

**DOCUMENT N°2 - Extrait de : « Multivariate optimization approach for the analysis of butyltin compounds in mussel tissues by gas chromatography-mass spectrometry » (E.MAGI et al., *J Chromatogr A.*) – 18/09/2008**

**Utilisation de l'approche multivariée pour l'optimisation de l'analyse des composés du butylétain dans les tissus des moules par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse**

**1. Introduction**

Les composés organostanniques (OTCs), et en particulier les butylétains ont été intensément utilisés ces 50 dernières années dans l'industrie et les biens de consommation comme agents de protection du bois, stabilisateurs de PVC, catalyseurs dans l'industrie et biocides en agriculture.

En particulier, pendant les années 1960, l'industrie chimique a développé des peintures anti-salissures très efficaces utilisant le TBT (Tributyl étain). Ces revêtements de surface étaient destinés à prévenir l'invasion des coques de bateau par les algues, les mollusques et autres organismes qui ralentissent la vitesse de dégradation des bâtiments.

Du fait de leur large gamme d'utilisation, les organostanniques ont pénétré de nombreux écosystèmes et à des taux considérables. Dans l'environnement marin, le TBT est présent, comme ses produits de désalkylation, le dibutyl étain (DBT) et le monobutyl étain (MBT), qui sont moins toxiques que le TBT pour les organismes aquatiques ; et le triphényl étain (TPhT), employé avec le TBT dans certaines peintures antisalissure longue tenue.

Des désordres du système hormonal et des effets toxiques ont été constatés sur des organismes non ciblés, et ce, même à de basses concentrations depuis le début des années 1970.

Pour ces raisons, des restrictions d'emploi du TBT ont été mises en place depuis le milieu des années 1980. Cependant, les butylétains persistent dans de nombreux milieux à des concentrations considérées comme toxiques pour les organismes les plus sensibles. L'émission de butylétains dans les milieux terrestres et aquatiques a diminué mais des pollutions continuent de se produire et les sites déjà contaminés agissent comme des sources.

Plusieurs méthodes ont été développées pour le dosage des butylétains dans l'eau, les sédiments et les tissus biologiques afin d'évaluer la répartition et le devenir des organoétains dans l'environnement marin. La plus part d'entre elles sont basées sur des techniques couplées comme la chromatographie liquide (LC) et la chromatographie en phase gazeuse (GC).

[...]

En dépit de la nécessité d'effectuer une dérivation, la GC est une méthode attractive pour l'analyse des composés organostanniques grâce à son fort pouvoir de résolution et son couplage facile avec des détecteurs sensibles et sélectifs.

[...]

La dérivation des butylétains pour former des composés volatils est l'une des étapes critiques des méthodes utilisant la GC. Les réactions de dérivation les plus utilisées sont la génération d'hydrure avec du borohydrure de sodium, l'éthylation avec du tétraéthylborate de sodium ( $\text{NaBEt}_4$ ) et l'alkylation avec un Grignard.

Cette dernière était la méthode la plus utilisée il y a quelques années. Elle est cependant chronophage et demande d'effectuer de nombreuses étapes dans des conditions anhydres très strictes.

[...]

Un autre désavantage de la dérivation par Grignard est que la plupart des réactifs ne sont pas suffisamment purs pour une spéciation d'ultra-traces.

Actuellement, une des techniques les plus répandues pour la dérivation est l'utilisation du NaBEt<sub>4</sub> suivie d'une extraction liquide-liquide, en particulier dans les échantillons aqueux, pour lesquels une dérivation *in situ* est possible, avec une diminution considérable du nombre d'étapes d'analyse. De plus, avec le tétraéthylborate de sodium, la dérivation et l'extraction des organostanniques sont effectuées simultanément, simplifiant encore le protocole.

Comme il a déjà été mentionné, la dérivation est l'un des facteurs clé de l'analyse des organostanniques : un mauvais rendement de dérivation peut fortement affecter la qualité des résultats. Une mise en place minutieuse de la procédure pour la matrice choisie ainsi que ses interférences spécifiques sont donc nécessaires. En particulier, toutes les variables affectant la dérivation, comme le pH moyen, le temps de réaction, les concentrations du tampon et de NaBEt<sub>4</sub> doivent être optimisées.

[...]

### 3.1.2 Choix des variables pour l'optimisation multivariées

L'éthylation des composés par NaBEt<sub>4</sub> dans les milieux aqueux permet à la fois la dérivation des composés et de faire une extraction liquide-liquide des composés ; de plus, dans certaines publications, la dérivation est réalisée directement au sein de la matrice.

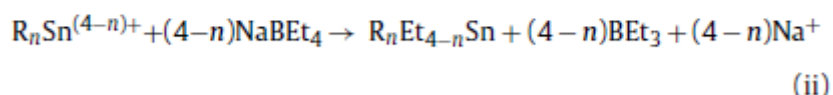
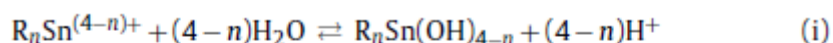
[...]

La réaction de dérivation est affectée par de nombreux facteurs, comme la quantité de réactif, le temps de réaction, la température et le pH. La réaction peut ne pas être optimale si l'effet de ces paramètres n'est pas connu et s'ils ne sont pas optimisés.

[...]

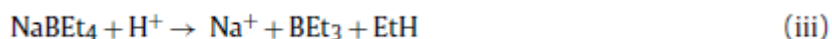
Les paramètres étudiés pour l'éthylation en phase aqueuse dans une matrice riche furent la concentration de NaBEt<sub>4</sub>, la concentration du tampon d'acétate et le pH. Le temps de réaction n'a pas été optimisé car, dans la littérature, la dérivation est considérée complète au bout de 5 minutes. En tenant compte du temps nécessaire à l'obtention d'un bon rendement d'extraction des composés dérivés par la phase organique, le temps de l'étape (dérivation/extraction) a été fixé à 30 minutes.

La valeur du pH est un paramètre critique pour la dérivation en phase aqueuse. En effet, les organoétains peuvent se comporter comme des acides faibles, comme dans l'équilibre (i), influençant la réaction avec NaBEt<sub>4</sub> (ii) :



Avec  $n = 1, 2, 3$

De ce fait, le pH doit être le plus bas possible. D'un autre côté, à pH < 2, NaBEt<sub>4</sub> est rapidement décomposé en BEt<sub>3</sub> et éthane (iii).



## 4. Conclusion

L'approche multivariée est une méthode efficace d'optimisation des conditions de dérivation des butylétains par NaBEt<sub>4</sub>.

[...]

Les résultats ont permis de déterminer les conditions optimum de dérivation : [NaBEt<sub>4</sub>] = 7%, [Tampon acétate] = 1M et pH 4.

Une étape de purification des échantillons par SPE a été ajoutée à la procédure de préparation des échantillons. Le nettoyage a permis de diminuer drastiquement le bruit de fond et d'améliorer le rapport signal/bruit ainsi que la sensibilité de la méthode.

[...]