



n° 15042

THESE

PRESENTEE EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE

**DOCTEUR
DE L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR**

CENTRE UNIVERSITAIRE DE RECHERCHE SCIENTIFIQUE

PAR

Renaud LAVIGNE

Maître ès-Sciences (mention: chimie)

**SPECIATION DES ULTRA-TRACES D'ETAIN PAR
COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE-
SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE
APRES GENERATION D'HYDRURES**

Soutenue le 29 juin 1989 devant la Commission d'Examen :

| | | |
|-----|-------------|-------------------------------------------------------------------------------|
| M. | M. ASTRUC | Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour |
| Mme | A. ASTRUC | Ingénieur CNRS, U.P.P.A. |
| MM. | O. DONARD | Chargé de Recherche CNRS, Université de Bordeaux I |
| | B. GRIEPINK | Directeur du Bureau Communautaire de Références, C.E.E. (Bruxelles) |
| | A. LICHANOT | Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour |
| | P. MICHEL | Ingénieur, chef du Laboratoire "Chimie-Environnement" à l'IFREMER (Nantes) |
| | R. PINEL | Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour |
| | A. RAMBAUD | Professeur à l'Université de Montpellier I |

S O M M A I R E

| | |
|---------------------------------------------------|----|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| PREMIERE PARTIE : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE | |
| I - L'ETAIN ET SES UTILISATIONS | |
| I.1 - Chimie de l'étain | 3 |
| I.2 - Utilisation de l'étain inorganique | 4 |
| I.3 - Utilisation des organoétains | 5 |
| I.3.1 - Généralités | 5 |
| I.3.2 - Les peintures antisalissures | 6 |
| I.4 - Conclusion | 7 |
| II - LES COMPOSES DE L'ETAIN DANS L'ENVIRONNEMENT | |
| II.1 - Les réservoirs | 8 |
| II.1.1 - Atmosphère | 8 |
| II.1.1.1 - Etain inorganique | 8 |
| II.1.1.2 - Organoétains | 8 |
| II.1.2 - Lithosphère | 8 |
| II.1.2.1 - Etain inorganique | 8 |
| II.1.2.2 - Organoétains | 8 |
| II.1.3 - Hydrosphère | 9 |
| II.1.3.1 - Etain inorganique | 9 |
| II.1.3.2 - Organoétain | 9 |
| II.1.4 - Biosphère | 10 |
| II.2 - La mobilité | 10 |
| II.2.1 - Introduction | 10 |
| II.2.2 - Evaporation | 12 |
| II.2.3 - Solubilisation | 12 |
| II.2.4 - Complexation | 12 |
| II.2.5 - Adsorption | 12 |
| II.2.5.1 - Etain inorganique | 12 |
| II.2.5.2 - Organoétain | 13 |

| | |
|---------------------------------------------------------------|----|
| II.3 - Evolution des composés de l'étain dans l'environnement | 14 |
| II.3.1 - Introduction | 14 |
| II.3.2 - Processus avec modification du groupe anionique | 15 |
| II.3.2.1 - Hydrolyse | 15 |
| II.3.2.2 - Réaction avec le CO ₂ | 16 |
| II.3.2.3 - Hydruration | 16 |
| II.3.2.4 - Disproportionation | 16 |
| II.3.2.5 - Dismutation | 16 |
| II.3.3 - Dégradation | 16 |
| II.3.3.1 - Thermolyse | 16 |
| II.3.3.2 - Attaque chimique | 17 |
| II.3.3.3 - Photolyse | 17 |
| II.3.3.4 - Biodégradation | 18 |
| II.3.4 - Méthylation | 20 |
| II.3.5 - Schémas de dégradation dans l'environnement | 21 |
| II.4 - Conclusion | 24 |
| III - EFFETS SUR LES ORGANISMES VIVANTS | |
| III.1 - Concentration dans les êtres vivants | 25 |
| III.1.1 - Introduction | 25 |
| III.1.2 - Etain inorganique | 25 |
| III.1.3 - Organoétains | 26 |
| III.1.3.1 - Concentrations | 26 |
| III.1.3.2 - Facteurs de bioconcentration | 27 |
| III.2 - Métabolisme | 28 |
| III.2.1 - Etain inorganique | 28 |
| III.2.2 - Organoétains | 29 |
| III.3 - Mode d'action des organoétains | 30 |
| III.4 - Toxicité | 32 |
| III.4.1 - Introduction | 32 |
| III.4.2 - Etain inorganique | 33 |
| III.4.2.1 - Effets sur les animaux | 33 |
| III.4.2.2 - Effets sur l'homme | 34 |
| III.4.3 - Organoétains | 35 |
| III.4.3.1 - Effets sur les animaux | 35 |
| III.4.3.2 - Effets sur l'homme | 37 |
| III.5 - Conclusion | 38 |

IV - REPERCUSSIONS SUR L'ENVIRONNEMENT ET LEURS CONSEQUENCES

| | |
|----------------------------------------------------|----|
| IV.1 - Arcachon, la naissance d'une nuisance | 41 |
| IV.2 - Législation | 42 |
| IV.3 - Conclusion | 43 |

V - LES TECHNIQUES D'ANALYSE

| | |
|-------------------------------------------------------------------|----|
| V.1 - Introduction | 45 |
| V.2 - Méthodes de détection | 45 |
| V.2.1 - Spectrophotométriques | 45 |
| V.2.2 - Fluorimétriques | 45 |
| V.2.3 - Electrochimiques | 45 |
| V.2.4 - Spectrométrie d'émission..... | 46 |
| V.2.5 - Spectrométrie d'absorption atomique | 46 |
| V.2.6 - Autres | 46 |
| V.3 - Méthodes de séparation | 46 |
| V.3.1 - La chromatographie gazeuse | 46 |
| V.3.2 - La chromatographie liquide à hautes performances | 46 |
| V.3.3 - Autres | 47 |
| V.4 - Conclusion | 47 |

RESUME DE LA PREMIERE PARTIE

50

DEUXIEME PARTIE : MISE AU POINT D'UNE METHODE DE SPECIATION DE L'ETAIN

I - OPTIMISATION DE LA METHODE

| | |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.1 - Introduction | 51 |
| I.1.1 - Choix de la méthode | 51 |
| I.1.2 - Principe de la méthode GH-CG-SAAFQ | 51 |
| I.1.2.1 - La génération d'hydrures (GH) | 51 |
| I.1.2.2 - La chromatographie en phase gazeuse (CG) | 51 |
| I.1.2.3 - La spectrométrie d'absorption atomique avec four à quartz | 52 |
| I.2 - L'appareillage | 52 |
| I.2.1 - Le générateur d'hydrures | 52 |
| I.2.2 - L'amenée des hydrures | 54 |
| I.2.3 - Le piégeage des hydrures | 56 |
| I.2.4 - La désorption des hydrures | 56 |
| I.2.5 - La décomposition des hydrures | 58 |
| I.2.6 - La détection de l'étain | 60 |
| I.2.7 - Le traitement du signal | 61 |

| | |
|-------------------------------------------------------|----|
| I.3 - Les consommables | 61 |
| I.3.1 - L'acide | 61 |
| I.3.2 - Le réducteur | 63 |
| I.3.3 - Le gaz vecteur | 64 |
| I.3.4 - Les gaz additifs | 67 |
| I.3.5 - Le matériel chromatographique | 71 |
| I.4 - Les durées | 74 |
| I.4.1 - La purge liminale | 74 |
| I.4.2 - La réaction | 74 |
| I.4.3 - La purge | 74 |
| I.4.4 - La désorption | 74 |
| I.5 - Conclusion | 76 |
| II - PROCEDURES DE MISE EN SOLUTION DES ECHANTILLONS | |
| II.1 - Introduction | 78 |
| II.2 - Les méthodes de minéralisation | 79 |
| II.2.1 - Photolyse | 79 |
| II.2.2 - Digestion alcaline | 79 |
| II.2.3 - Digestion acide | 79 |
| II.2.4 - Digestion chimique mixte | 80 |
| II.3 - Les méthodes d'extraction | 80 |
| II.3.1 - Solubilisation alcaline | 81 |
| II.3.2 - Solubilisation acide | 81 |
| II.3.3 - Solubilisation mixte | 81 |
| II.3.4 - Solubilisation aqueuse | 81 |
| II.4 - Mise au point d'une méthode d'extraction | 82 |
| II.4.1 - Introduction | 82 |
| II.4.2 - Préliminaires | 82 |
| II.4.3 - Contrôle de la méthode | 83 |
| II.4.4 - Protocole | 85 |
| II.5 - Conclusion | 86 |
| III - LES POSSIBILITES DE LA METHODE | |
| III.1 - Les performances | 86 |
| III.1.1 - Sélectivité | 86 |
| III.1.2 - Sensibilité | 87 |
| III.1.2.1 - Etain total | 88 |
| III.1.2.2 - Spéciation | 89 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.1.3 - Limites de détection | 91 |
| III.1.3.1 - Etain total | 92 |
| III.1.3.2 - Spéciation | 92 |
| III.1.4 - Exactitude | 94 |
| III.1.4.1 - Spéciation des butylétains dans la chair d'huîtres (IFREMER, 1987) | 94 |
| III.1.4.2 - Spéciation de l'étain dans l'eau (BCR,1989) | 95 |
| III.1.5 - Précision | 95 |
| III.1.5.1 - Etain total | 98 |
| III.1.5.2 - Spéciation | 98 |
| III.1.6 - La durée | 99 |
| III.1.6.1 - Etain total | 99 |
| III.1.6.2 - Spéciation | 99 |
| III.1.7 - L'identification des composés | 100 |
| III.1.8 - Le coût | 102 |
| III.2 - Les limitations | 102 |
| III.2.1 - Problèmes liés au dosage des traces | 102 |
| III.2.1.1 - Choix des matériaux | 102 |
| III.2.1.2 - Le lavage des récipients | 103 |
| III.2.1.3 - Le stockage | 103 |
| III.2.1.4 - Les réactifs | 104 |
| III.2.2 - Problèmes liés au traitement de l'échantillon | 105 |
| III.2.3 - Problèmes liés à l'analyse | 105 |
| III.2.4 - Problèmes liés à la mesure | 106 |
| III.2.5 - Problèmes liés à l'interprétation des résultats ... | 107 |
| III.3 - Conclusion | 110 |
| RESUME DE LA DEUXIEME PARTIE | 114 |
| TROISIEME PARTIE : APPLICATIONS | |
| Introduction | 115 |
| I - SPECIATION DE L'ETAIN DANS LES EAUX NATURELLES | |
| I.1 - Eaux douces | 115 |
| I.1.1 - Introduction | 115 |
| I.1.2 - Récoltee et conservation des échantillons | 116 |
| I.1.3 - Analyses | 117 |
| I.1.4 - Discussion | 118 |

| | |
|---------------------------------------------------------------|-----|
| 1.2 - Eaux marines | 120 |
| 1.2.1 - Introduction | 120 |
| 1.2.2 - Récolte et conservation des échantillons | 122 |
| 1.2.3 - Analyses | 123 |
| 1.2.4 - Discussion | 124 |
| II - SPECIATION DE L'ETAIN DANS LES SEDIMENTS | |
| II.1 - Introduction | 126 |
| II.2 - Prélèvement et préparation des échantillons | 127 |
| II.3 - Résultats et discussion | 127 |
| II.3.1 - Echantillons divers | 127 |
| II.3.1.1 - Analyses | 127 |
| II.3.1.2 - Discussion | 129 |
| II.3.2 - Sédiments d'Arcachon (France) | 129 |
| II.3.2.1 - Analyses | 129 |
| II.3.2.2 - Discussion | 131 |
| II.3.3 - Sédiments du Bassin du Sado (Portugal) | 131 |
| II.3.3.1 - Analyses | 131 |
| II.3.3.1.1 - Etain total | 131 |
| II.3.3.1.2 - Spéciation | 134 |
| II.3.3.2 - Discussion | 135 |
| III - SPECIATION DE L'ETAIN DANS LES ECHANTILLONS BIOLOGIQUES | |
| III.1 - Mollusques marins | 138 |
| III.1.1 - Introduction | 138 |
| III.1.2 - Récolte et conservation des échantillons | 139 |
| III.1.3 - Analyses | 139 |
| III.1.4 - Discussion | 140 |
| III.2 - Urine | 142 |
| III.2.1 - Introduction | 142 |
| III.2.2 - Récolte et conservation des échantillons | 142 |
| III.2.3 - Résultats | 142 |
| III.2.4 - Discussion | 144 |
| IV - SPECIATION DE L'ETAIN DANS DIVERS ECHANTILLONS | |
| IV.1 - Introduction | 146 |
| IV.2 - Jus de fruits conservés en boîtes étamées | 147 |
| IV.2.1 - Echantillonnage | 147 |
| IV.2.2 - Résultats et discussion | 147 |

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| IV.3 - P.V.C. | 148 |
| IV.3.1 - Echantillonnage et analyses | 148 |
| IV.3.2 - Résultats et discussion | 148 |
| IV.4 - Eponges cellulosiques | 150 |
| IV.4.1 - Traitement des échantillons | 150 |
| IV.4.2 - Résultats | 150 |
| IV.4.3 - Discussion | 150 |
| V - CONCLUSION | 153 |
| CONCLUSION GENERALE | 155 |
| PUBLICATIONS | |
| QUEVAUVILLER <u>et al.</u> (1988) | |
| "Organotin compounds in intertidal sediment of the Sado estuary and mussels from the adjacent coastal area, Portugal" | 157 |
| ASTRUC <u>et al.</u> (1988) | |
| "Comparison of two speciation procedurs for determination of organotin compounds" | 161 |
| QUEVAUVILLER <u>et al.</u> (1989) | |
| "Organotins in sediments and mussels from the Sado estuarine system (Portugal)" | 165 |
| QUEVAUVILLER <u>et al.</u> (1989) | |
| "Impact of industrial and mine heavy metal pollution of the drainage wastes on the basin and estuary of the Sado River (Portugal) | 175 |
| ASTRUC <u>et al.</u> (1989) | |
| "Tributyltin determenation in marine sediments; a comparative study of methods" | 191 |
| ASTRUC <u>et al.</u> (1989) | |
| "Speciation of butyltin compounds in sediments of Arcachon Bay" | 197 |
| BIBLIOGRAPHIE | 203 |
| ANNEXES | |
| Annexe 1 (Abréviations des formules chimiques utilisées dans ce mémoire)..... | 223 |
| Annexe 1 bis (Sigles techniques utilisés dans ce mémoire) | 224 |
| Annexe 2 (équivalences des unités de mesure) | 225 |
| Annexe 3 (conditions opératoires) | 226 |
| Annexe 4 (procédure de minéralisation n° 1) | 227 |
| Annexe 4 bis (procédure de minéralisation n° 2) | 228 |
| Annexe 4 ter (procédure d'extraction) | 229 |
| Annexe 5 (préparation de l'eau de mer synthétique) | 230 |
| Annexe 5 bis (préparation des solutions étalon) | 231 |
| Annexe 6 (protection des manipulateurs) | 234 |

Si l'étain est depuis longtemps utilisé en tant que métal, le développement de la synthèse des organostanniques ne remonte qu'aux dernières décennies.

Les sels inorganiques de l'étain sont très peu toxiques, ce qui justifie le peu d'études dont a fait l'objet cet élément. Au contraire, les composés organostanniques sont caractérisés par une toxicité très élevée, comme l'a prouvé l'accident survenu en France en 1954 avec une spécialité médicamenteuse qui en renfermait (le Stalinon).

Depuis leur apparition, ces produits ont vu leur production considérablement augmenter. Notamment, l'intense usage qu'il est fait des sels de tributylétain comme biocides dans les peintures antisalissures, menace dangereusement l'environnement aquatique. Ainsi, sont apparus dès 1975 d'importants dommages parmi les ostréicultures françaises (Oléron et Marenne) et le phénomène ne tarda pas à gagner d'autres Pays, comme la Grande-Bretagne ou les Etats-Unis d'Amérique.

Après que l'oxyde de bis-tributylétain fût incriminé, sans preuve directe, on en a confirmé l'hypothèse et des mesures ont vu le jour dès 1982, la France ayant été le premier état à édicter des lois à cet effet.

Depuis le début des années 1980, de nombreux laboratoires s'intéressent donc au problème, mais se heurtent néanmoins au manque de moyens analytiques, des teneurs en ces polluants excessivement faibles étant suffisantes pour que se manifestent des effets toxiques.

Les méthodes analytiques idoines doivent donc satisfaire deux importants critères :

- permettre la différenciation des divers composés de l'étain produit dans l'échantillon, c'est-à-dire sa spéciation, puisque la toxicité varie fortement selon l'espèce chimique,

- permettre de déterminer la valeur de concentrations nettement inférieures au ppb, c'est-à-dire d'ultra-traces, puisque la toxicité peut être très importante.

Notre laboratoire poursuit les recherches dans ce but et a développé deux techniques complémentaires :

- détection de l'étain par spectrométrie d'absorption atomique avec four de graphite, avec ou sans séparation par chromatographie liquide à hautes performances,

- détection de l'étain par spectrométrie d'absorption atomique avec four en quartz après volatilisation par hydruration puis séparation par chromatographie en phase gazeuse.

La première de ces méthodes se heurte à quelques délicats problèmes et s'avère moins exploitable que la seconde, à propos de laquelle les résultats que nous obtenons sont produits dans ce mémoire. Notre exposé se scindera en trois parties :

- une synthèse bibliographique sur l'état actuel des connaissances, qui montre l'intérêt de la recherche dans ce domaine,

- la description détaillée de la technique que nous avons mise au point et de ses possibilités,

- des exemples d'applications de cette méthode dans divers types d'échantillons, complétés par les publications qui en ont résulté.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but la mise au point d'une méthode analytique très performante permettant de spécié l'étain à l'état d'ultra-traces.

En effet, le cycle de l'étain dans l'environnement est mal connu. A la lumière des dernières investigations, il apparaît que les phénomènes sont bien plus complexes qu'on ne l'imaginait. Ainsi, la présence ubiquiste des méthylétains, les chemins réactionnels avec participation d'autres métaux (mercure) ou de molécules biogéniques (vitamine B 12), selon des processus biologiques ou abiotiques, et l'intervention de milieux variés, prouvent la nécessité de telles études. Connaître le comportement et le devenir des composés organiques et inorganiques de l'étain, les schémas de dégradation, de biotransformation, les effets sur les biotopes et les biocoénoses, requiert des techniques du haut niveau de performances (GESAMP, 1986).

Par conséquent, nous avons mis au point une méthode de spéciation de l'étain satisfaisant aux critères nécessaires, notamment: la sensibilité est très bonne puisque la majeure partie des composés est dosée à de concentrations inférieures au ppt, la séparation des différentes espèces est efficace et leur identification relativement aisée. Comparée à plusieurs techniques décrites récemment, la nôtre s'avère avoir des possibilités au moins équivalentes tout en étant généralement beaucoup plus simple, cette dernière qualité étant très appréciable puisqu'elle facilite sa diffusion et autorise donc son utilisation comme moyen analytique de routine.

Les applications qui ont suivi ont prouvé que cette technique permettait d'analyser des échantillons naturels (eaux, sédiments, chairs animales) ou non (éponge synthétique, matière plastique) à des concentrations excessivement faibles. La nécessaire comparaison avec deux autres méthodes a montré la concordance souvent très bonne entre elles, et ce malgré les grandes différences existant entre les procédures d'analyse. Cette corrélation constitue une validation de notre technique et confirme donc l'étendue de ses possibilités.

Le difficile but que nous nous étions fixé semble donc avoir été tout à fait atteint et les nombreuses publications que nous reproduisons ci-après en attestent. Notre laboratoire possède dès lors une technique pleinement opérationnelle et les études sur la toxicité, le devenir et le comportement des composés de l'étain dans l'environnement peuvent désormais être entreprises sans que les résultats paraissent discutables et les conclusions qui en découleraient hâtives et irrecevables.