

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

TROISIEME RAPPORT INTERMEDIAIRE



DOSAGE DES ORGANOETAINS
PAR ETHYLATION EN PHASE AQUEUSE ET GC-FPD
APPLICATION A L'ANALYSE DES SEDIMENTS

CONTRAT

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

Septembre 1995

Catherine CARLIER-PINASSEAU

DOSAGE DES ORGANOETAINS
PAR ETHYLATION PAR EN PHASE AQUEUSE ET GC-FPD
APPLICATION A L'ANALYSE DES SEDIMENTS

SOMMAIRE

INTRODUCTION	4
1. PRETRAITEMENTS ET ANALYSE DU SEDIMENT : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	6
1.1 Conservation du sédiment après prélèvement	6
1.2 Séchage	8
1.2.1 Sédiment non séché	8
1.2.2 Séchage à l'air	9
1.2.3 Séchage au four	9
1.2.4 Lyophilisation	9
1.2.5 Conclusion sur la procédure de séchage	9
1.3 Tamisage	10
1.4 Extraction	10
1.4.1 Extraction par soxhlet	13
1.4.2 Extraction par un fluide à l'état supercritique	13
1.4.3 Digestion acide	14
1.4.3.1 Solubilisation par l'acide chlorhydrique	14
1.4.3.2 Solubilisation par l'acide acétique	15
1.4.4 Conclusion sur le procédé d'extraction	15
1.5 Analyse	16

2. CHOIX ET PREPARATION DU SEDIMENT	19
2.1 Choix du matériau	19
2.2 Protocoles de dopage utilisés	20
2.2.1 Protocole I	20
2.2.1.1 Description	20
2.2.1.2 Résultats	21
2.2.2 Protocole II	22
2.2.2.1 Description	-22
2.2.2.2 Résultats	23
2.2.3 Protocole III	24
2.2.3.1 Description	24
2.2.3.2 Résultats	25
2.3 Conclusion : choix de la procédure de dopage	27
3. EXTRACTION DES ORGANOETAINE DANS LES SEDIMENTS : COMPARAISON DE CINQ PROCEDES	28
3.1 Extraction par HCl/MeOH	28
3.1.1 Mode opératoire	28
3.1.2 Comparaison des extractions avec différentes concentrations en HCl	29
3.1.2.1 Résultats	31
3.1.2.2 Conclusion sur l'extraction par HCl/MeOH	33
3.2 Extraction par l'acide acétique	34
3.2.1 Mode opératoire	34
3.2.2 Résultats et conclusion	35
3.3 Extraction enzymatique	38
3.4 Conclusion	39

4. ANALYSE	40
4.1 Optimisation de la technique analytique	40
4.1.1 Ethylation-extraction	40
4.1.2 GC-FPD	41
4.2 Validation de la méthode	41
4.2.1 Analyse du matériau de référence certifié PACS- 1	42
4.2.2 Comparaison avec le dosage par HG / GC-QFAAS	42
4.2.2.1 Analyse du CRM 462	42
4.2.2.2 Analyse d'un sédiment espagnol	43
4.2.3 Conclusion	45
CONCLUSION GENERALE	46
BIBLIOGRAPHIE	47
ANNEXES	51

INTRODUCTION

L'introduction des organoétains dans l'environnement est principalement d'origine anthropogénique. Ainsi dans le milieu marin, les apports les plus importants proviennent de la lixiviation des peintures antisalissures dans les ports et les marinas (ABOUL DAHAB & al 1990).

La majeure partie des organoétains dissous dans l'eau s'adsorbe sur les matières en suspension. Des coefficients de partage eau / phase particulaire (K_p) ont été mesurés : ils peuvent atteindre 3000 pour le TBT (LAUGHLIN 1986). Cette adsorption sur les matières en suspension est la principale voie de transport des organoétains vers les sédiments et de son élimination de la colonne d'eau. Ainsi les sédiments constituent un réservoir en organostanniques comme le montre le tableau 0.

Lieu de prélèvement du sédiment	MBT	DBT	TBT	MPhT	DPhT	TPhT	Références
Port de Porto Vecchio, Corse France	23	13	25	n. a.	n. a.	n. a.	ASTRUC & al 1989
Rivière Hamble, Southampton Royaume Uni	n.d.	704	192	n. a.	n. a.	n. a.	ASHBY & al 1989
Rivière Beaulieu, Southampton Royaume Uni	n. d.	587	423	n. a.	n. a.	n. a.	
Rivière Lymington, Southampton Royaume Uni	n. d.	n. d.	470	n. a.	n. a.	n. a.	
Port de Boston Etats Unis	124	316	515	n. a.	n. a.	n. a.	MAKKAR & al 1989
Lac Lucerne Suisse	7	21	6	27	80	29	FENT & al 1991
Rivière Rhin, Mainz Allemagne	27	44	182	n. a.	n. a.	n. a.	SCHEBECK & al 1991
Rivière Rhin, Wiesbaden Allemagne	34	15	13	n. a.	n. a.	n. a.	
Port d'Osaka Japon	68	71	115	n. d.	9	n. d.	HARINO & al 1992
Rivière Elbe, Lutherstadt-Wittenberg Allemagne	13	14	<10	n. a.	n. a.	n. a.	JANTZEN & al 1993
Port de Hambourg Allemagne	n. a.	205	324	n. a.	n. a.	n. a.	CAI & al 1994
Port d'Arcachon France	179	111	107	n. a.	n. a.	n. a.	SARRADIN & al 1994
Rivière Guadalete, Puerto de San Maria Espagne	27	58	100	8	6	13	GOMEZ-ARIZA & al, 1995

Tableau Q : Exemples de concentrations en butyl- et phényl- étains rencontrées dans l'environnement. (n. a. : non analysé, n. d. : non détecté)

Les concentrations sont exprimées en ng(Sn) / g(masse sèche).

Les sédiments jouent donc un rôle d'accumulateur des organoétains, ce qui peut engendrer des problèmes à plusieurs niveaux (SARRADIN 1993) :

- possibilité de désorption lors de dragage, tempêtes ou simplement bioperturbation avec un relax-gage éventuel des organoétains dans la colonne d'eau
- transfert direct dans la chaîne alimentaire via les organismes vivants sur ou dans le sédiment
- stockage important à l'échelle des années dans les sédiments de profondeur.

Le dosage des composés butylés est maintenant bien connu. Or la pollution organostannique est plus étendue. En particulier, les composés phénylés sont souvent introduits dans l'environnement en même temps que les composés butylés.

Pour toutes ces raisons, il est important de savoir doser simultanément les composés butylés et les composés phénylés dans les sédiments. C'est pourquoi ce travail consiste en une mise au point d'une technique d'analyse complète des sédiments.

Dans un premier temps, une synthèse bibliographique nous a permis de déterminer les paramètres importants du prétraitement et de l'analyse.

Nous avons dû, dans un deuxième temps, envisager un protocole de dopage du sédiment puisque nous voulions par la suite définir un procédé d'extraction des organoétains quantitatif. Cette étude a fait l'objet de la troisième partie.

Enfin, la quatrième partie est consacrée à la validation de la méthode analytique. Les organoétains extraits du sédiments sont analysés par GC-FPD après éthylation par NaBEt_4 en phase aqueuse.

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

CONCLUSION GENERALE

La mise au point du dosage des butyl- et phényl- étains dans les sédiments est soumise à de nombreux paramètres, en amont de la détermination analytique ou pendant celle-ci.

La préparation, le dopage et le stockage des échantillons doivent être soigneusement définis afin d'éviter toute modification des espèces chimiques recherchées.

Le séchage est une étape indispensable lors du prétraitement pour s'assurer par la suite une bonne reproductibilité des analyses. Nous comparerons très prochainement, sur un sédiment prélevé dans le Rhin, la lyophilisation et le séchage au four.

Le dopage avant extraction, tel que nous l'avons défini, respecte la spéciation et n'altère pas la matrice sédimentaire.

Le procédé d'extraction doit être quantitatif et respecter la spéciation des composés.

Le protocole d'extraction par l'acide acétique est quantitatif et n'induit apparemment pas de décomposition du TBT, ni du TPhT. De plus, il est directement compatible avec la méthode analytique. En effet, la réaction d'éthylation nécessite un milieu tamponné par acétate / acide acétique directement apporté par l'extrait. Cependant nous n'avons pas pu vérifier son efficacité sur le DPhT ; ceci sera effectué très prochainement. Les performances de la méthode (répétabilité, reproductibilité, droites d'étalonnage, limites de détection) seront ensuite déterminées.

Divers sédiments, certifiés ou non, ont enfin été analysés par HG / GC-QFAAS et par éthylation / GC-FPD. La corrélation des résultats nous a permis de valider notre méthode.