

Paramètres concernés : numéro CAS, code SANDRE, formule brute

Molécule	N° CAS	Code SANDRE	Formule brute
Tetrabutylétain	1461-25-2	1936	C16H36Sn
Tributylétain cation	36643-28-4	2879	C12H27Sn+
Dibutylétain cation	1002-53-5	7074	C8H18Sn2+
Monobutylétain cation	78763-54-9	2542	C4H12Sn3+
Diocetylétain cation	60004-29-7	7494	C16H34Sn2+
Monophénylétain cation	-	7497	C6H5Sn3+
Diphénylétain cation	53675-52-8	7495	C12H10Sn2+
Triphénylétain cation	668-34-8	6372	C18H15Sn+

Le tributylétain (TBT) et ses composés sont des **polluants prioritaires** réglementés par la directive cadre sur l'eau (DCE) depuis 2001. Toxique pour certains organismes vivants, le TBT, puissant biocide, a été intégré dans les peintures antisalissure dès les années 60, avec un pic dans les années 70 lié à la forte croissance de la construction navale et de la plaisance. Selon les conditions environnementales, le TBT peut être **présent sous forme neutre, complexée, précipitée ou sous forme de cations**¹. Dans l'eau, la solubilité du TBT est faible et dépend du pH, de la force ionique et de la température. L'adsorption du TBT sur les matières en suspension dépendant du taux de matière organique, de la composition minérale du milieu, ou de la granulométrie¹, il est observé des contaminations importantes des sédiments jusqu'à 1000 fois plus importantes (jusqu'au mg/kg) que dans la colonne d'eau (en ng/L, jusqu'au µg/L). Même si le TBT se **dégrade** sous l'action de la lumière et de certains microorganismes, de nombreux organismes ont le temps de l'ingérer avant qu'il ne disparaisse de l'environnement.

Les autres organoétains définis comme substances pertinentes par le programme de surveillance de l'état des eaux apparaissent dans le contexte de mesures ci-dessous.

Une attention particulière est portée à la famille des butylétains dont l'analyse présente un niveau de difficulté plus élevé à cause des faibles LQ.

Contexte de mesures : état chimique et substances pertinentes des eaux de surface et eaux souterraines (2° cycle DCE – 2016-2021), eaux résiduaires

		Eaux de surface						
	Molécule	Code SANDRE	NQE-MA ² (µg/L organocation)		NQE-CMA ² (µg/L organocation)		LQ ³ (µg/L organocation)	
			Eaux douces	Eaux marines	Eaux douces	Eaux marines	Eaux douces	Eaux salines
			Support eau [3]	Composés du tributylétain (tributylétain cation)	2879	0,0002	0,0002	0,0015
	Diocetylétain cation	7494	-	-	-	-	0,02*	-

*Ce paramètre fait également partie des paramètres de l'analyse photographique du contrôle de surveillance de l'état chimique des eaux souterraines complémentaires pour les DOM.

¹ Rudel, H, 2003, Ecotox. Env. Saf, 56(1) : 180-189.

² Arrêté du 27 juillet 2018 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 relatif aux méthodes et critères d'évaluation de l'état écologique, de l'état chimique et du potentiel écologique des eaux de surface pris en application des articles R. 212-10, R. 212-11 et R. 212-18 du code de l'environnement. MA : moyenne annuelle. CMA : concentration maximale admissible

³ Les LQ sont issues de l'avis relatif aux limites de quantification des couples "paramètre-matrice" de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques, publié au Journal Officiel du 21 août 2019.

Eaux de surface						
	Molécule	Code SANDRE	Surveillance ⁴	LQ (µg/kg) ³ (date d'application)		LQ (µg/kg) ³ (date d'application)
				Eau continentale		Eau littorale et marine
				Dès publication avis	Milieu du cycle de surveillance (2021)	Dès publication avis
Support sédiment [6]	Monophénylétain cation	7497	Substance pertinente métropole et DROM	10	2	2
	Tétrabutylétain	1936	Substance pertinente métropole	10		10
	Triphénylétain cation	6372	Substance pertinente métropole	5		5
	Dibutylétain cation	7074	Substance pertinente métropole et DROM	10	2	2
	Diphénylétain cation	7495	Substance pertinente métropole	10	2	1
	Monobutylétain cation	2542	Substance pertinente métropole	10	2	2
	Tributylétain cation	2879				2

Eaux résiduaires (RSDE-ICPE, RSDE-STEU ⁵)				
	Molécule	Code SANDRE	LQ (µg/L organocation)	
Support eau [3]	Dibutylétain cation	7074	0,02 ³	0,04 ⁶
	Monobutylétain cation	2542	0,02 ³	0,04 ⁶
	Tributylétain cation	2879	0,02 ³	0,02 ⁶
	Triphénylétain cation	6372	0,02 ³	0,04 ⁶

Méthodes normalisées et fiches méthode Aquaref

- **NF EN ISO 17353 Qualité de l'eau** - Dosage de composés organostanniques (OTC) sélectionnés - Méthode par chromatographie en phase gazeuse. **Résumé**: méthode pour l'identification et la qualification des composés organiques de l'étain pour l'eau potable, les eaux de surface et les eaux usées, contenant au plus 2 g/L de matières en suspension. **Domaine d'application**: entre 10 ng/L et 1000 ng/L.
- **NF EN ISO 23161 Qualité du sol** - Dosage d'une sélection de composés organostanniques - Méthode par chromatographie en phase gazeuse. **Résumé**: méthode d'identification et de quantification des OTC dans les sols, également applicable aux échantillons de sédiments. **Domaine d'application**: limite de quantification applicable à chaque composé: environ 10 µg/kg.
- **MA-39** Famille des organostanniques – OTC - **Méthode d'analyse dans les sédiments**. **Résumé**: analyse de 8 organo-étains par GC/ICP/MS dans des sédiments après extraction et dérivation des substances. **Domaine d'application**: différent selon les composés. Entre 2 ng/g et 50 ng/g poids sec.
- **CEN/TS 16692 Qualité de l'eau**. Spécification technique. Dosage du TBT dans la totalité des échantillons d'eau - Méthode par extraction sur phase solide (SPE) avec disques SPE et chromatographie en phase gazeuse avec spectrométrie de masse triple quadrupôle. **Résumé**: méthode pour le dosage du TBT dans la totalité des échantillons d'eau. Elle s'applique aux eaux de surface jusqu'à 500 mg/L de MES, aux eaux souterraines, à l'eau potable et à l'eau de mer. **Domaine d'application**: entre 0,04 ng/L et 20 ng/L.
- **MA-33** Famille des organostanniques – OTC - **Méthode d'analyse dans l'eau**. **Résumé**: analyse de 8 organo-étains par GC/ICP/MS dans des eaux après extraction et dérivation des substances. **Domaine d'application**: Différent selon les composés. Entre 0,4 ng/L et 50 ng/L.
- **MA-48** Famille des organostanniques – OTC - **Méthode d'analyse dans le biote**. **Résumé**: extraction solide-liquide des composés organostanniques par de l'acide acétique. Ethylation d'une aliquote, extraction au n-hexane et purification de l'extrait organique contenant les composés dérivés par extraction dispersive sur phase solide. Analyse en chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse à plasma à couplage inductif (GC/ICP/MS). **Domaine d'application**: Différent selon les composés. Entre 5 ng/g et 50 ng/g poids sec.

⁴ Substances pertinentes définies dans l'arrêté du 17 octobre 2018 modifiant l'arrêté du 25 janvier 2010 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux en application de l'article R. 212-22 du code de l'environnement

⁵ Note technique du 12 août 2016 relative à la recherche de micropolluants dans les eaux brutes et dans les eaux traitées de stations de traitement des eaux usées et à leur réduction

⁶ LQ RSDE-STEU pour les eaux d'entrée de station d'épuration avec séparation des fractions avant analyse (MES > 250 mg/L)

Maîtrise de la qualité des données

Les enjeux pour la qualité des données de mesure des OTC sont liés à la **qualité des étalons commerciaux**, à la maîtrise des **blancs analytiques**, à la définition du **mesurande**, ainsi qu'à l'établissement d'**incertitudes** de mesure cohérentes. Les précautions suivantes sont recommandées pour garantir la fiabilité des résultats analytiques :

- Utiliser, si possible, des matériaux de référence pour l'étalonnage des appareils de mesure ou pour le contrôle qualité (justesse) des étalons habituellement utilisés par le laboratoire⁷. En effet les mesures effectuées sur les solutions les plus couramment utilisées par les laboratoires sont sources de questionnement car les valeurs indiquées sur les certificats peuvent être erronées⁸ ;
- De manière générale les fournisseurs ne garantissent pas la stabilité des solutions multi-espèces : toute évolution des concentrations liée à une interaction entre produits dans un mélange n'est pas prise en compte. Il est préconisé d'acheter des solutions individuelles de monobutylétain (MBT), dibutylétain (DBT), TBT et tetrabutylétain (TTBT), et de les mélanger juste avant les analyses, afin d'éviter tout risque de débutylation¹⁰. Sinon, il est recommandé d'utiliser des solutions multi-étalons de référence, si disponibles⁹ ;
- Il est conseillé d'utiliser un solvant moins polaire que le méthanol et l'acide acétique pour les composées à plus haut degré de substitution, comme le TBT et le TTBT. Il a été démontré que l'utilisation du tétrahydrofurane est plus adapté que le mélange acide acétique/méthanol (3:1), pour la préparation des solutions mères¹⁰ ;
- Il est nécessaire de s'assurer que le certificat d'analyse de la solution étalon explicite clairement les unités de concentration (notamment si équivalent cation) et que la pureté est prise en compte dans le calcul de la concentration. En cas de doute, recontacter le fournisseur ;
- Lors de la quantification de ces composés, l'utilisation d'**étalons internes** est recommandée¹⁰. Les étalons internes suivants sont représentatifs des différentes classes de substitution (mono-, di-, tri-, tétra-) :
 - Le tétrapropylétain (TTPT) en tant que composé peralkylé n'est pas dérivé, il indique donc l'efficacité d'extraction,
 - Le tripropylétain (TPT) est l'étalon interne le plus volatil. Il indique les pertes lors de l'évaporation, toutefois, en ce qui concerne les composés de méthylétain, l'indication est limitée,
 - Le monoheptylétain (MHT) est l'étalon interne qui doit être dérivé trois fois pour être peralkylé. Il indique l'achèvement de la dérivation,
 - Le diheptylétain (DHT) est l'étalon interne le moins volatil et il permet de détecter des dérives de la chromatographie en phase gazeuse (par exemple une discrimination) ;
- Dans l'expression des résultats, tout comme pour les solutions étalons, il est essentiel que les unités de mesure soient exprimées en organocation. Les facteurs de conversion de chlorures d'organoétains en équivalent organocation sont donnés dans le tableau suivant :

Molécule	Masse molaire du chlorure (g mol ⁻¹)	Facteur de conversion en organo-cations
MBT	282,19	0,623
DBT	303,83	0,767
TBT	325,49	0,891
TTBT	347,15	1,000
MHT	324,19	0,672
DHT	387,69	0,817
TPT	283,41	0,875
TTPT	291,05	1,000

⁷ J. Cabillic, G. Labarraque – Inventaire des MRC disponibles pour les substances prioritaires de la DCE- Rapport AQUAREF 2014 – 13p.

⁸ S. Lardy-Fontan, J.Cabillic, E. Alasonati, P. Fiscaro, B. Lalere, C. Fallot, A. Rinsel- Mise en oeuvre d'outils pour renforcer la traçabilité métrologique des mesures et disposer de données comparables dans le cadre des programmes de surveillance des milieux aquatiques_ Intérêt des valeurs de référence pour évaluer l'aptitude des laboratoires dans les CILs– Rapport AQUAREF 2015 – 93p.

⁹ « Déploiement de la traçabilité métrologique des mesures physico-chimiques : trois voies proposées par le LNE », G. Labarraque, D. Stoica, E. Alasonati, P. Fiscaro, 2016. Spectra Analyse 313. 21-26

¹⁰ Norme NF EN ISO 17353

Focus sur les blancs analytiques

Le dosage des butylétains dans l'eau à des seuils de concentrations « DCE compatibles » est exigeant en raison notamment des risques de contamination. Les sources sont multiples : l'agent de dérivation, les solvants, la verrerie, le matériel de laboratoire, le lieu de préparation des échantillons, etc. Ces pollutions peuvent être maîtrisées et réduites, mais la plupart du temps il est impossible de s'en affranchir complètement. Le blanc analytique devient alors clé pour le dosage et il peut s'avérer nécessaire de l'inclure dans le traitement des résultats. Afin de minimiser les pollutions, les précautions suivantes doivent être mises en œuvre :

- Calciner au moins 4 h à 450°C tout le matériel de laboratoire en verre thermo-résistant. Le matériel de laboratoire non thermo-résistant doit être lavé à l'acide nitrique ou chlorhydrique 1-5% (pureté 65%) suivi d'un rinçage à l'eau ultra-pure.
- Afin d'éviter une contamination croisée, il est conseillé, de préparer les solutions d'agent de dérivation et les solutions étalons à haute concentration dans des lieux différents. Bien nettoyer le lieu de préparation des échantillons à faible concentration et des blancs juste avant la préparation, éviter les poubelles de paille, le papier essuyage, etc.
- La purification de l'agent de dérivation (par extraction à l'hexane, par ventilation, ...) n'est pas conseillée, car son efficacité n'a pas été démontrée, elle est chronophage et risque d'entraîner davantage de contamination en augmentant le nombre de manipulations.
- Lorsque l'eau embouteillée est utilisée pour la préparation des blancs, il est recommandé d'utiliser le conditionnement dans des bouteilles en verre.
- Si les signaux des blancs sont importants : vérifier l'agent de dérivation et les solvants et renouveler les stocks en cas de pollution. Vérifier toute étape critique dans la préparation et la mesure des échantillons.
- Il est suggéré de préparer un nombre de blancs ≥ 2 pour pouvoir, au besoin, éliminer les résultats correspondant à un blanc contaminé de manière aléatoire.
- Quand les signaux des blancs sont maîtrisés, stables et inférieurs aux signaux des échantillons, la présence de ce « bruit de fond » peut être acceptée et incluse dans le traitement des données par simple soustraction (pour aller plus loin¹¹).

Publications sur le dosage du TBT au niveau DCE

- "Determination of tributyltin in whole water matrices under the European water framework directive", J. Richter, C. Retsch, I. Fettig, R. Philipp, N. Jakubowski, U. Panne and E. Alasonati. J Chromatogr A. 2016 Jun 22. pii: S0021-9673(16)30857-3. doi: 10.1016/j.chroma.2016.06.068
 - "Towards tributyltin quantification at Environmental Quality Levels required by the Water Framework Directive", E. Alasonati, I. Fettig, J. Richter, R. Philipp, R. Milacic, J. Scancar, T. Zuliani, M. Bilsel, P. Fiscaro, 2016. Talanta. 499-511. doi:10.1016/j.talanta.2016.07.056
 - "Results of an interlaboratory exercise for the analysis of 15 organic priority substances at ng/L levels in whole water samples", J. Richter et al. 2015. Accred. Qual. Assur. 1-9. doi:10.1007/s00769-015-1190-8
- "Déploiement de la traçabilité métrologique des mesures physico-chimiques : trois voies proposées par le LNE", G. Labarraque, D. Stoica, E. Alasonati, P. Fiscaro, 2016. Spectra Analyse 313. 21-26

¹¹ Béatrice Lalère – Les blancs analytiques : définition et recommandations quant à leur utilisation – Rapport Aquaref 2017, 18 p.