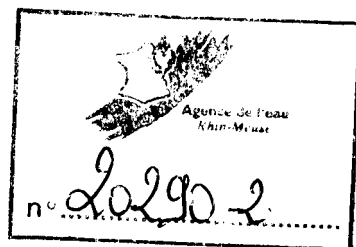


**UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
FACULTE DES SCIENCES
LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE**

DEUXIEME RAPPORT INTERMEDIAIRE



ANALYSE PAR ETHYLATION EN PHASE AQUEUSE ET GC-FPD

**APPLICATION AU DOSAGE DES ORGANOETAINS
DANS UNE EAU DE STATION D'EPURATION**

CONTRAT

AGENCE DE L'EAU RHIN-MEUSE / LABORATOIRE DE CHIMIE ANALYTIQUE

Mars 1995

Catherine CARLIER-PINASSEAU

ANALYSE PAR ETHYLATION EN PHASE AQUEUSE ET GC-FPD

Application au dosage des organoétains dans une eau d'entrée de station d'épuration

SOMMAIRE

INTRODUCTION

1.SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE :

<u>EAUX ET BOUES RESIDUAIRES TRAITEMENT AVANT ANALYSE</u>	6
1.1 Contamination des eaux et des boues de station d'épuration par les organoétains	6
1.1.1 Contamination des boues	7
1.1.2 Contamination des eaux résiduaires	8
1.2 Traitement avant analyse	9
1.2.1 Conservation	9
1.2.1.1 Matériel de prélèvement et de stockage	9
1.2.1.2 Acidification	9
1.2.1.3 Stockage	10
1.2.1.4 Conclusion	10
1.2.2 Traitement des échantillons d'eaux résiduaires	10
1.2.3 Traitement de la phase dissoute	11
1.2.4 Traitement de la phase particulaire	12
1.2.4.1 Séchage	14
1.2.4.2 Extraction	14
1.3 Bilan	14

2. PRETRAITEMENTS DE L'EAU RESIDUAIRE

2.1 Echantillonnage / stockage	16
2.1.1 Matériel de prélèvement et de stockage	16
2.1.2 Acidification	16
2.1.3 Stockage	16
2.2 Traitement de la matière en suspension	16
2.3 Traitement de la phase aqueuse	17
2.4 Procédures de dopage	17

<u>3. ANALYSE DE L'EAU RESIDUAIRE</u>	19
3.1 Mode opératoire	19
3.1.1 Description	19
3.1.2 Méthode d'analyse : étalonnage interne	20
3.1.2.1 Choix de l'étalon interne	20
3.1.2.2 Préparation des solutions étalons	21
3.1.2.3 Méthode de l'étalon interne	21
3.1.2.4 Droites d'étalonnage	22
3.2 Analyse de l'échantillon brut	22
3.2.1 Eau résiduaire brute non dopée	22
3.2.2 Eau résiduaire brute dopée	24
3.2.3 Conclusion	24
3.3 Analyse des phases dissoute et particulaire après centrifugation	25
3.3.1 Echantillon non dopé	25
3.3.1.1 Résultats	25
3.3.1.2 Commentaires	26
3.3.2 Echantillon dopé	26
3.3.2.1 Résultats	26
3.3.2.2 Commentaires	27
3.3.3 Conclusion	28
<u>4. INFLUENCE DE LA MATRICE</u>	29
4.1 Influence de la matière organique dissoute	29
4.1.1 Dosage des organoétains dans la phase dissoute non dopée	29
4.1.1.1 Résultats	29
4.1.1.2 Commentaires	29
4.1.2 Dosage des organoétains dans la phase dissoute dopée	29
4.1.2.1 Résultats	30
4.1.2.2 Commentaires	30
4.1.3 Effet du temps sur les concentrations en organoétains	30
4.1.4 Conclusion	31
4.2 Evolution de la répartition des organoétains dans les phases dissoute et particulaire en fonction du temps	32
4.2.1 Evolution des composés butylés	32
4.2.1.1 Résultats	32
4.2.1.2 Commentaires	33

4.2.2 Evolution des composés phénylés	34
4.2.2.1 Résultats	34
4.2.2.2 Commentaires	34
4.2.3 Conclusion	34

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	36
-----------------------------------	----

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	37
-----------------------------	----

<u>ANNEXES</u>	42
-----------------------	----

INTRODUCTION

Au cours des trente dernières années, l'usage d'organométalliques de synthèse s'est beaucoup développé, engendrant l'introduction massive de ces composés dans le milieu aquatique en particulier par les eaux de rejet.

Quelques exemples de dérivés **organométalliques** rencontrés dans le milieu aquatique sont donnés dans le tableau 1:

Dérivé organique de	Composés organiques rencontrés	Domaines d'utilisation
Hg	MeHg, Me ₂ Hg	Pesticides
Pb	(Alkyl)Pb	Antidétonnants dans l'essence
As		Protection du bois Herbicide
Si	PDMS (PolyDiMethylSiloxane)	Matériau polymère
Ge	MeGe	
Sn	Ph ₃ Sn	Agriculture
	cHex ₃ Sn	Insecticide
	Bu ₄ Sn	Peintures antisalissures
	Bu ₇ Sn	Stabilisant PVC rigides

Tableau I : Exemples d'utilisation d'organométalliques (BLUNDEN & al 1986, PINEL & al 1990, CARLIER-PINASSEAU, 1994)

Les sources de contamination de l'environnement par les métaux en général sont diverses. La pollution domestique introduit une part importante des métaux dans l'environnement à travers les eaux usées (WASAY & al 1993).

Ainsi, la bibliographie est riche d'exemples de dosages dans les boues de stations d'épuration des métaux dits "lourds". Cette appellation regroupe des éléments de transition tels que le cadmium, le chrome, le cuivre, le manganèse, le mercure . . . et certains métaux et métalloïdes tels que l'aluminium, l'arsenic, le plomb, le sélénium et l'étain... (STERRITT & al 1980). Dans la plupart des travaux, les auteurs ont dosé le métal total et non les formes organiques. Ceux, tels que Cappon et Fent qui ont analysé respectivement le méthylmercure et les butylétains dans les boues (CAPPON 1984, FENT 1989, FENT & al 1991(a)) ont été confrontés aux problèmes posés par la complexité de la matrice constituant les eaux et boues résiduaires (LEGRET & al 1986).

Dans un travail précédent (CARLIER-PINASSEAU 1994), nous avons mis en évidence ces effets de matrice sur le dosage des organoétains par le couplage éthylation en phase aqueuse / chromat-

graphie gazeuse et détection par photométrie de flamme (GC-FPD). Cette étude constituait une application intéressante de notre méthode analytique à un échantillon réel, nous avons décidé de la poursuivre et de la compléter. De plus, l'analyse de la phase solide contenue dans une eau résiduaire se présentait comme une transition vers le dosage des **organoétains** dans les sédiments.

La première partie de ce travail est une synthèse bibliographique. Elle met en évidence la **complexité** d'une eau résiduaire. Elle a permis de définir un protocole de **prétraitement** de l'échantillon appliqué à une eau résiduaire dans la seconde partie ; nous nous sommes en particulier intéressés à l'extraction des organoétains de la matière solide.

La troisième partie traite de l'analyse de cette eau résiduaire.

Enfin, la dernière partie est une discussion sur les effets de matrice rencontrés.

La conclusion nous permettra d'envisager la suite à donner à ces travaux.

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

CONCLUSION GENERALE

Une eau résiduaire est un système polyphasique donc complexe.

Il était donc préférable avant d'entreprendre les analyses de déterminer un protocole de **prétraite-**ment. Pour cette raison, notre premier travail a été une étude bibliographique que nous avons étendue au dosage des organoétains dans les boues de stations d'épuration, les sédiments et les eaux d'origine marine et continentale car peu de travaux sur les eaux résiduaires ont été publiés.

Le protocole ainsi défini nous a conduits à analyser séparément les phases liquide et solide. Nous avons pu mettre en évidence une forte influence de la matrice sur l'analyse. Ainsi il semble nécessaire de séparer les phases aqueuse et particulaire dès la collecte de l'échantillon pour éviter l'évolution durant le stockage. Il apparaît aussi important d'effectuer les analyses dans les 2 à 4 jours qui suivent le prélèvement afin de minimiser les effets de la matière organique, les décompositions . . .

L'analyse de la phase dissoute a montré un effet de matrice non négligeable probablement dû à la matière organique dissoute qui complexerait **et/ou** adsorberait les composés. Par ailleurs, une décomposition des phénylétains a aussi été remarquée dans la phase dissoute. Pour y remédier, il faudra essayer d'acidifier les échantillons après le prélèvement avec un acide autre que l'acide acétique. L'acidification chlorhydrique ralentirait l'activité bactérienne pendant le stockage (DIRKX & al 1993).

Enfin, la matière en suspension semble jouer un rôle important car elle constitue une sorte de réservoir à organostanniques. Il est donc important de mettre au point un protocole d'extraction **qui** permette d'atteindre les composés butylés et phénylés avec un rendement satisfaisant. L'extraction acétique se combinait très bien avec notre méthode analytique mais ne semble pas permettre une extraction quantitative de tous les **organoétains** en particulier les phénylétains. Une étude comparative de dix méthodes d'extraction des butylétains de sédiments a montré que la méthode la plus performante consisterait à solubiliser les butylétains dans un mélange acide chlorhydrique / méthanol (ZHANG & al 1991). Cette méthode se combinerait a priori avec une dérivatisation en phase aqueuse. Il sera donc intéressant d'essayer de l'appliquer à l'extraction des composés butylés et surtout phénylés de la phase particulaire. Ce protocole d'extraction sera également appliqué à des sédiments dopés ainsi qu'à un Matériau Certifié de Référence : le CRM 462 ce qui permettra de valider son efficacité.