

Famille des organostanniques - OTC

Méthode d'analyse dans l'eau

Généralités

Nom de la famille de substances	Composés organostanniques (OTC)			
Nom des substances individuelles	Composés analysés	Abréviation	Formule de la substance de référence	N° CAS de la substance de référence utilisée
	Cation monobutyle	MBT	$C_4H_9SnCl_3$	1118-46-3
	Cation dibutyle étain	DBT	$(C_4H_9)_2SnCl_2$	683-18-1
	Cation tributyle étain	TBT	$(C_4H_9)_3SnCl$	1461-22-2
	Tétra-butyle étain	TTBT	$(C_4H_9)_4Sn$	1461-25-2
	Cation mono-octyle étain	MOT	$C_8H_{17}SnCl_3$	3091-25-6
	Cation dioctyle étain	DOT	$(C_8H_{17})_2SnCl_2$	3542-36-7
	Cation triphényle étain	TPhT	$(C_6H_5)_3SnCl$	639-58-7
	Cation tricyclohexyle étain	TCyT	$(C_6H_{11})_3SnCl$	3091-32-5
	Toutes ces substances sont dosées sous la forme de leur organo-cation respectif, les étalons peuvent donc se présenter sous une forme autre que celle de chlorures à partir du moment où la dissociation est complète en solution.			
Code SANDRE des substances individuelles	Abréviation	Forme Organo-stannane	Forme chlorure	Forme Organo-cation
	MBT			2542
	DBT		1769	7074
	TBT			2879
	TTBT	1936		
	MOT	2890		
	DOT	2888		
	TCyT	2885*		
	TPhT		1177	6372
	* : ce code, ne précise pas la forme, cation ou stannane			
Matrice analysée [code SANDRE du (des) support(s)]	Eau : 3			
Principe de la méthode	Analyse de 8 organo-étains par GC/ICP/MS dans des eaux après extraction et dérivation des substances.			
Acronyme	GC/ICP/MS			

Domaine d'application	<p>TBT : 0,4 à 5 ng/L TTBT, TPhT : 0,5 à 40 ng./L DOT : 0,5 à 25 ng/L MOT : 0,5 à 10 ng/L MBT, DBT : 1 à 20 ng/L TCyT : 2 à 40 ng/L Les concentrations sont exprimées en organo-cations. Pour des concentrations supérieures à 5 ng/L, la méthode GC/PFPD peut aussi être utilisée (NF EN ISO 17353).</p>
Paramètres à déterminer en parallèle à l'analyse	MES
Précautions particulières à respecter lors de la mise en œuvre de la méthode	<p>1) Tous les réactifs utilisés doivent être d'une pureté suffisante pour l'analyse par ICP/MS. 2) La verrerie doit être nettoyée à l'eau avec un tensio-actif légèrement alcalin (Labwash extra®) puis rincée à l'eau déminéralisée et séchée. La verrerie doit ensuite être calcinée à 450° C pendant 4 heures au moins. 3) En raison de la réactivité élevée de l'agent de dérivation, une pollution de celui-ci par les substances à doser ou par l'une des substances de références est fréquente. Pour la prévenir il convient :</p> <ul style="list-style-type: none"> - d'utiliser la totalité du flacon de réactif pour la préparation de la solution de dérivation. - de ne pas manipuler de substances, solutions ou échantillons contenant les substances à doser sous la même sorbonne que l'agent de dérivation. - d'éviter ou de limiter au maximum l'utilisation de papier d'essuyage ; certains papiers contenant des OTC.
Interférents	<p>Interférents identifiés : aucun</p> <p>Matrices testées : eau de source naturelle et eau de rivière (Oise)</p>

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

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

Protocole analytique

Prétraitement

Fraction analysée :

Eau brute : 23 - méthode testée et validée jusqu'à 30 mg/L de MES

Conditionnement et conservation des échantillons

- Protocole :
- Nature du contenant de stockage :
- Lavage du contenant :
- Résultats de l'étude de stabilité :

Conditionnement et conservation selon la norme NF EN ISO 5667-3

Conservation entre +1 °C et +5 °C

Verre ambré

Nettoyage selon procédure ci-dessus. Puis rinçage sur le terrain avec l'eau à prélever.

Filtration :

Ne pas filtrer (méthode testée et validée jusqu'à 30 mg/L de MES)

Pré-traitement des échantillons liquide ou solide

Pas de pré-traitement.

Analyse

Volume ou masse de la prise d'essai (mL or mg selon la phase analysée)

Eau brute : 1000 mL.

Dérivation

Solution tampon acétate :

Dissoudre environ 1 mole d'acétate de sodium (soit 82 g d'acétate de sodium anhydre) dans 500 mL d'eau ultrapure dans une fiole jaugée de 1 L. Ajouter suffisamment d'acide acétique glacial pour atteindre un pH de 4,5. Compléter au volume avec de l'eau ultrapure et homogénéiser.

Solution de dérivation :

Prélever la totalité d'un flacon de 1g de tétraéthyle borate de sodium et ajouter 50 mL d'eau ultra pure (conc. nominale 20 mg/mL). Sertir le flacon. Utiliser de préférence le jour même. Conservation possible 3 mois sous une couche de gaz inerte.

Solutions mères mono-substances :

Dans une fiole jaugée de 10 mL, peser (à 0,1 mg près) une quantité de composés organo-stanniques pour obtenir une concentration environ égale à 1 mg/mL exprimée en masse de l'organo-cation par rapport au volume (Cf. tableau 2 de la norme NF EN ISO 17353 pour les coefficients de conversion). Compléter la fiole avec du méthanol. Toutes les solutions sont préparées dans des fioles séparées.

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

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

Solutions filles multi-substances :

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

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

. 0,5 mL de la solution A1, qsp 50 mL H₂O (conc. 0,1 µg/mL) **A2**

.0,5 mL de la solution B1, qsp 50 mL H₂O (conc. 0,1 µg/mL) **B2**.

Ces solutions A1 et B1 sont stables une semaine.

Les solutions A2 et B2 sont préparées chaque jour.

Préparation des étalons (x ng/L)

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

- 10 mL de solution tampon ; vérifier le pH et ajuster si nécessaire à pH = 4,5 avec de l'acide acétique glacial ou une solution d'hydroxyde de sodium

- 0,5 mL de solution étalon interne **B2**,

- 10 *y µL de la solution **A2**, le volume étant dépendant de la concentration x de l'étalon préparé

- agiter 20 min,

- 5 mL de la solution de dérivation préparée dans l'eau ultrapure,

- 20 mL d'hexane,

- agiter 20 min puis séparer la phase organique.

- sécher sur le sulfate de sodium et concentrer à 1 mL.

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

Extraction

Extraction liquide/liquide à pH = 4,5.

Dans 1 L d'échantillon préalablement introduit dans une ampoule à décanter, ajouter successivement :

- 10 mL de solution tampon, vérifier le pH et ajuster à 4,5 si nécessaire, avec de l'acide acétique glacial ou une solution d'hydroxyde de sodium.

- 0,5 mL de solution d'étalons internes **B2**, agiter 20 min,

- 5 mL de la solution de dérivation préparée dans l'eau,

- 20 mL d'hexane,

- agiter 20 min, séparer la phase organique, sécher sur sulfate de sodium et concentrer à 1 mL.

Purification

Pas de purification.

Conservation de l'extrait

Les extraits finaux ne peuvent être conservés plus de 24 H à 4 °C ± 1 °C comme cela est le cas pour les solutions A2 et B2 préparées chaque jour.

Volume ou masse finale avant analyse :

1 mL d'hexane.

Méthode analytique utilisée :Paramètres du GC couplé à l'ICP/MS :Injecteur

Température (°C)	Gaz	Débit (mL.min ⁻¹)	Volume injecté	Injection
300	Hélium, qualité U	2	2 µL	Splitless 0,75 min Ratio de 20 après 0,75 min

Four

Température (°C)	Rampe (°C/min.)	Durée de la rampe (min.)	Durée du palier (min)
100	10	8	0
180	3	23	0
225	55	1	0
280			1

Colonne de chromatographie gazeuse : de type HP 5 (30 m x 0,25 mm x 0,25 µm)

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

Paramètres ICP/MS

Paramètres*	Critère fixé
ICP RF Power	750 W
Plasma Gas flow	15 L.min ⁻¹
Carrier Gas Flow	non
Make-up Gas Flow	0,96 L.min ⁻¹
Oxygen	Non
Reaction mode	Off
Acquisition mode	Time resolved analysis (1 point per peak)
Integration mode	0,2 s per mass
Isotopes Sn	118 & 120

Equipement ¹ :

Appareil ICP-MS (Inductively coupled Plasma – Mass spectrometer) Agilent 7500® couplé au GC (Gas chromatography) Agilent 7890A® équipé d'un injecteur split/splitless ou système de couplage équivalent.

Type d'étalonnage

Interne en matrice

Modèle utilisé

Modèle linéaire.

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

Etalons / Traceurs utilisés

Les 4 étalons internes suivants ont été utilisés :

Composés	Abréviation
Monoheptylétain	MHT
Dipheptylétain	DHT
Tripropylétain	TPT
Tétrapropylétain	TTPT

Domaine de concentration

Matrice dopée (Evian®) :

TBT : 0,4 à 10 ng/L

TTBT, TPhT : 0,5 à 50 ng/L

DOT : 0,5 à 25 ng/L

TCyT : 2 à 50 ng/L

MOT : 0,5 à 10 ng/L

MBT, DBT : 1 à 20 ng/L

Les concentrations sont exprimées en organo-cations.

Méthode de calcul des résultats

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

Rendement

Etalonnage en matrice : L'étape de dérivation ayant un rendement différent pour chaque degré de substitution, il est nécessaire de rapporter la substance à un étalon interne de même degré de substitution que l'OTC étudié afin de s'affranchir de ces rendements. Par exemple, le TBT sera étalonné par le TPT.

Blancs

Matrice : Les teneurs en OTC dans le blanc doivent être inférieures aux LQ/3 (Cf. tableau ci-après).

Ceci est à vérifier systématiquement

Soustraction du blanc :

Non

Références de la méthode**La méthode est dérivée de la publication suivante**

/

Norme dont est tirée la méthode

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

Niveau de validation selon Norman

Niveau 1

Paramètres de validation de la méthode**Norme utilisée**

Norme NF T90-210 (Mai 2009) « Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire » ; paragraphe 5.2 « Etude d'une limite de quantification présumée de la méthode : plan B »

Domaine de validation	Validation de la limite de quantification des 8 OTC																		
Matériaux de référence utilisés	Matrice dopée (eau de rivière : eau de l'Oise)																		
Blancs analytiques	Les teneurs en OTC dans le blanc doivent être inférieures aux LQ/3.																		
Rendement	Etalonnage en matrice. Pas d'étude de rendement effectué																		
Limite de quantification(LQ)	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Substances</th> <th>LQ (ng.L⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>MBT</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>DBT</td> <td>1</td> </tr> <tr> <td>TBT</td> <td>0,4</td> </tr> <tr> <td>TTBT</td> <td>0,5</td> </tr> <tr> <td>MOT</td> <td>0,5</td> </tr> <tr> <td>DOT</td> <td>0,5</td> </tr> <tr> <td>TCyT</td> <td>2</td> </tr> <tr> <td>TPhT</td> <td>0,5</td> </tr> </tbody> </table>	Substances	LQ (ng.L ⁻¹)	MBT	1	DBT	1	TBT	0,4	TTBT	0,5	MOT	0,5	DOT	0,5	TCyT	2	TPhT	0,5
Substances	LQ (ng.L ⁻¹)																		
MBT	1																		
DBT	1																		
TBT	0,4																		
TTBT	0,5																		
MOT	0,5																		
DOT	0,5																		
TCyT	2																		
TPhT	0,5																		

Incertitudes (%) sur les résultats	Estimation des incertitudes réalisée à partir des données de fidélité intermédiaire par interpolation à différents niveaux de concentration couvrant le domaine de la méthode. Facteur d'élargissement : k = 2
---	---

- par niveau de concentration

OTC cations	Niveau 1 (LQ)		Niveau 2		Niveau 3		Niveau 4		Niveau 5	
	[C] ng/L	U %	[C] ng/L	U %	[C] ng/L	U %	[C] ng/L	U %	[C] ng/L	U %
MBT	1,0	40	2,0	30	3,0	25	5,0	20	20,0	20
DBT	1,0	40	2,0	30	3,0	25	4,0	20	20,0	20
TBT	0,4	30	0,5	25	1,0	20	2,0	15	5,0	10
TTBT	0,5	30	1,0	30	5,0	30	20,0	30	40,0	30
MOT	0,5	20	1,0	20	2,0	15	5,0	15	10,0	15
DOT	0,5	25	1,0	25	5,0	25	10,0	25	20,0	25
TCyT	2,0	20	4,0	25	7,0	30	20,0	30	40,0	30
TPhT	0,5	20	1,0	15	5,0	15	10,0	10	40,0	10

Contacts

Auteurs	Claudine CHATELLIER ; Laurent MEUNIER, Karine TACK
Institut	INERIS
Contact	claudine.chatellier@ineris.fr ; Francois.lestremau@ineris.fr Laurent.meunier@ineris.fr