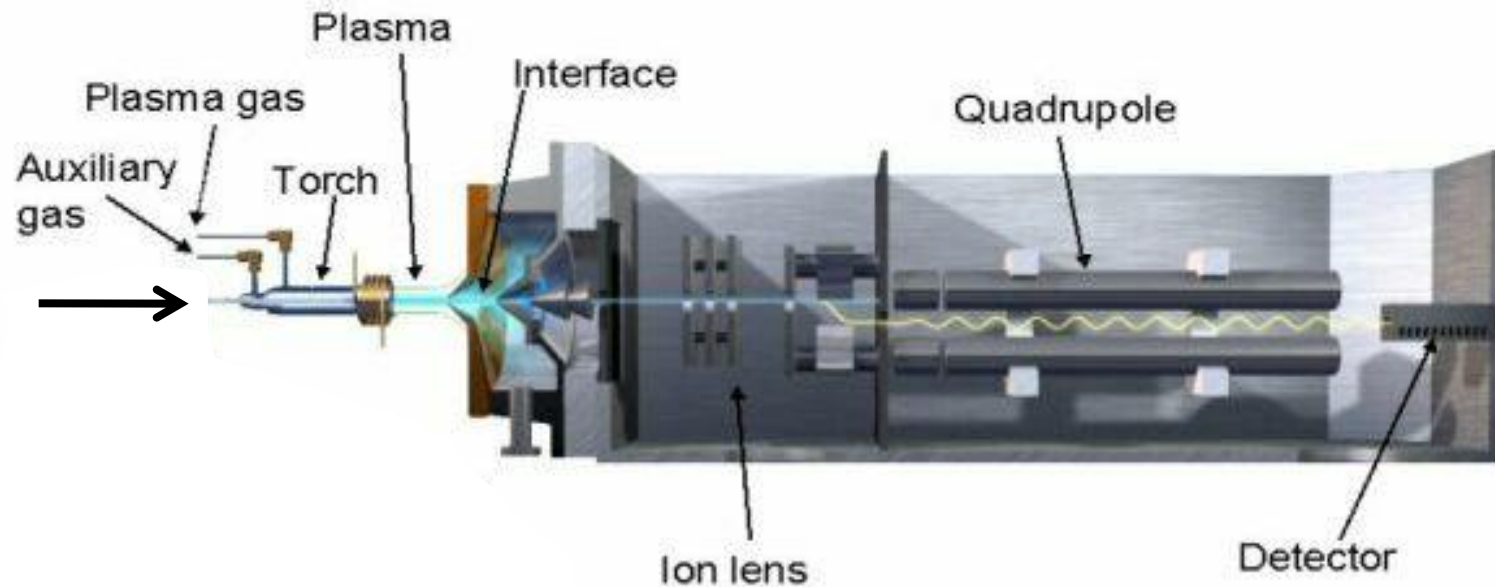
Plus sélectifs et meilleure
sensibilité

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 ^{1,2}
ICP-AES	++	++	0.1 ²
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

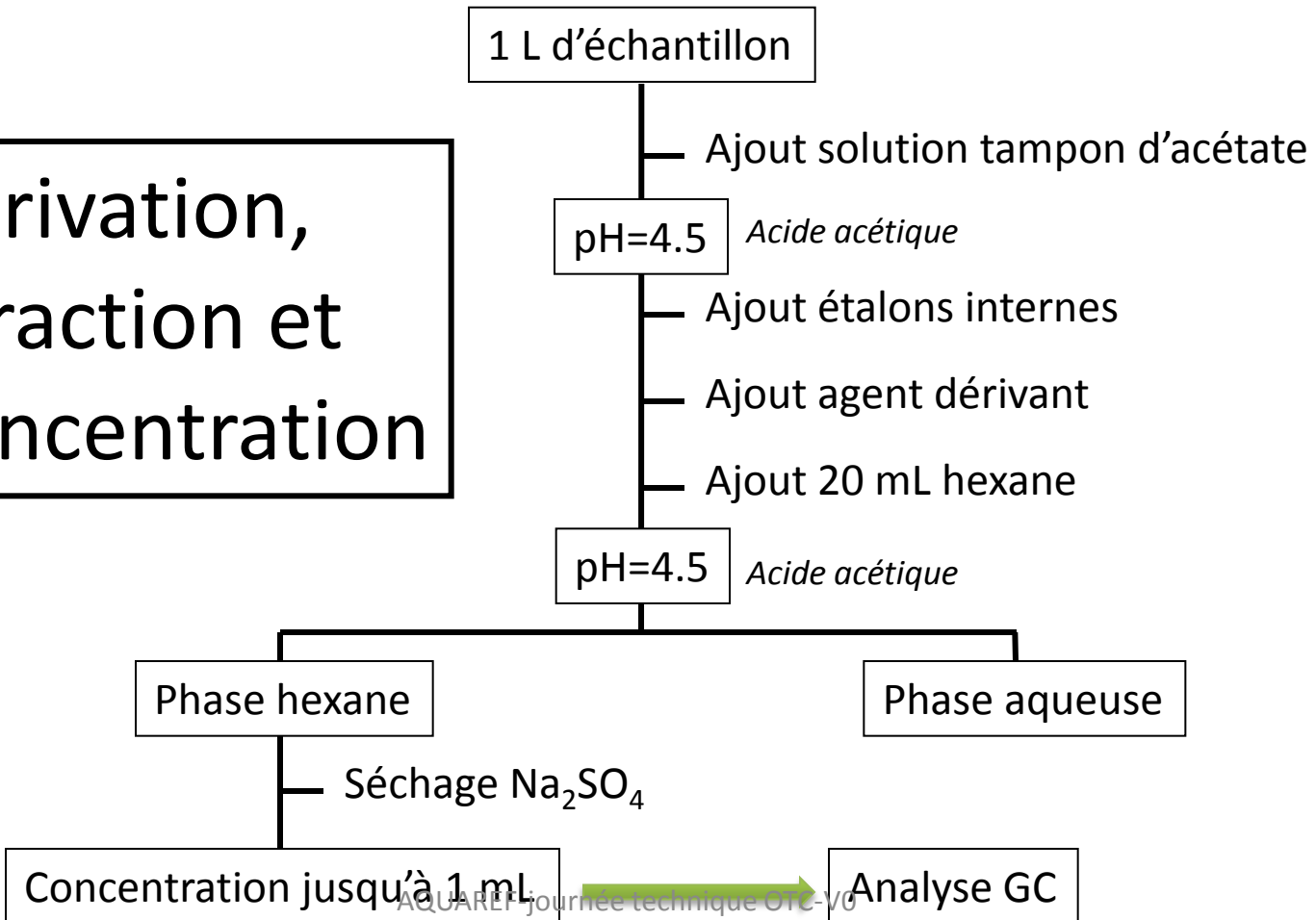
Dosage de composés organostanniques sélectionnés
Méthode par chromatographie en phase gazeuse

$R_n\text{Sn}^{(4-n)+}$	R	n	Nom	Acronyme
BuSn^{3+}	Butyl	1	Cation monobutylétain	MBT
$\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$	Butyl	2	Cation dibutylétain	DBT
Bu_3Sn^+	Butyl	3	Cation tributylétain	TBT
Bu_4Sn	Butyl	4	Tétrabutylétain	TTBT
OcSn^{3+}	Octyl	1	Cation monoocetylétain	MOT
$\text{Oc}_2\text{Sn}^{2+}$	Octyl	2	Cation dioctylétain	DOT
Ph_3Sn^+	Phényl	3	Cation triphénylétain	TPhT
Cy_3Sn^+	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 Na_2SO_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

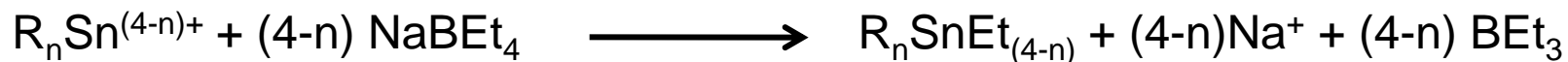
- Accroît la tension de vapeur et rend les organoétains volatils pour pouvoir être analysés en GC
- Pour séparer sélectivement les composés à extraire de la matrice et ainsi réduire les interférences lors de l'analyse chromatographique
- Pour faciliter l'extraction et la préconcentration des composés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

Analyse des OTC

Norme NF EN ISO 17353

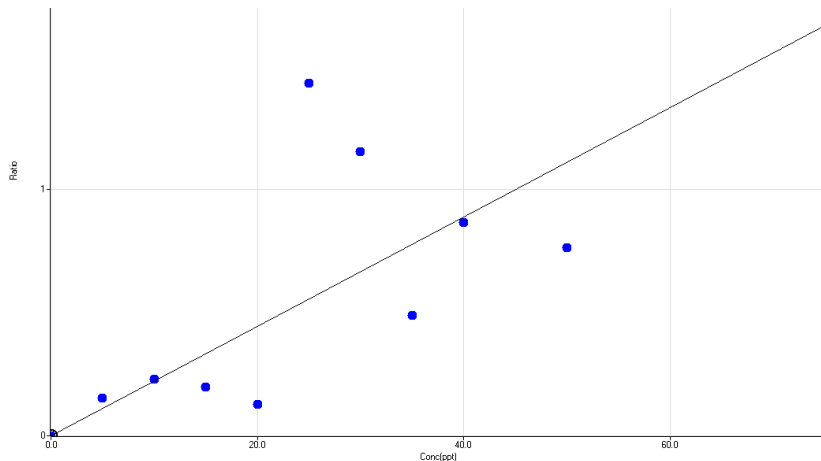
- Solution tampon d'acétate: 1 M d'acétate de sodium (titrer avec de l'acide acétique pour atteindre un pH=4.5)
- Agent dérivant: Alkylation pour obtenir des organoétains volatils

Tétraéthyle Borate de sodium (NaBEt₄)



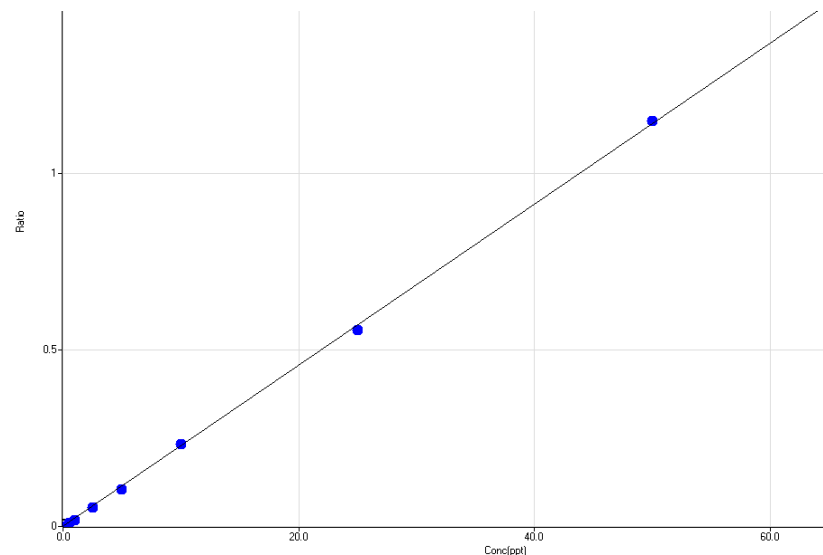
Assez réactif et à utiliser absolument à un pH précis

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

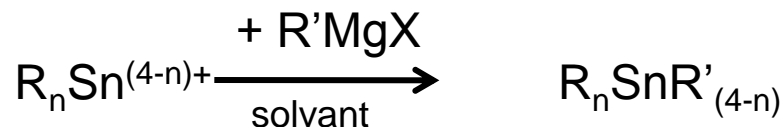
- Solution tampon d'acétate: 1 M d'acétate de sodium (titrer avec de l'acide acétique pour atteindre un pH=4,5)

- Agent dérivant: Alkylation pour obtenir des organoétains volatils

Autre agent dérivant possible:

- Tetra hydruro borate de sodium (NaBH_4)
(Nombre limité de composés détectables avec ce réactif assez instable)

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



$n=1,2,3$; R,R'= groupe organique

Délicat à mettre en œuvre

Analyse des OTC : les étalons

Norme NF EN ISO 17353

Tétraéthyle Borate de sodium (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

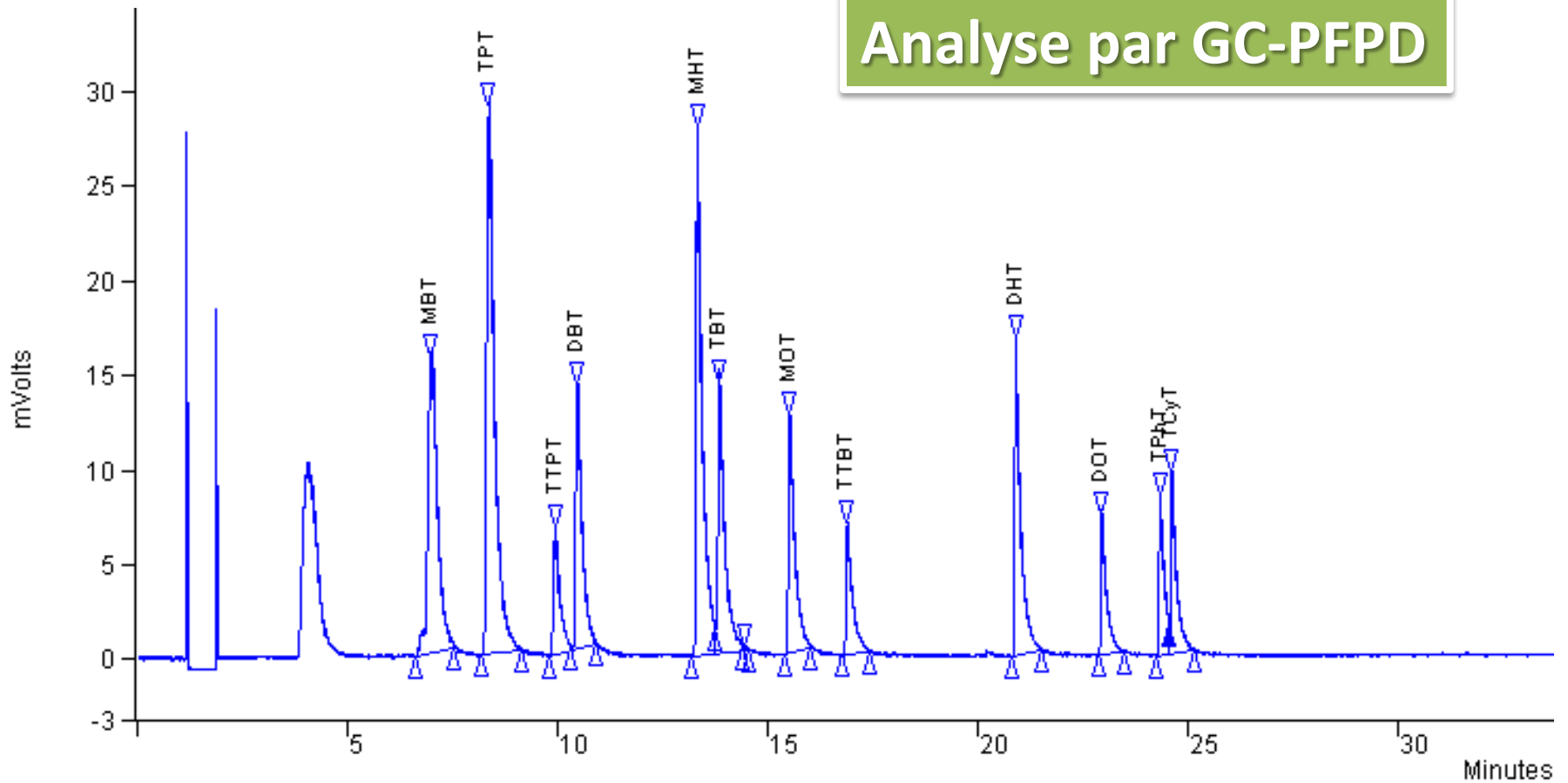
FPD: détection par photométrie de flamme (continue ou pulsée)

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

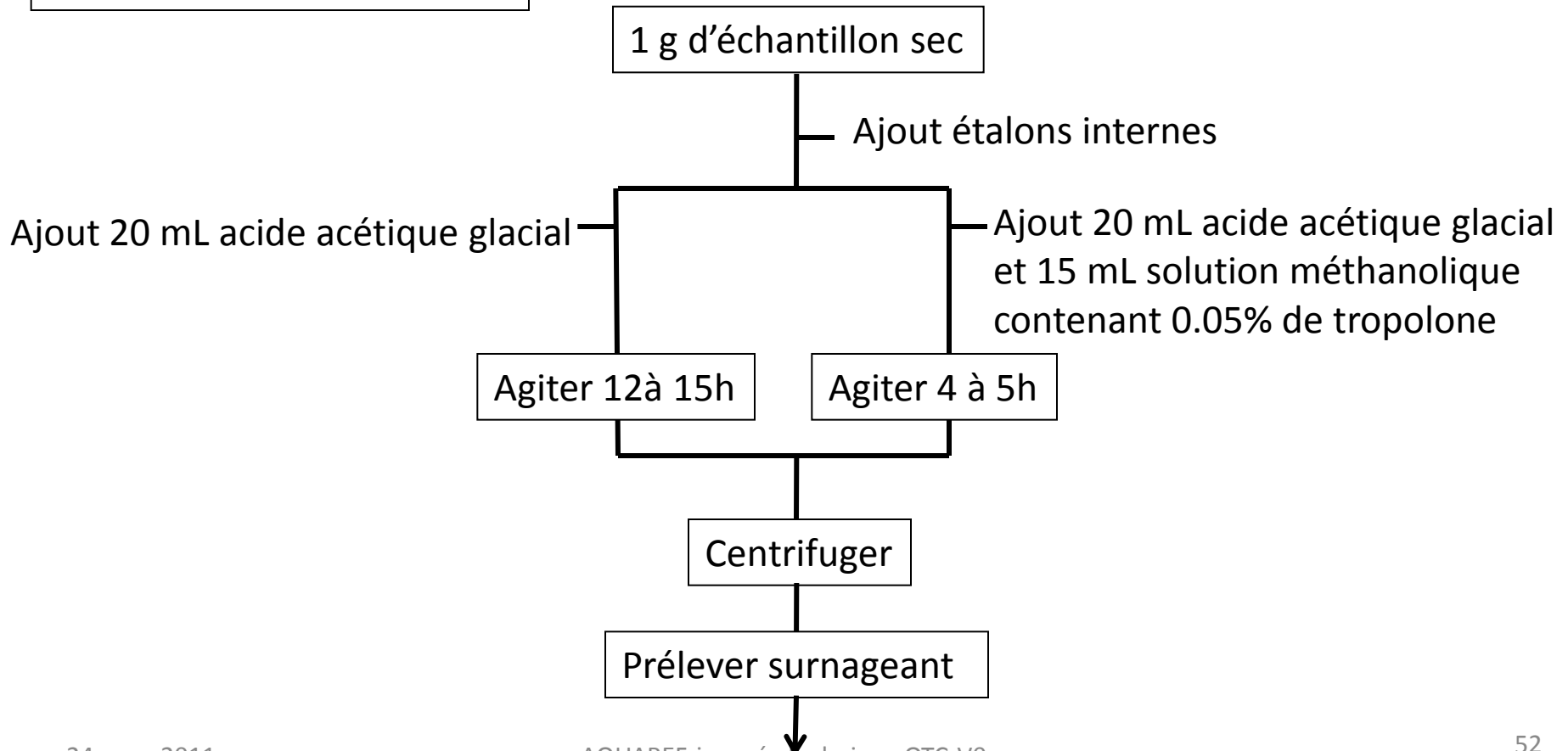
Norme XP T 90-250 (2006)

	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

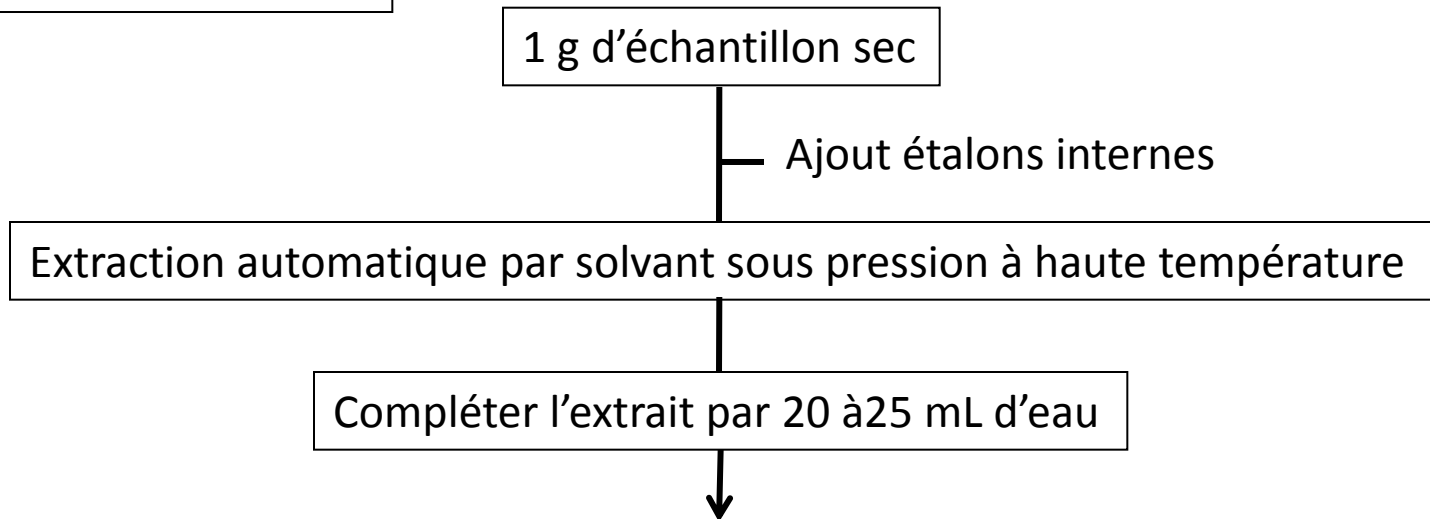
Méthode d'extraction A



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

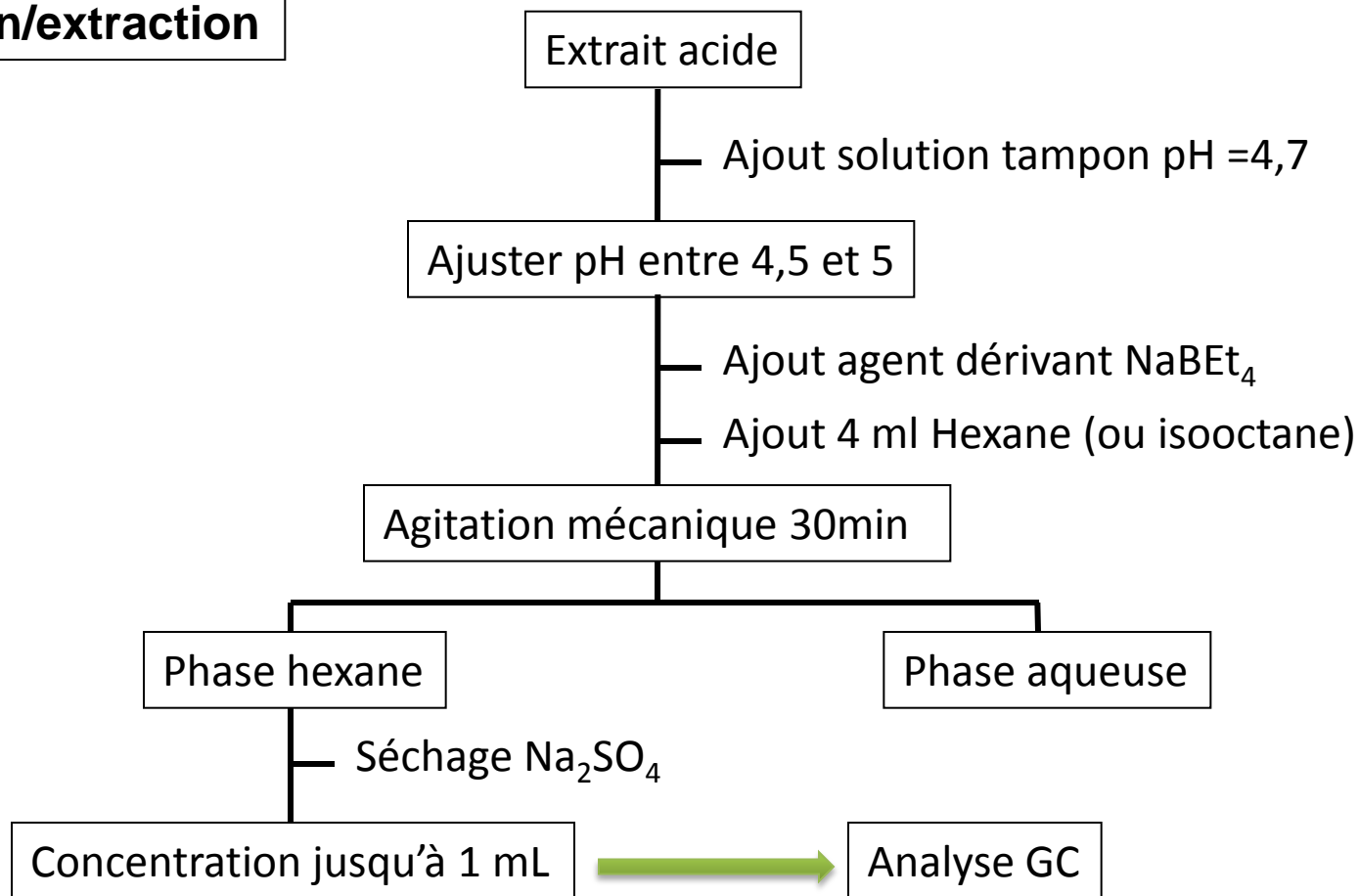
- Le tétrapropylétain (TTPT) \longrightarrow **Efficacité d'extraction.**
- Le tripropylétain (TPT) \longrightarrow **Pertes lors de l'évaporation**
- Le monoheptylétain (MHT) \longrightarrow **Achèvement de la dérivation**
- Le diheptylétain (DHT) \longrightarrow **Détection des effets de la chromatographie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

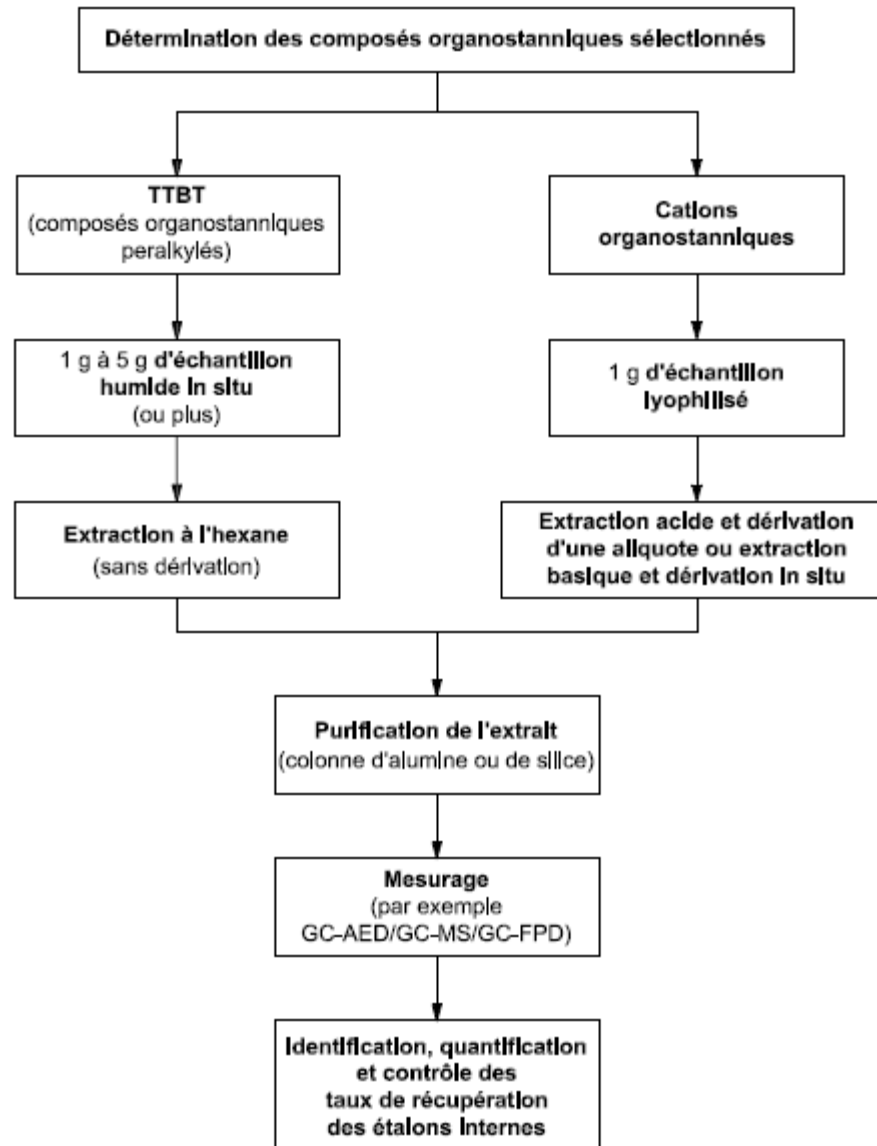
Norme NF ISO 23161 (2009)

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

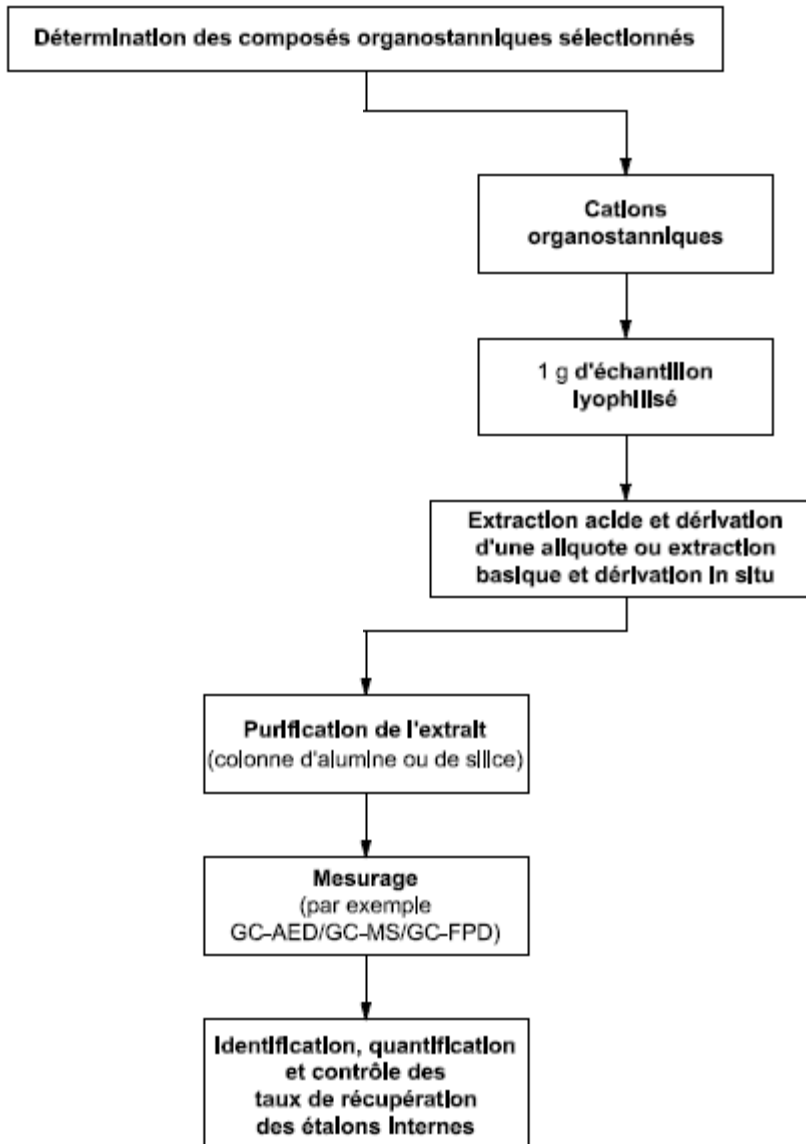
Méthode par chromatographie en phase gazeuse

$R_n\text{Sn}^{(4-n)+}$	R	<i>n</i>	Nom	Acronyme
BuSn^{3+}	Butyl	1	Cation monobutylétain	MBT
$\text{Bu}_2\text{Sn}^{2+}$	Butyl	2	Cation dibutylétain	DBT
Bu_3Sn^+	Butyl	3	Cation tributylétain	TBT
Bu_4Sn	Butyl	4	Tétrabutylétain	TTBT
OcSn^{3+}	Octyl	1	Cation monoocetylétain	MOT
$\text{Oc}_2\text{Sn}^{2+}$	Octyl	2	Cation dioctylétain	DOT
Ph_3Sn^+	Phényl	3	Cation triphénylétain	TPhT
Cy_3Sn^+	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**

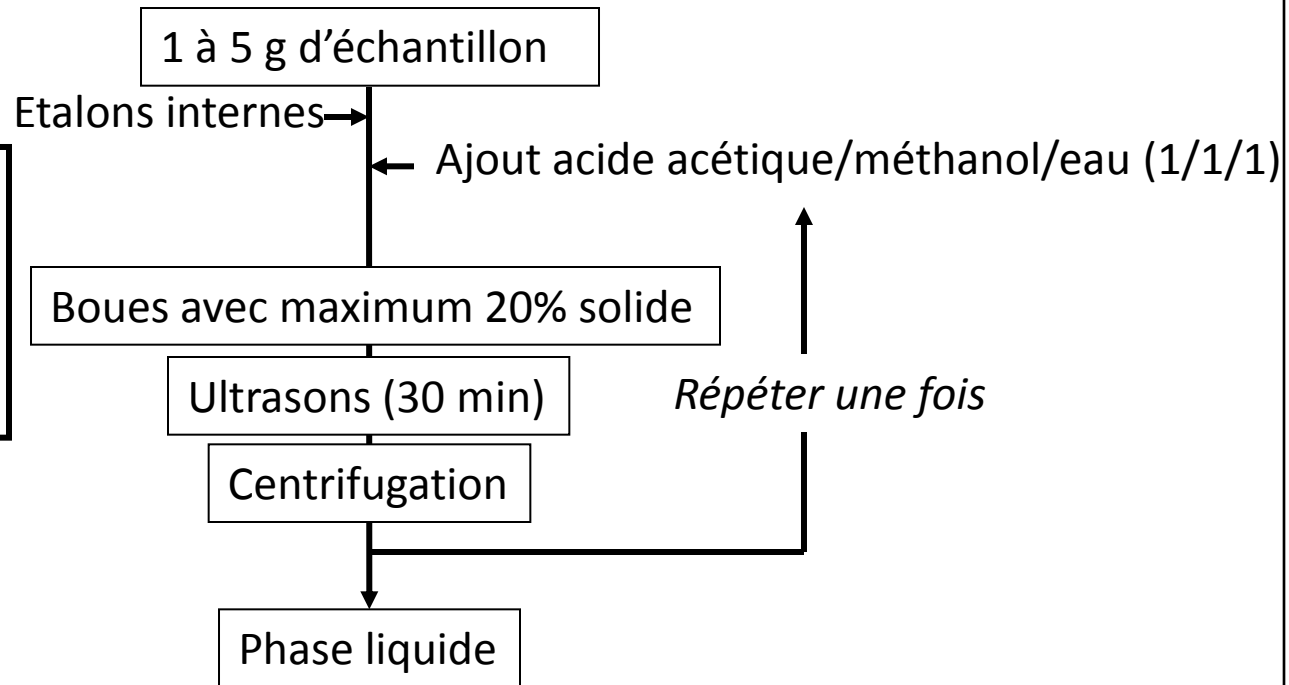
Analyse des OTC

Norme NF EN ISO
23161

Extraction acide
et dérivaison
d'une aliquote



Extraction acide



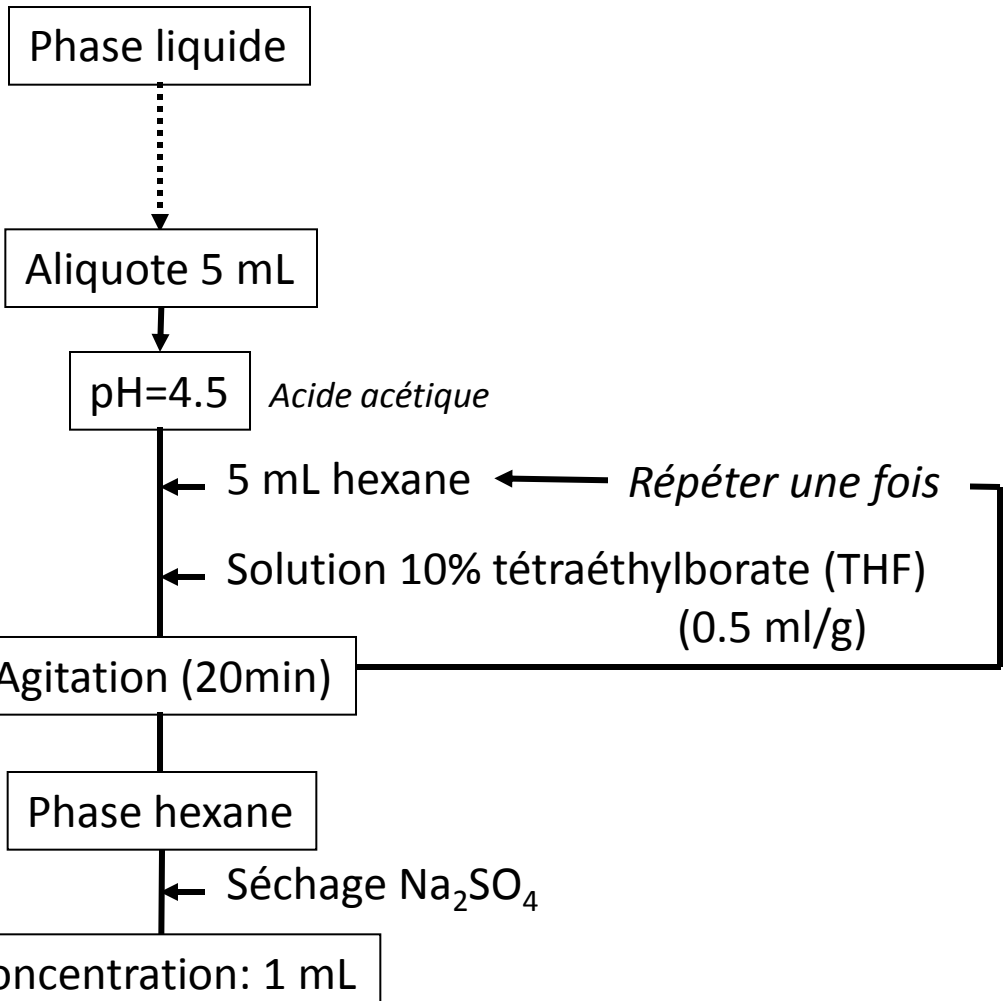
Analyse des OTC

**Norme NF EN ISO
23161**

Extraction acide
et dérivation
d'une aliquote



Dérivation



Détermination des composés organostanniques sélectionnés

Catons
organostanniques

1 g d'échantillon
lyophilisé

Extraction acide et
dérivation d'une
aliquote

Traitement alcalin
et dérivaison in situ

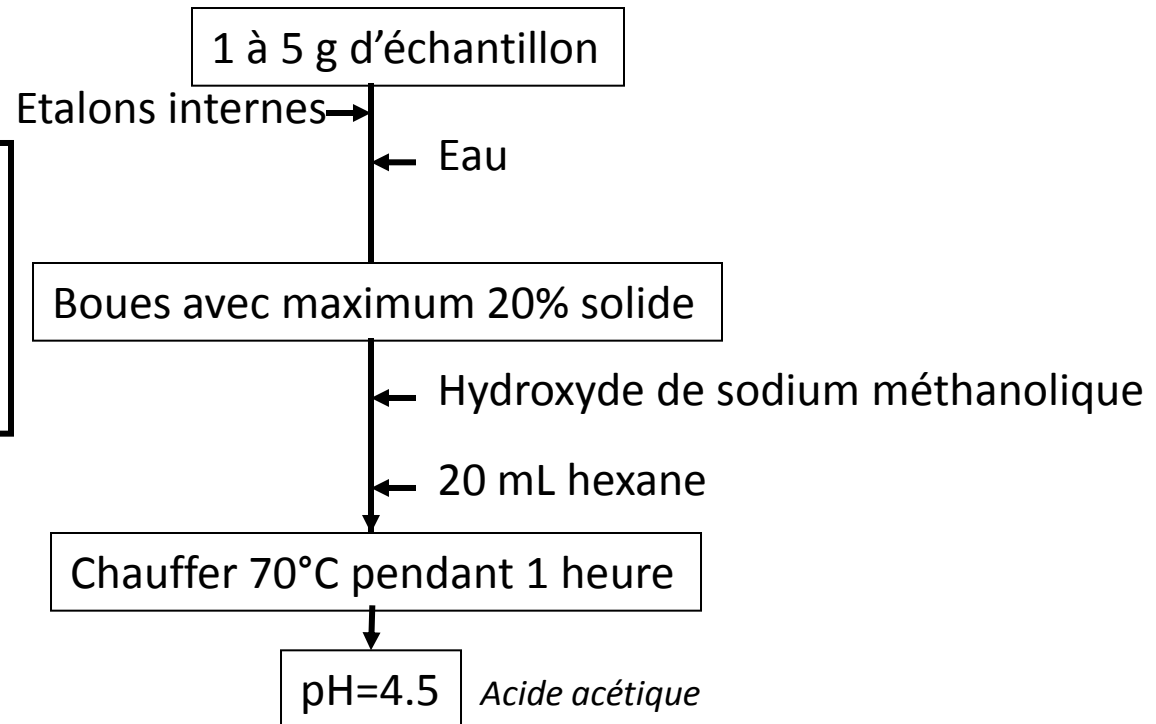
**Norme
NF ISO 23161**

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**



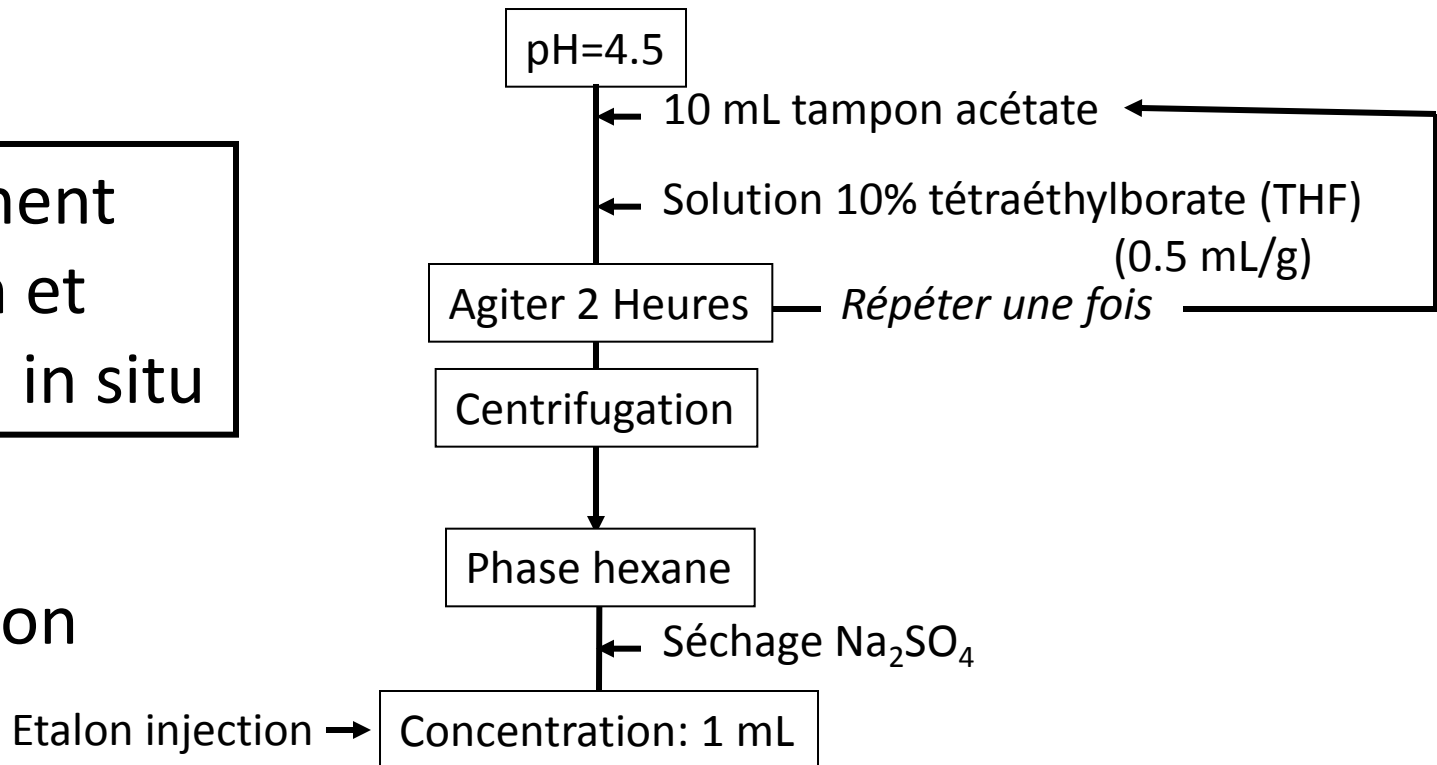
Analyse des OTC

**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)

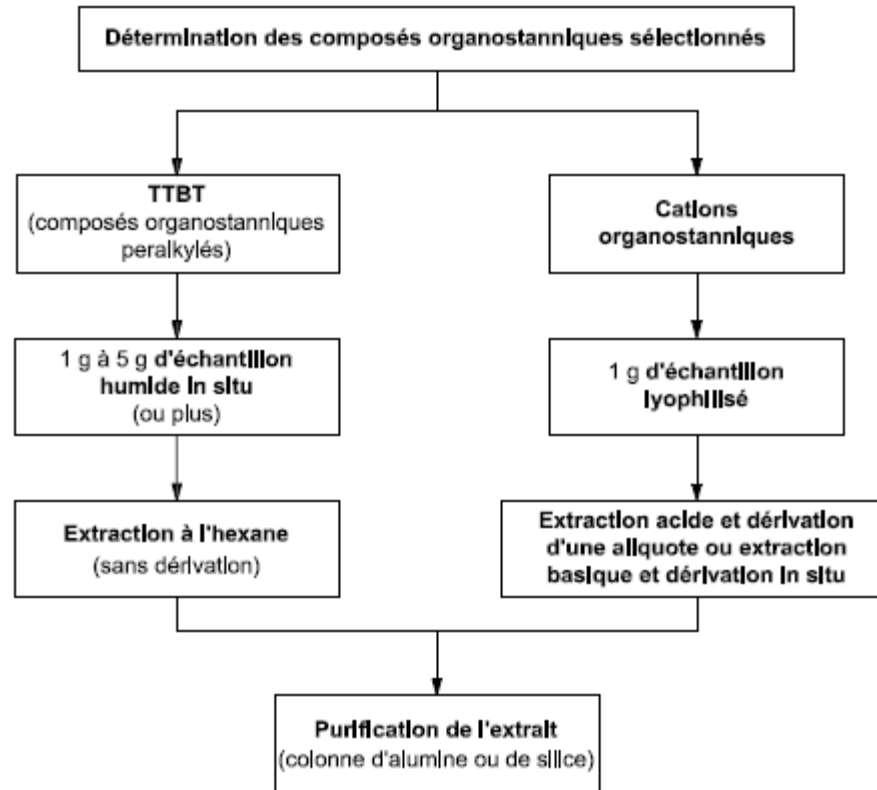
1 g à 5 g d'échantillon
humide *in situ*
(ou plus)

Extraction à l'hexane
(sans dérivation)

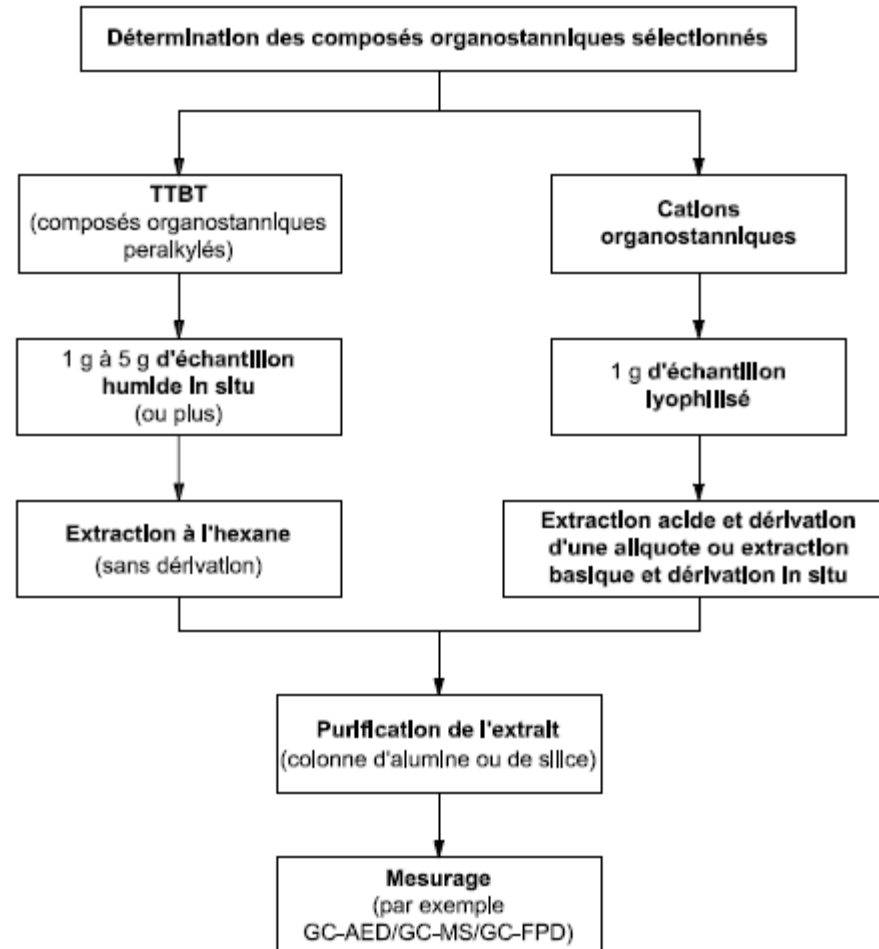
**Norme
NF ISO 23161**

**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

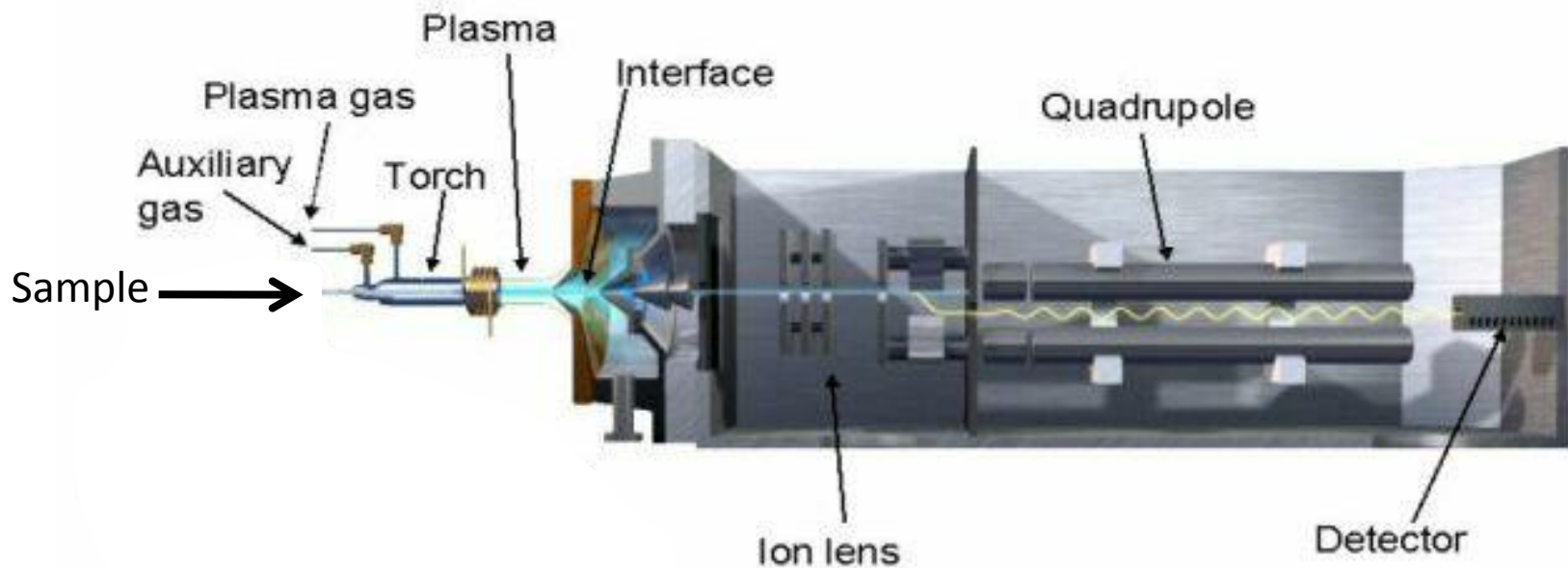
1. Contexte sur les organoétains (OTC)

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:

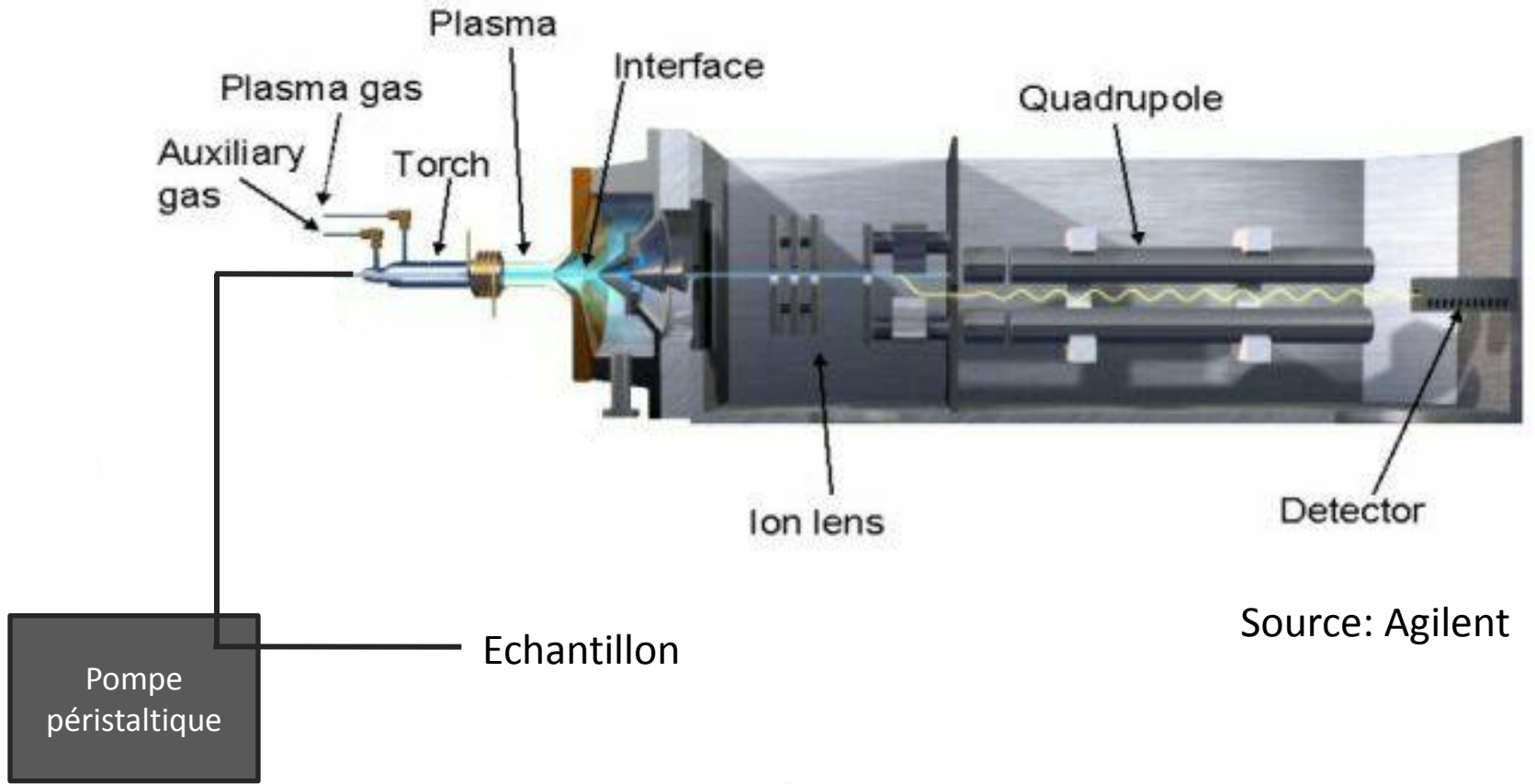
Nécessité d'opérer en salle blanche

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

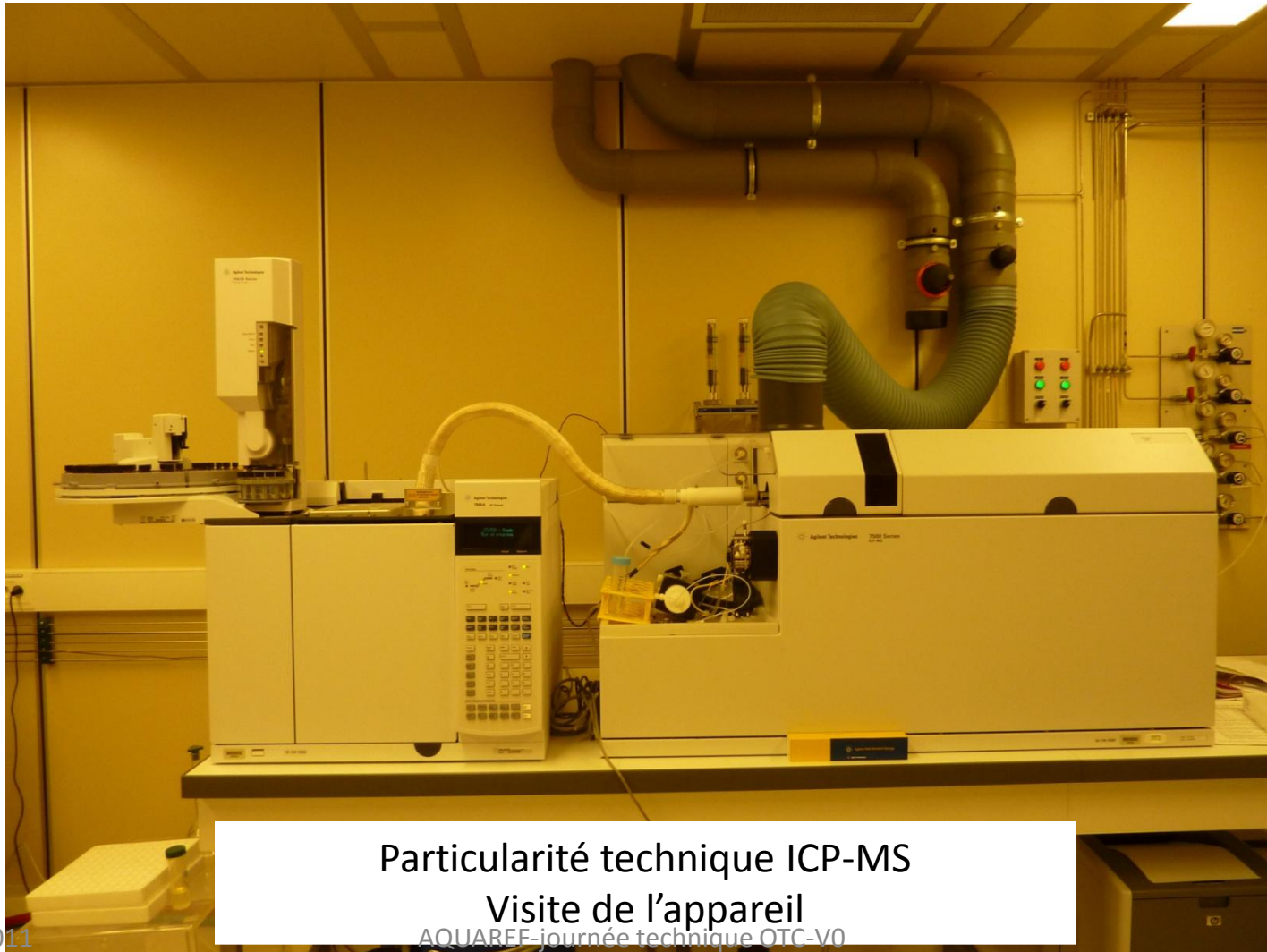
Détermination et quantification individuelle des composés

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					
H 1.00794												He 4.00260					
IIA												IIIB	IVB	VB	VIB	VIBB	Ne
3	4											5	6	7	8	9	10
Li 6.941	Be 9.01218											B 10.811	C 12.011	N 14.0064	O 15.9994	F 18.9984	Ne 20.1797
11	12											13	14	15	16	17	18
Na 22.98976928	Mg 24.30469											Al 26.9815385	Si 28.0855836	P 30.973761998	S 32.059	Cl 35.453	Ar 39.948
IIIA		IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIII A			IB	IIIB						
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36
K 39.0983	Ca 40.078	Sc 44.955912	Ti 47.88	V 50.9415	Cr 51.9961	Mn 54.938	Fe 55.847	Co 58.9332	Ni 58.71	Cu 63.546	Zn 65.38	Ga 69.723	Ge 72.59	As 74.9216	Se 78.96	Br 79.904	Kr 83.80
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54
Rb 85.4678	Sr 87.62	Y 88.90584	Zr 91.224	Nb 92.90638	Mo 95.94	Tc 98.9062	Ru 101.07	Rh 102.9055	Pd 106.42	Ag 107.8682	Cd 112.411	In 114.818	Sn 118.710	Sb 121.757	Te 127.603	I 126.90549	Xe 131.29
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86
Cs 132.90545196	Ba 137.327	La 138.90487	Hf 178.49	Ta 180.94788	W 183.85	Re 186.207	Os 190.23	Ir 192.222	Pt 195.084	Au 196.966569	Hg 200.5964	Tl 204.377	Pb 207.2	Bi 208.9804	Po (209)	At (210)	Rn (222)
87	88	89	(104)	(105)	(106)	(107)	(108)	(109)	(110)								
Fr (223)	Ra 226.0254	Ac (227)	Unq (261)	Unp (262)	Unh (263)	Uns (264)	Uno (265)	Uue (266)	Uun (272)								
Lanthanide Series																	
58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71				
Ce 140.127	Pr 140.90766	Nd 144.242	Pm (145)	Sm 150.4	Eu 151.964	Gd 157.254	Tb 158.925	Dy 162.500	Ho 164.93032	Er 167.259	Tm 168.934	Yb 173.045	Lu 174.967				
Actinide Series																	
90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103				
Th 232.0377	Pa 231.036888	U 238.02891	Np 237.048173	Pu 244.06422	Am 243.061381	Cm 247.07125	Bk 247.07125	Cf 251.0825	Es 252.0833	Fm 257.1037	Md 258.1037	No 259.1037	Lr 260.1037				

Analyse des OTC par GC- ICP-MS

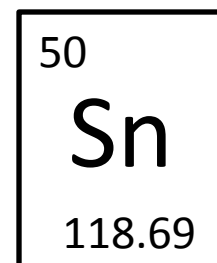
Eléments dosés par ICP-MS

										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	14.007	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												26.982		28.086	30.974	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										
39.098		40.08		44.956	47.88	50.942	51.996	54.938	55.947	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										
85.468		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	127.603	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		137.33		138.905	178.49	180.948	183.85	186.207	190.23	192.225	195.084	196.967	200.596	204.37	207.2	208.98	(209)	(210)	(222)										
87		88		89	(90)	(91)	(92)	(93)	(94)	(95)	(96)	(97)																	
Fr		Ra		Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Unn																		
(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	144.242	(145)	150.41	151.965	157.254	158.925	162.50	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	231.03688	238.02891	237.04817	244.06422	247.07125	251.07642	257.10375	(258)	(259)	(261)	(262)	(263)	(264)																

Analyse des OTC par GC- ICP-MS

Ratio isotopique de l'étain

Isotope	%
^{112}Sn	0,97 %
^{114}Sn	0,65 %
^{115}Sn	0,34 %
^{116}Sn	14,54 %
^{117}Sn	7,68 %
^{118}Sn	24,23 %
^{119}Sn	8,59 %
^{120}Sn	32,59 %
^{122}Sn	4,63 %
^{124}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

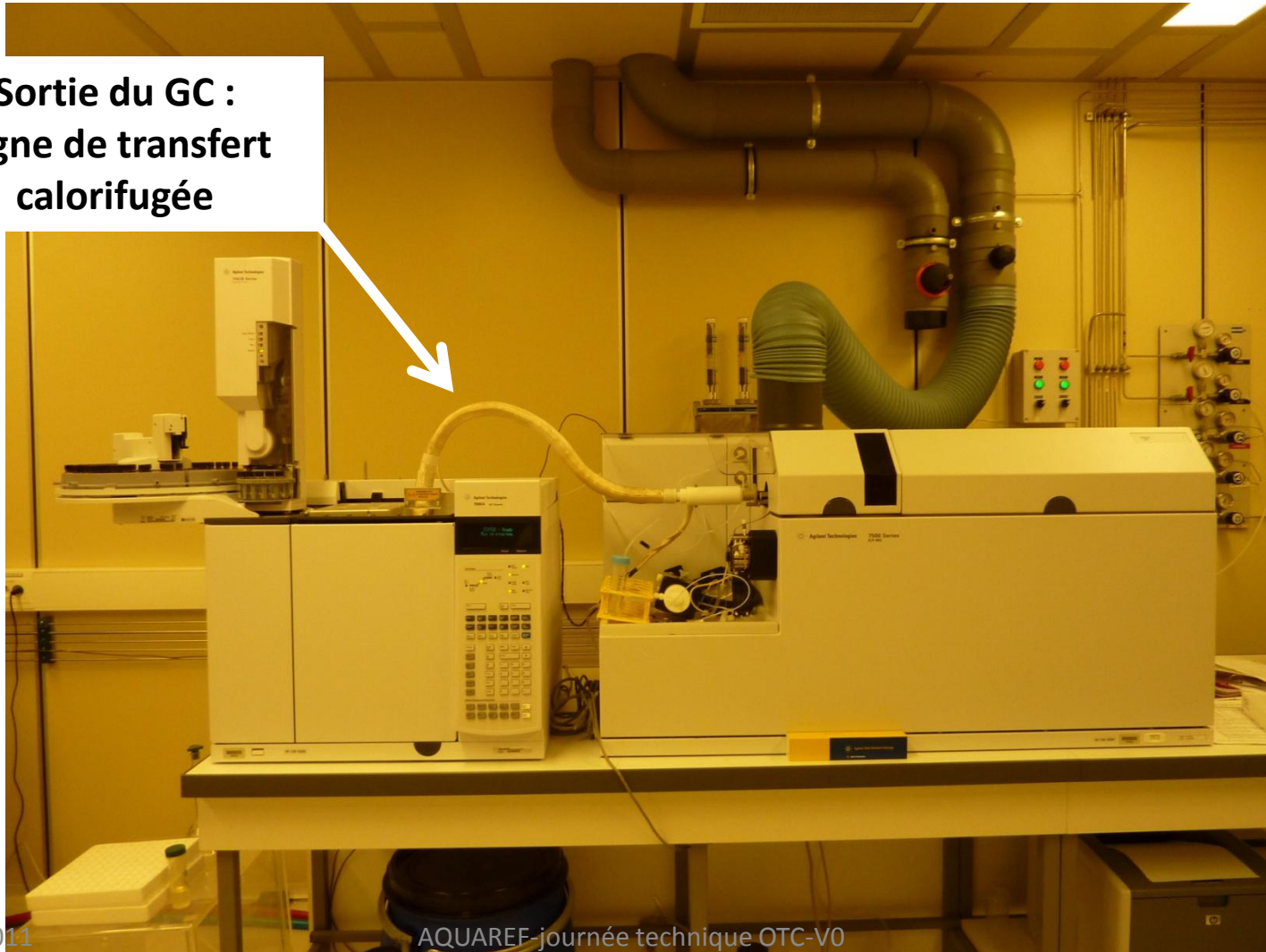
Paramètres d' extraction

Identique
Norme
NF EN ISO 17353

Programme séparation chromatographique:
Quelques modifications possibles/nécessaires

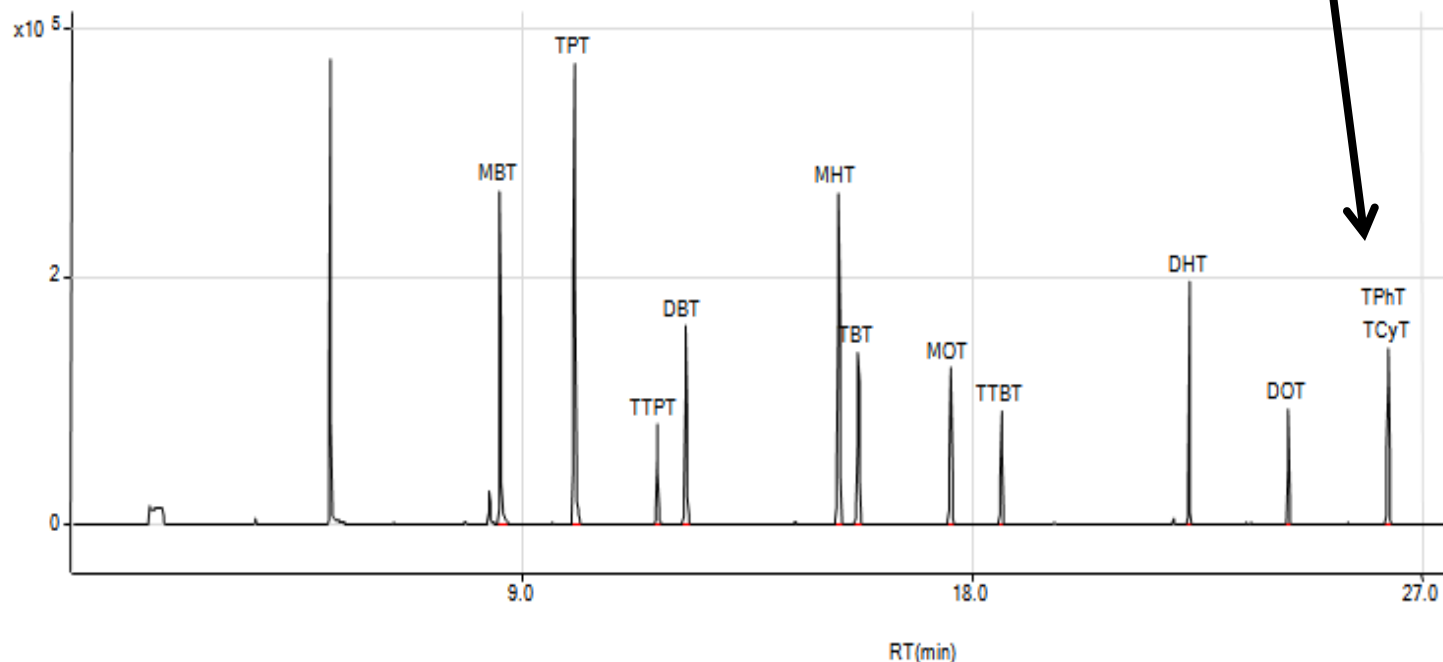
GC- ICP-MS

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



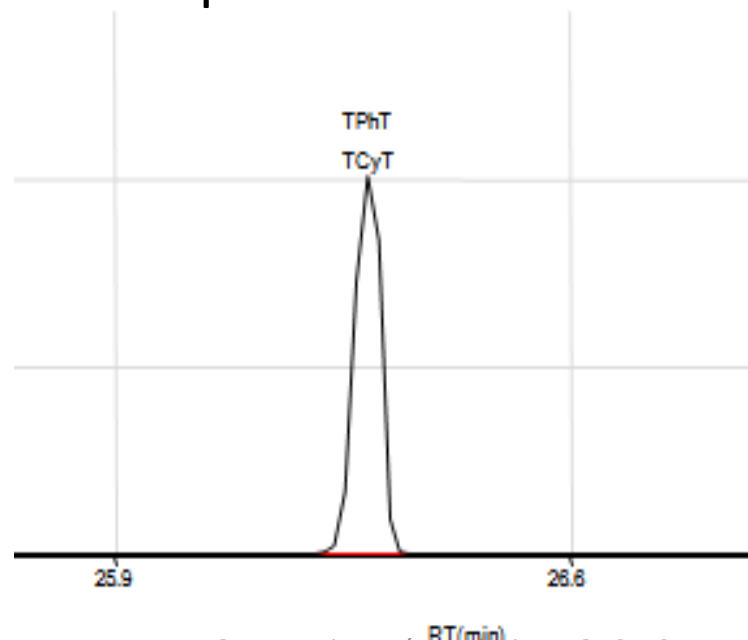
Analyse par GC-ICPMS

- Superposition des pics du TPhT et du TCyT



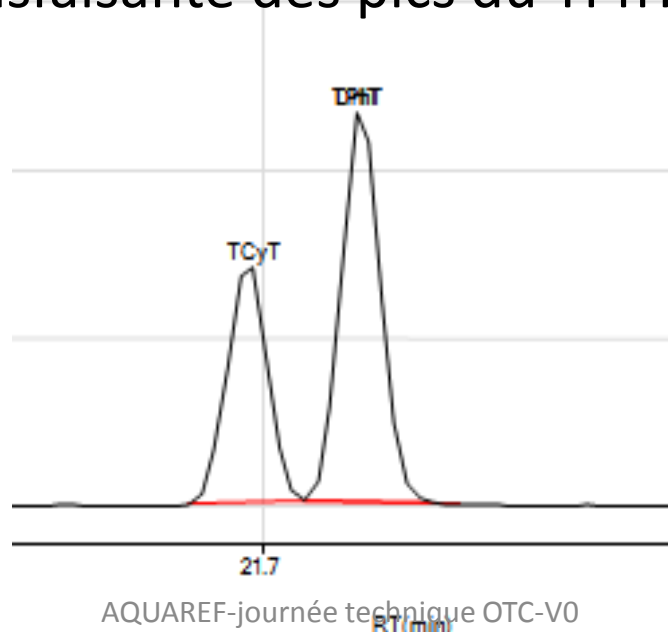
Analyse des OTC par GC- ICP-MS

- 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



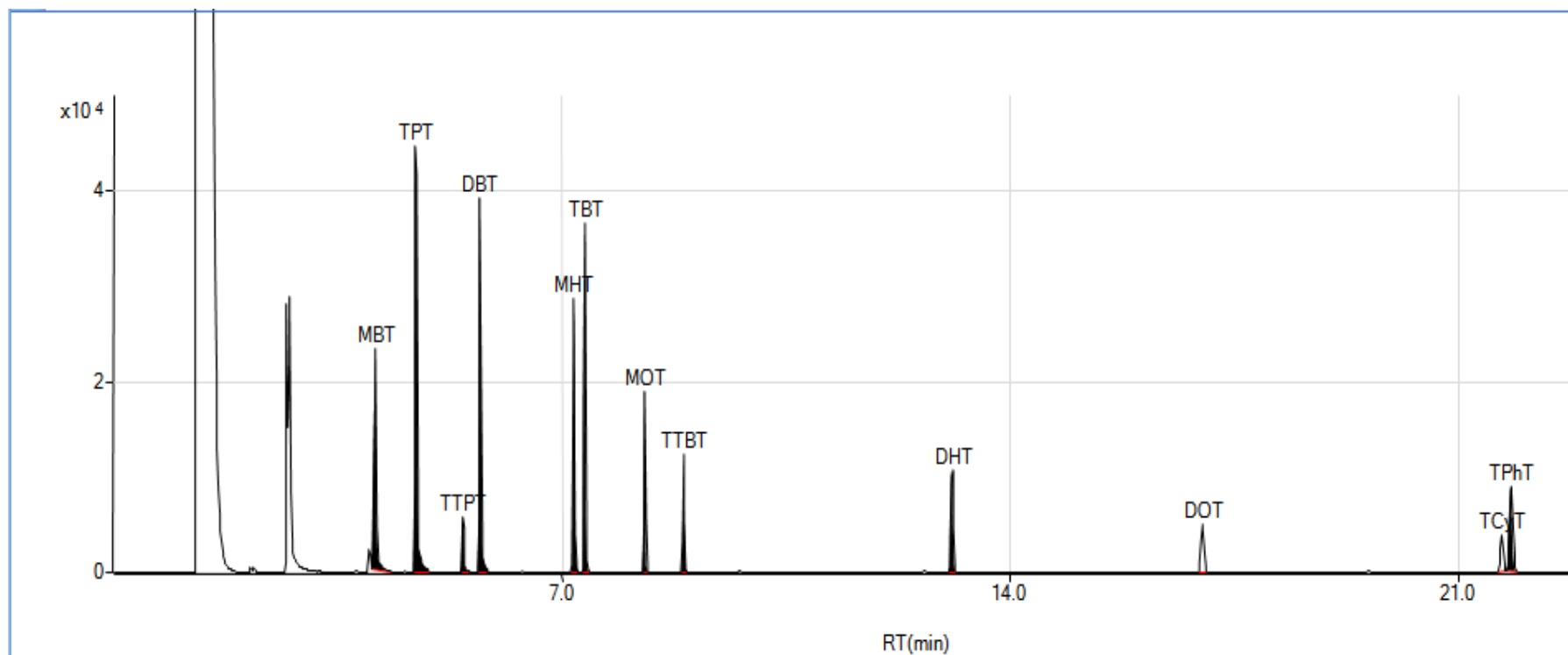
Analyse des OTC par GC- ICP-MS

- 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

	Conditions initiales du GC (détection PFPD)	Nouvelles conditions du GC (détection ICP-MS)
Gaz vecteur	Hélium	Hélium
Débit du gaz vecteur	2mL/min	2mL/min
Température de l'injecteur	300 C	300 C
Injection	Splitless	Splitless
Volume injecté	2µL	2µL
Programmation du four	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)
Température de la ligne de transfert (GC vers ICP-MS)	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))

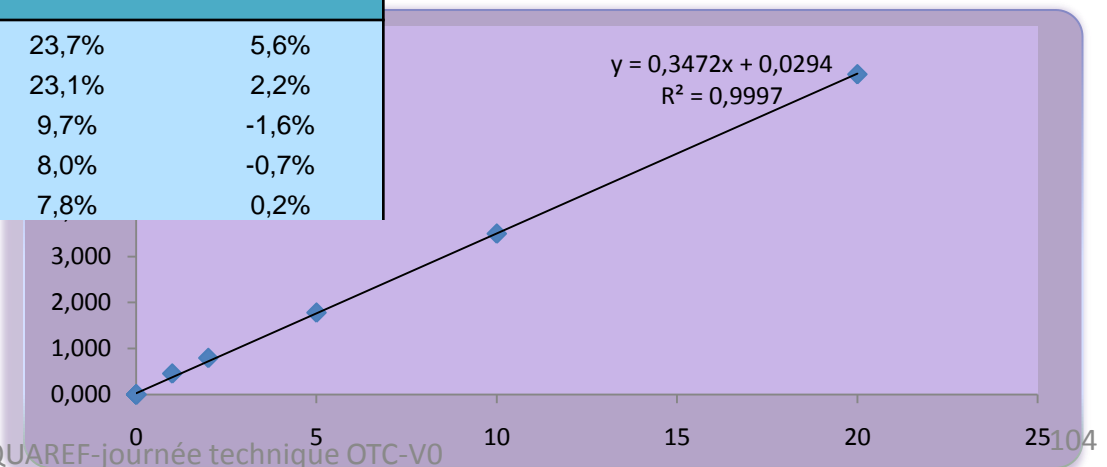
Analyse des OTC par GC- ICP-MS

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 _{obs}	BIAIS _{obs}
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**

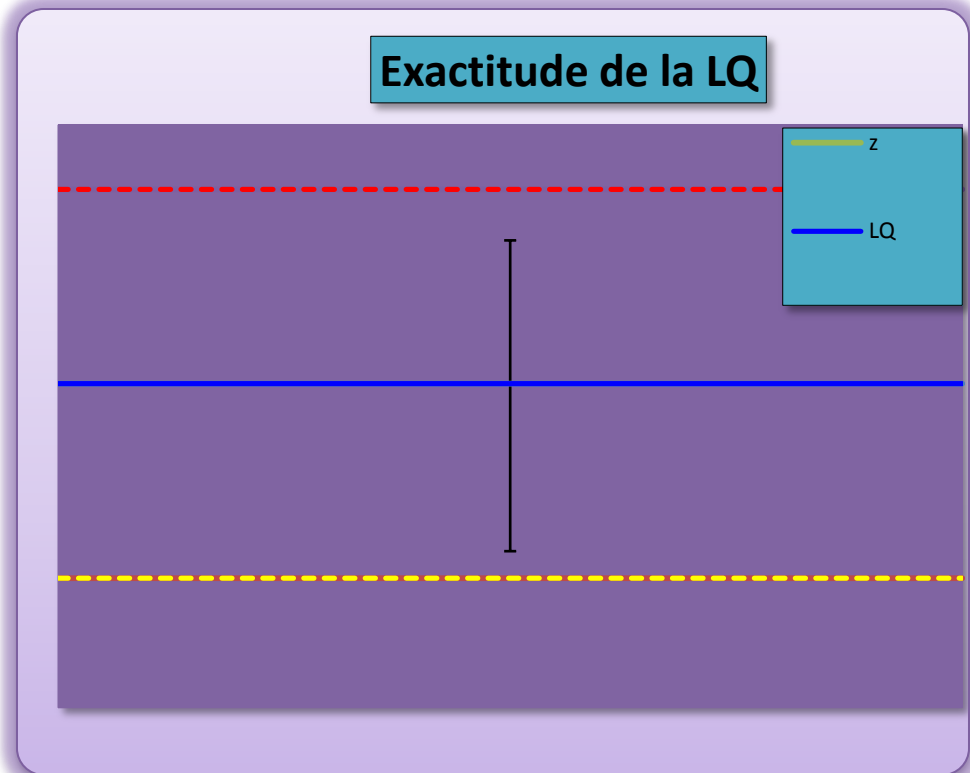
Analyse des OTC par GC- ICP-MS

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
0,500	0,500
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 _{FI} en %	24,9%
Ecart Maximale Acceptable EMA en %	60
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

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

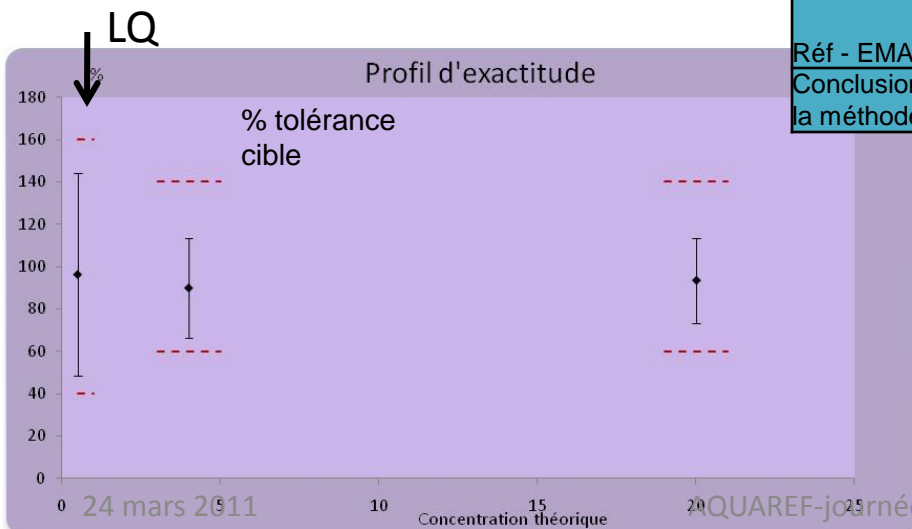
vérifiée

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
Etalonnage			
<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
Limite de quantification présumée		0,5	acceptable
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
Exactitude			acceptable
Exactitude au niveau 1			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
Exactitude au niveau 2			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
Exactitude au niveau 3			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 ¹	6 ng/L	0.5 ng/L
Triphénylétain	3,3 ng/L ²	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

¹ Dichlorure de Dibutylétain

² Chlorure de Triphénylétain

Analyse des OTC par GC- ICP-MS

Fiche Aquaref MA-33

(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

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	140.90	144.24	(145)	150.4	151.96	157.25	158.92	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.96


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
232.04	231.04	238.03	237.04	244.06	247.07	251.08	252.08	257.10	(257)	(258)	(259)	(260)	

Autres applications GC- ICP-MS

Eléments dosés par ICP-MS

IA												VIII B							
H												III B		IV B	V B	VII B	VIII B	He	
1												5		6	7	8	9	10	
Li												B		C	N	O	F	Ne	
3												10.81		12.01	14.00	15.99	18.99	20.17	
4												13		14	15	16	17	18	
Na												Al		Si	P	S	Cl	Ar	
11												26.98		28.08	30.97	32.06	35.45	39.94	
12		III A	IV A	V A	VIA	VII A	VIII A			IB	II B								
20		Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
39		40	44	47	50	51	54	55	58	58	63	65	69	72	74	78	79	83	
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		87	88	91	92	95	98	101	102	106	107	112	114	118	121	127	126	131	
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		137	138	178	180	183	186	190	192	195	196	200	204	207	208	(209)	(210)	(222)	
87		88	89	(90)	(91)	(92)	(93)	(94)	(95)	(96)	(97)	(98)	(99)	(100)	(101)	(102)	(103)	(104)	
Fr		Ra	Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une	Unn									
(223)		(226)	(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	140	144	(145)	150	151	157	158	162	164	167	168	173	174						
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	231	238	237	244	243	247	247	251	252	257	258	259	260						


Organo-mercuriel

Autres applications GC- ICP-MS



ELSEVIER

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Spectrochimica Acta Part B 59 (2004) 59–66

SPECTROCHIMICA
ACTA
PART B

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-Sánchez¹, 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 (NaBPr₄) 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 (NaBEt₄). Detection limits down to a few picogram per liter for both mercury and methylmercury were obtained using NaBPr₄. 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.

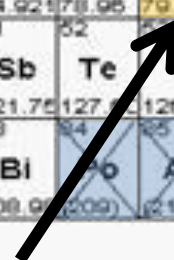
© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

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

Autres applications GC- ICP-MS

Eléments dosés par ICP-MS

IA												VIII B							
1	2											3	4	5	6	7	8	9	10
3	4											5	6	7	8	9	10	11	12
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	106.4	107.8682	112.411	114.818	118.710	121.757	127.6	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	138.90473	178.49	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
	140.12	140.90768	144.242	(145)	150.4	151.9648	157.25	158.92535	162.50	164.93033	167.25947	168.93402	173.045	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	247.071373	251.079486	257.10375	(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.¹

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.² Other columns tested show significant loss of the 209 congener.³ 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.