



UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
FACULTE DES SCIENCES
LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE

PREMIER RAPPORT INTERMEDIAIRE
CONTRAT AGENCE DE L'EAU RHIN-MEUSE - L.C.A.

ANALYSE DES ORGANOETAINS EN MILIEUX AQUEUX
PAR ETHYLATION- CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE-
DETECTION PAR PHOTOMETRIE DE FLAMME

Septembre 1994

Catherine CARLIER-PINASSEAU

ANALYSE DES ORGANOETAINS EN MILIEUX AQUEUX
PAR ETHYLATION-CHROMATOGRAPHIE GAZEUSE
-DETECTION PAR PHOTOMETRIE DE FLAMME

Sommaire	1
Introduction	3
1. Principe de la méthode et appareillage utilisé	5
1.1 Alkylation des organoétains	5
1.1.1 Réaction d'alkylation	5
1.1.1.1 Réaction de Grignard	5
1.1.1.2 Ethylation avec le tétraéthylborate de sodium	7
1.1.2 Réactifs utilisés	8
1.1.2.1 Tétraéthylborate de sodium : NaBEt_4	8
1.1.2.2 Solutions étalons	9
1.1.2.3 Echantillon synthétique	9
1.1.3 Réacteur	9
1.2 Chromatographie Gazeuse (GC)	10
1.2.1 Injection	10
1.2.2 Séparation	11
1.3 Détection par Photométrie de Flamme (FPD)	12
2. Etude de la réaction d'éthylation-extraction	13
2.1 Etude de la géométrie du réacteur	13
2.2 Paramètres de la réaction	14
2.3 Optimisation	14
2.3.1 Nature et volume du solvant d'extraction	15
2.3.1.1 Nature du solvant	15
2.3.1.2 volume d'isooctane	16
2.3.2 Etude du pH	16
2.3.3 Etude de l'effet d'un sel	17
2.3.4 Type d'agitation	18
2.3.5 Temps de réaction	19
2.4 Conclusion	19

3. Optimisation de l'analyse par GC-FPD	20
3.1 Injection	20
3.1.1 Temps de séjour	20
3.1.2 Température	21
3.1.3 Volume injecté	22
3.2 Séparation	22
3.2.1 Température de la colonne	22
3.2.1.1 Température initiale	23
3.2.1.2 Rampe de température	24
3.2.1.3 Température finale	25
3.2.2 Débit de gaz vecteur	26
3.2.2.1 Efficacité de la colonne	26
3.2.2.2 Résolution	26
3.3 Détection	27
3.3.1 Température du détecteur	27
3.3.2 Composition de la flamme	28
3.3.3 Débit d'azote	29
3.4 Conclusion	29
4. Résultats	31
4.1 Performances de la méthode	31
4.2 Etude de l'effet de matrice	32
4.2.1 Analyses de divers types d'eau	32
4.2.1.1 Eau souterraine	32
4.2.1.2 Eau d'étang	33
4.2.1.3 Eau de sortie de station d'épuration	33
4.2.1.4 Eau d'entrée de station d'épuration	34
4.2.1.5 Eau de rejet de papeterie	35
4.2.2 Commentaires des résultats	36
4.3 Conclusion	37
Conclusion générale	38
Bibliographie	39
Annexes	41

INTRODUCTION

Depuis de nombreuses années, l'étain est utilisé non seulement sous ses formes métalliques, mais également, et de plus en plus, sous ses formes organiques : la production croissante des organoétains en témoigne.

Ils sont employés dans divers domaines comme le montre le tableau 0 :

Composés (*)	Utilisations
MMT	résistance des PVC à la chaleur catalyseur de procédés industriels
MBT	résistance des PVC à la chaleur catalyseur de procédés industriels
MOcT	résistance des PVC à la chaleur catalyseur de procédés industriels
DMT	industrie du verre résistance des PVC à la lumière et la chaleur
DBT	élevage des volailles (vermifuge) synthèse des mousses de polyuréthane stabilisation des PVC rigides et autres plastiques
DOcT	stabilisation des PVC rigides et autres plastiques
TBT	désencrassement des systèmes industriels de refroidissement industrie du textile, papier et cuir (bactéricide, fongicide, insecticide) peintures antisalissures (bactéricide, fongicide, molluscicide)
TPhT	agriculture (fongicide, bactéricide, miticide, pesticide) peintures antisalissures (molluscicide)
TcHexT	insecticide

Tableau 0 : exemples d'utilisation des organoétains (DAUCHY 1993)

(*) Les abréviations sont explicitées en annexe 1.

Ces utilisations importantes ne sont malheureusement pas sans risque pour l'environnement du fait de la toxicité très élevée de ces composés. Aussi notre laboratoire s'intéresse-t-il depuis plusieurs années à l'analyse des dérivés organiques de l'étain.

Le dosage des organoétains les plus volatils, en particulier mono-, di- et tri-butylétain, était jusqu'à présent réalisé au laboratoire par le couplage génération d'hydrures-spectrométrie d'absorption atomique.

Cependant des études environnementales récentes sur les eaux douces issues de rejets ont montré la présence de composés plus lourds tels que le tétrabutylétain et les phénylétains. Ces dérivés organostanniques formant difficilement des hydrures volatils, il a été nécessaire de développer une méthode complémentaire pour les doser.

La mise au point d'une nouvelle technique de spéciation des organoétains a donc été entreprise. Elle consiste à coupler l'éthylation des organoétains à la chromatographie gazeuse et la détection par photométrie de flamme.

Le couplage éthylation-chromatographie gazeuse est également utilisé pour le dosage d'autres composés tels que les dérivés sélénisés (CLARK 1992), le méthylmercure (FISHER 1993) ou les dérivés du plomb (RAPSOMANIKIS 1986).

Ce travail se divise en quatre parties principales :

- une présentation de la méthode et de l'appareillage utilisé
- la mise au point de l'éthylation en milieu aqueux
- l'optimisation de l'analyse par chromatographie gazeuse et détection par photométrie de flamme
- les résultats obtenus et quelques applications.

Dans le texte, toutes les abréviations ont été conservées en anglais pour rester homogène avec la littérature.

CONCLUSION GENERALE

La mise point du couplage éthylation-chromatographie gazeuse-détection par photométrie de flamme a permis de définir les conditions optimales d'analyse des échantillons aqueux. La procédure a été testée dans des échantillons naturels et des eaux de rejet. Les premiers résultats sont satisfaisants.

Aucun problème de décomposition des dérivés organostanniques n'a été décelé. Le dosage simultané des quatre butylétains et des trois phénylétains apparaît dès lors possible. Les interférences observées ne gênent pas à priori l'analyse.

Les limites de détection pourront être améliorées en augmentant le volume d'échantillon analysé. De même, un prétraitement des échantillons chargés en matières en suspension permettra certainement d'obtenir de meilleurs rendements d'éthylation-extraction.

Afin de valider la méthode, des dosages d'organoétains dans des échantillons aqueux vont maintenant être réalisés.

Notre travail se portera ensuite sur l'étude des matrices biologiques. Dans un premier temps, les prétraitements pour la mise en solution des échantillons seront développés. Pour ce faire, une recherche bibliographique sera au préalable nécessaire. Les conditions opératoires déterminées dans les échantillons aqueux devront également être vérifiées.