

23.3.1978

ANALYSE DES ALKYL-S-PLOMB EN MILIEU MARIN

Formes organiques alkyles  
stables et dégradées

Jean-Luc CHARLOU  
Michèle BISQUAY

COB/DS Lithologie-  
Géochimie

## RESUME

- Dans le cadre de l'étude du comportement géochimique de substances organo métalliques dans le milieu marin, ce rapport traite des techniques analytiques nécessaires pour identifier et quantifier ces composés sous leur forme alkyle organique stable ou sous leurs formes ionisées dégradées à l'état de trace ( $\mu\text{g/l}$ ). Ces techniques sont appliquées à la famille des alkyls plomb. Les diverses formes alkyles stables sont identifiées et quantifiées par une technique de couplage chromatographie-absorption atomique sans flamme. Les formes ionisées dégradées sont dosables par spectrophotométrie. Ces techniques sont actuellement mises à profit pour suivre la dégradation des alkyls plomb dans le milieu marin. Les composés finaux de dégradation obtenus après un contact prolongé (6 mois) de plomb tétra éthyl dans l'eau de mer sont en cours d'identification.

## SOMMAIRE

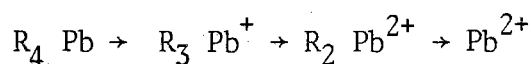
1. INTRODUCTION
2. ANALYSE DES FORMES ALKYLES STABLES
  - 2.1. Produits étalons utilisés
  - 2.2. Analyse des alkyls plomb par chromatographie en phase gazeuse - détecteur à capture d'électrons
  - 2.3. Couplage chromatographie-absorption atomique
    - 2.3.1. Généralités
    - 2.3.2. Optimisation du couplage chromatographie-absorption réalisée sur les alkyls plomb
    - 2.3.3. Temps de contact - hauteur ou aire des pics - phénomènes relatifs au volume du four
    - 2.3.4. Courbes d'étalonnage et limite de détection
3. ANALYSE DU Pb (II) EN EAU BIDISTILLÉE ET EAU DE MER
4. ANALYSE DU PLOMB TOTAL (MINÉRAL + ORGANIQUE)
5. ANALYSE DU PLOMB ORGANIQUE EN MILIEU EAU BIDISTILLÉE ET EAU DE MER
6. ÉTUDE DU RENDEMENT D'EXTRACTION DES FORMES ALKYLES ORGANIQUES DE L'EAU BIDISTILLÉE ET DE L'EAU DE MER
7. ÉTUDE COMPARATIVE D'ANALYSE DU PLOMB TOTAL (MINÉRAL + ORGANIQUE) PAR TROIS MODES OPÉRATOIRES DIFFÉRENTS
8. SOLUBILITÉ DU PTE ET PTM DANS L'EAU
9. COMPORTEMENT DU PTE DANS L'EAU DE MER APRÈS UN TEMPS DE CONTACT PROLONGÉ
10. CONCLUSIONS

## 1. INTRODUCTION

L'étude de la dégradation de composés organo-métalliques introduits en grande quantité dans le milieu marin nécessite l'utilisation de techniques analytiques capables d'identifier et de quantifier les divers produits formés au cours de cette dégradation. Avant d'étudier l'action de certains paramètres physico-chimiques tels que température, U.V., salinité, pH ... sur les processus de dégradation, notre premier souci a été de mettre au point quelques méthodes capables d'analyser les produits initiaux et nouveaux produits formés et les composés finaux de dégradation en phase aqueuse et sédimentaire.

Nous nous sommes d'abord penchés sur le problème des alkyls plomb dont la production actuelle mondiale avoisine les 500 000 tonnes, 80 % de la production étant transportés par voie maritime. La figure (1) et le tableau (1) mettent en évidence la contamination de la biosphère par le plomb en même temps que l'accroissement de la production d'alkyls plomb.

D'une manière générale, la dégradation des alkyls plomb se fait suivant le schéma suivant :



Il est donc indispensable, pour mener à bien cette étude, de pouvoir analyser avec précision, fiabilité et des limites de détection très basses ( $\mu\text{g/l}$ ) ces diverses formes chimiques prises par le plomb dans le milieu. Notons que les alkyls plomb sont

...

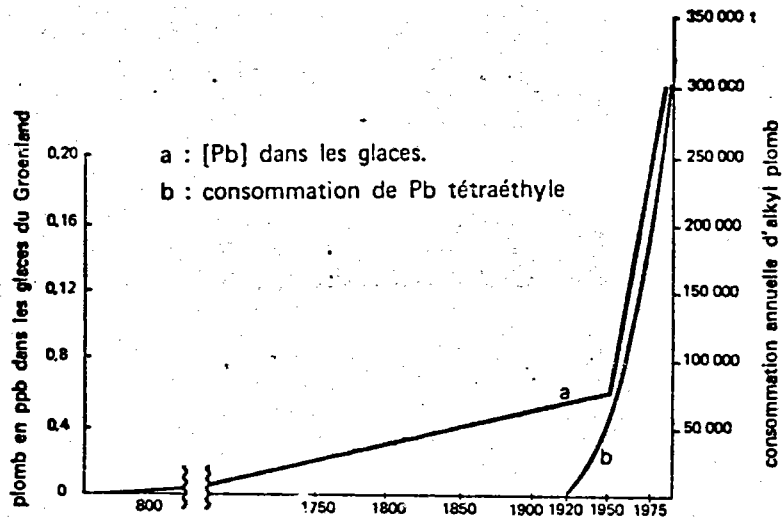


Figure 1  
Corrélation entre l'accroissement du taux de plomb dans les glaces de l'inlandsis groenlandais en fonction du temps et celui de la consommation de plomb tétraéthyle dans l'hémisphère Nord depuis le début de sa fabrication industrielle en 1920. D'après Bull. Field Mus. Nat. History, 41, 1970 p. 10.

Table 1 — Production et contamination de la biosphère par le plomb pendant la période historique, d'après l'étude de son accumulation dans les glaces du Groenland (\*)

Date	Contamination due à la métallurgie du plomb			Contamination due à l'usage du plomb tétra-éthyle comme antidétonant			Production totale d'aérosols constitués par du plomb particulaire (en 10 <sup>3</sup> t/an)	Concentration du plomb dans les neiges du Groenland (en µg/kg de neige)
	Emission de plomb (en 10 <sup>5</sup> t/an)	Fraction convertie en aérosols (en % du total produit)	Production annuelle d'aérosols par les fonderies (en 10 <sup>3</sup> t/an)	Plomb brûlé dans les carburants (en 10 <sup>5</sup> t/an)	Fraction convertie en aérosols (en % du total brûlé)	Production annuelle d'aérosols par suite de l'usage de carburants au Pb (en 10 <sup>3</sup> t/an)		
-2500	0	0	0	0	0	0	0	0,0004
- 800	7	7	7	0	0	0	0	0,003
1753	1	2	2	0	0	0	2	0,01
1815	2	2	4	0	0	0	4	0,03
1933	16	0,5	8	0,1	40	4	10	0,07
1966	31	0,06	2	3	40	10	100	0,2

\* D'après Murozumi et coll. 1969 et Patterson, 1971.

toujours liés à des quantités relativement importantes de dichloroéthane et dibromo-éthane, produits qui donneront aussi lieu à des dégradations. Ce rapport relate les mises au point des diverses techniques utilisées pour contrôler l'évolution des concentrations en formes alkyles organiques et dégradées dans les phases aqueuse et sédimentaire.

## 2. ANALYSE DES FORMES ORGANIQUES ALKYLES STABLES

Deux techniques sont utilisables :

- chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur à capture d'électrons,
- couplage chromatographie. Absorption atomique (technique du four sans flamme).

### 2.1. Produits étalons utilisés

Pour réaliser ces étalonnages, des produits calibrés nous ont été fournis gracieusement par la Société UGINE-KHULMAN. Les caractéristiques de ces produits sont résumés dans les tableaux (2) et (3).

<u>Notations</u> :	Plomb tétra éthyl (PTE)	Et <sub>4</sub> Pb
	Plomb tétra méthyl (PTM)	Me <sub>4</sub> Pb
	Plomb méthyl triéthyle	Me <sub>1</sub> Et <sub>3</sub> Pb
	Plomb diméthyl diéthyle	Me <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> Pb
	Plomb triméthyl éthyle	Me <sub>3</sub> Et <sub>1</sub> Pb

...

TABLEAU 2

COMPOSITION EN % DU POIDS	PTE COMMERCIAL % EN POIDS	PTM COMMERCIAL % EN POIDS
PTE Pb ( C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	61,35 % (58,76 % en vol.)	-
PTM Pb (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	-	50,83 % (40,40 % en vol.)
Dibromoéthane	17,86	17,86
Dichloroéthane	18,81	18,81
Toluène	-	12,45
Colorant, inertes, etc...	1,84	0,06
Plomb (% en poids)	39,30	39,39
Densité à 20°/4°C	1,586	1,588
Correction de densité par °C	0,0015	0,0018
Tension de vapeur à 20°C en mm Hg	50	65
Point de congélation (°C)	-39*	-55
Viscosité cinématique à 20° C (CSt)	0,52	0,40
Viscosité absolue à 20° C (CP)	0,87	0,63
Tension de surface dans l'air à 20° C (dynes/cm)	28,8	26,6
Concentration en gPb/l	623,29	625,50

\* température à laquelle le dibromoéthane commence à geler.

TABLEAU 3

Composition des produits commerciaux utilisés

Les produits commerciaux de plomb tétra éthyl, plomb tétra méthyl sont des mélanges de PTE et PTM purs, de dibromo éthane, dichloroéthane de Toluène, d'agent colorant antioxydant et inhibiteur.

Propriétés physiques des plombs alkyls purs (d'après OCTEL)

	Et <sub>4</sub> Pb (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> Pb	Me <sub>1</sub> Et <sub>3</sub> Pb (CH <sub>3</sub> ) (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Pb	Me <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> Pb (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> Pb	Me <sub>3</sub> Et <sub>1</sub> Pb (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )Pb	Me <sub>4</sub> Pb (CH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> Pb
Poids moléculaire	323,45	309,42	295,39	281,37	267,34
% en Pb (en poids)	64,06	66,96	70,14	73,64	77,50
Poids spécifique à 20°/4°C	7,650	1,714	1,790	1,882	1,995
Pt d'ébullition à 760 mm Hg et 1,013 bar	200*	170	155	135	110
Tension de vapeur à 20°C en mm Hg	0,26	0,75	2,2	7,3	23,7

\* Et<sub>4</sub>Pb se décompose en dessous de son point d'ébullition.



Les composés CR 25, CR 50 et CR 75 contiennent différentes proportions de  $\text{Me}_4 \text{Pb}$ ,  $\text{Me}_1 \text{Et}_3 \text{Pb}$ ,  $\text{Me}_2 \text{Et}_2 \text{Pb}$ ,  $\text{Me}_1 \text{Et}_3 \text{Pb}$  et  $\text{Et}_4 \text{Pb}$ . Ils sont le résultat d'une réaction chimique entre les composés PTE et PTM en présence de catalyseurs (résultat d'une réaction de 25,50 et 75 % en poids de PTM avec le même pourcentage de composé PTE). (tableaux (4) et (5) ).

TABLEAU 4

Composition en alkyls plombs des mélanges CR 25, CR 50 et CR 75  
(% en poids)

	$\text{Me}_4 \text{Pb}$	$\text{Me}_3 \text{Et}_1 \text{Pb}$	$\text{Me}_2 \text{Et}_2 \text{Pb}$	$\text{Me}_1 \text{Et}_3 \text{Pb}$	$\text{Et}_4 \text{Pb}$	% Pb total en poids
CR 25	0,4	4,7	21,1	42,2	31,6	39,29
CR 50	6,25	25	37,5	25	6,25	39,29
CR 75	31,6	42,2	21,1	4,7	0,4	39,29

...

TABLEAU 5

## Caractéristiques des mélanges étalons CR 25, CR 50 et CR 75 (OCTEL)

composition en % du poids	CR 25	CR 50	CR 75
Total Pb alkyles en % du poids	58,82	56,16	53,49
Teneur en Pb en % du poids	39,29	39,29	39,29
Dibrométhane	18,81	18,81	18,81
Dichloréthane	14,86	17,86	14,86
Toluène	3,11	6,23	9,34
Colorants, substances inertes...	1,40	0,94	0,50
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>			
Densité à 20° C/4°C	1,586	1,586	1,586
Correction de densité (par ° C)	0,0017	0,0017	0,0017
Tension de vapeur en mm Hg	50	55	60
Point de congélation (°C)	-41	-45	-50
Viscosité cinématique à 20 °C (cSt)	0,49	0,46	0,43
Concentration en g Pb/l	623,14	623,14	623,14

...

2.2. Analyse des alkyls plomb par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un détecteur à capture d'électrons

Plusieurs auteurs ont utilisé ce mode de détection très sensible, pour l'analyse d'alkyls plomb dans les essences.

Harold J. Dawson utilise une colonne remplie de  $\text{Ag NO}_3$  dissous dans du carbowax 400 ; les alkyls plomb sont facilement déterminés par programmation de température. Les adjuvants (dichloréthane et dibrométhane) sont transformés par  $\text{Ag NO}_3$  en éthylène et acétylène (non sensibles au détecteur à capture d'électrons) suivant un mécanisme mal établi.

J.E. Lovelock et A. Zlatkis utilisent une colonne métallique remplie d'Apiezon L à  $90^\circ \text{C}$ . Ernest Bonelli et Harold Hartmann (1963) grâce à une colonne métallique à 10 % de TCEQ sur chromosorb 80-100 mesh suivi d'un piège rempli de 20 % de carbowax 400 (saturé en  $\text{Ag NO}_3$ ) sur chromosorb W placé entre la colonne et le détecteur, analysent les alkyls plomb sans les interférences dues aux adjuvants dichloroéthane et dibromoéthane accompagnant de manière générale les mélanges d'alkyls plomb.

Nous avons expérimenté 3 colonnes chromatographiques remplies de phases  $\text{OV}_1$ , APIEZON L et Carbowax 20 M. La colonne  $\text{OV}_1$  nécessite de procéder en programmation de température de  $30^\circ \text{C}$  à  $120^\circ \text{C}$ . Sur les colonnes APIEZON L et Carbowax, il est possible d'avoir une assez bonne séparation en mode isotherme. Notons toutefois les interférences du dichloréthane et dibromoéthane qui rendent les analyses des  $\text{Me}_3 \text{Et}_1 \text{Pb}$  et  $\text{Me}_2 \text{Et}_2 \text{Pb}$  relativement difficiles et imprécises. Les  $\text{Me}_4 \text{Pb}$  et  $\text{Et}_4 \text{Pb}$  sont cependant bien séparés sur chacune des colonnes. Les figures (2) à (6) représentent les étalonnages obtenus à partir d'une

...

colonne de 2 m remplie de phase OV<sub>1</sub> sur chromosorb 80 - 100 pour les divers composés alkyles sur la gamme 0-3 ng (exprimé en Pb).

### 2.3. Couplage chromatographie - Absorption atomique (sans flamme)

#### 2.3.1. Généralités

La détermination analytique de basses concentrations de composés organométalliques dans des échantillons naturels est extrêmement difficile. Nous savons qu'il est possible de doser les concentrations totales en métaux des échantillons par un certain nombre de techniques telles que l'absorption atomique, l'activation neutronique, la fluorescence X... Cependant, si l'on veut déterminer les diverses formes organiques prises par le métal, il est nécessaire de procéder à des séparations et des purifications. Après séparation, le composé peut être analysé soit en dosant le métal, soit en dosant une autre partie de la molécule sensible à des techniques telles que les spectroscopies U.V., I.R. ou de masse. Une analyse idéale consiste à utiliser un même instrument pour la séparation et la détermination.

La chromatographie en phase gazeuse est déjà utilisée dans l'analyse de composés organométalliques volatils (Moshier, 1965). Malheureusement, les détecteurs chromatographiques usuellement utilisés ne sont pas sensibles à tous les composés organo-métalliques; d'autre part, ils peuvent être sensibles à de multiples composés purement organiques qui viennent alors interférer et gêner la mesure. (ex. : organochlorés très sensibles au détecteur à capture d'électrons).

...

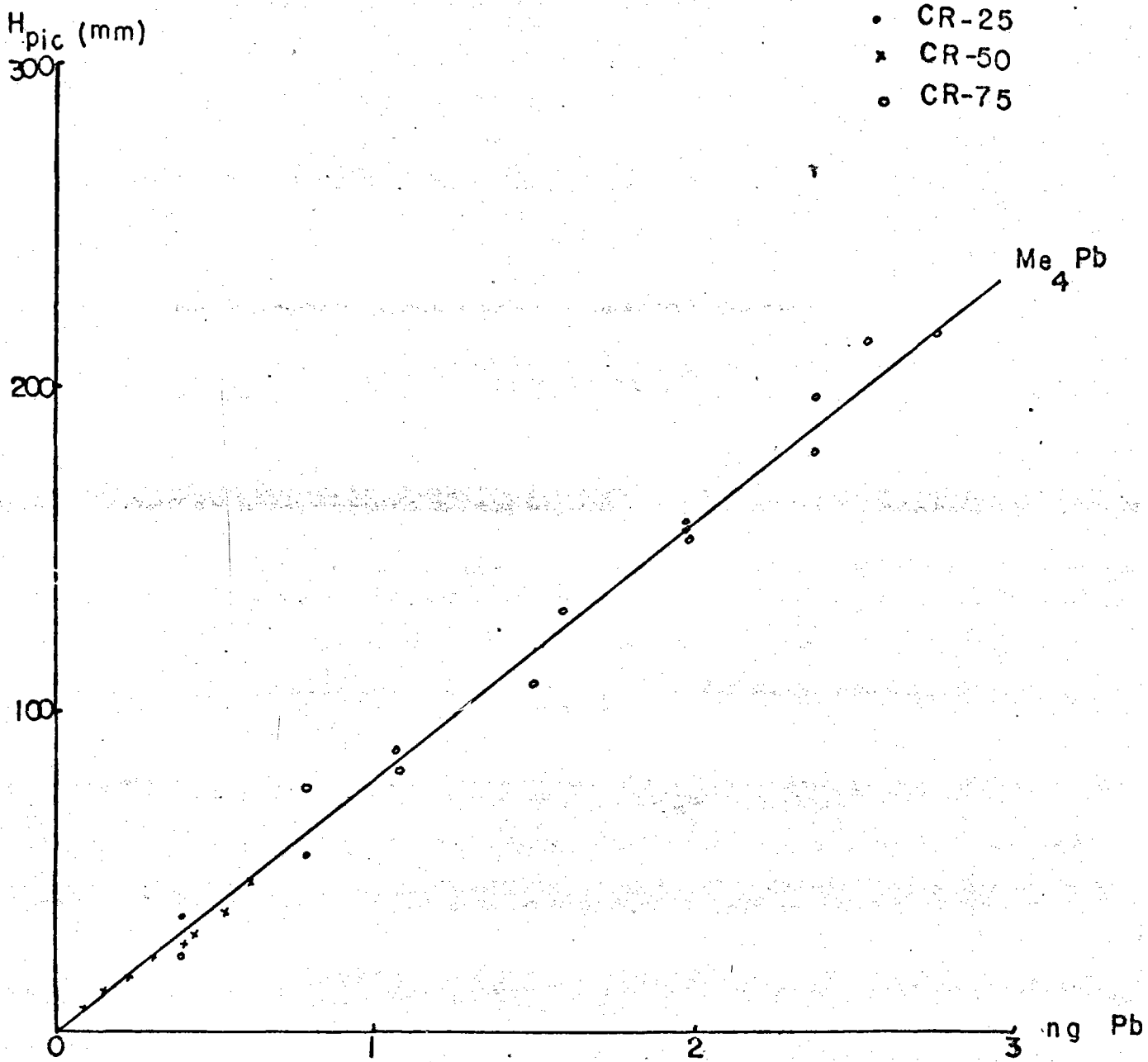


Figure 2 : Etalonnage de  $Me_4Pb$  par chromatographie à détecteur - à capture d'électrons (colonne  $OV_1$ )

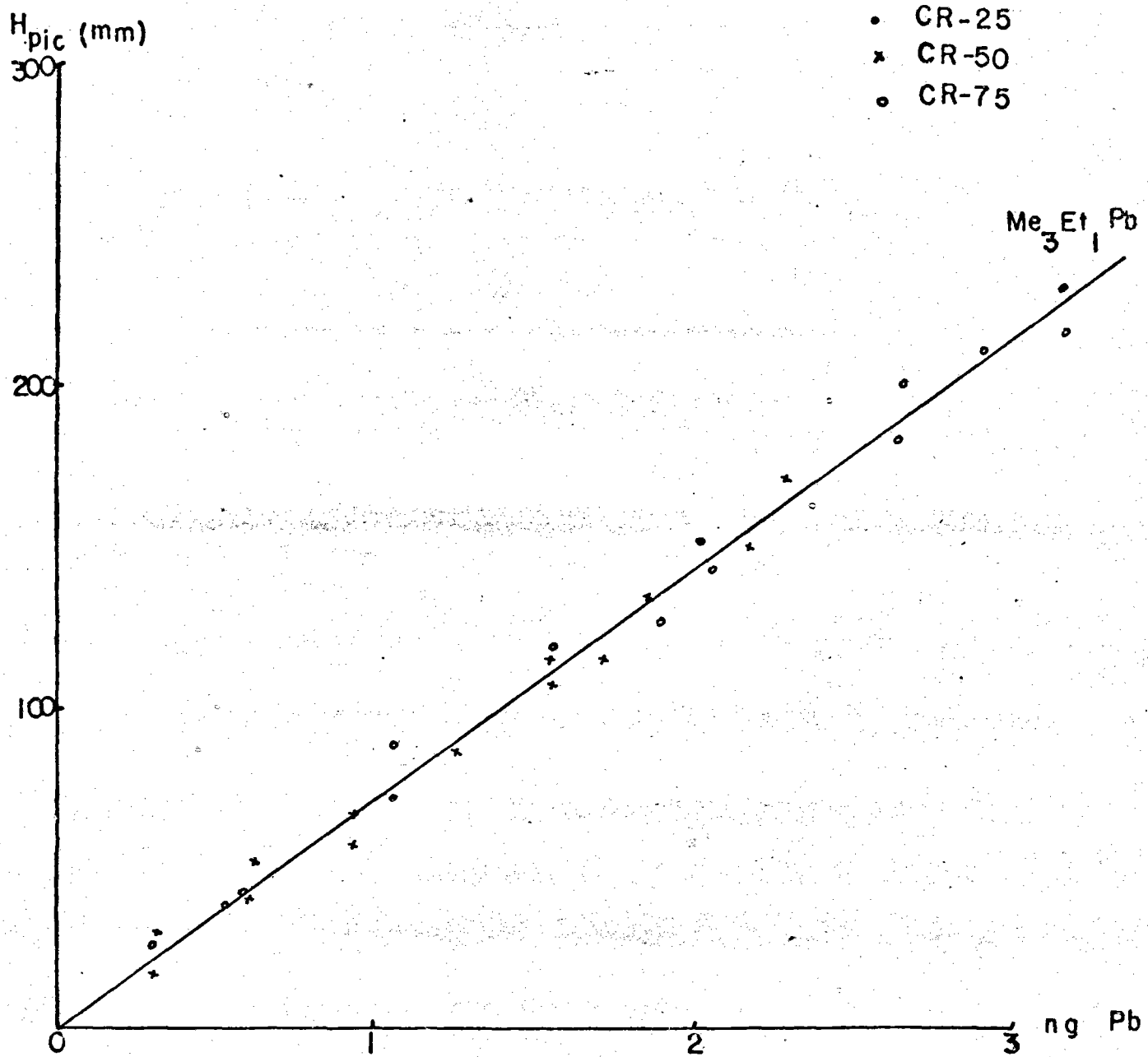


Figure 3 : Etalonnage de  $Me_3Et_1Pb$  par chromatographie à détecteur à capture d'électrons (colonne  $CV_1$ )

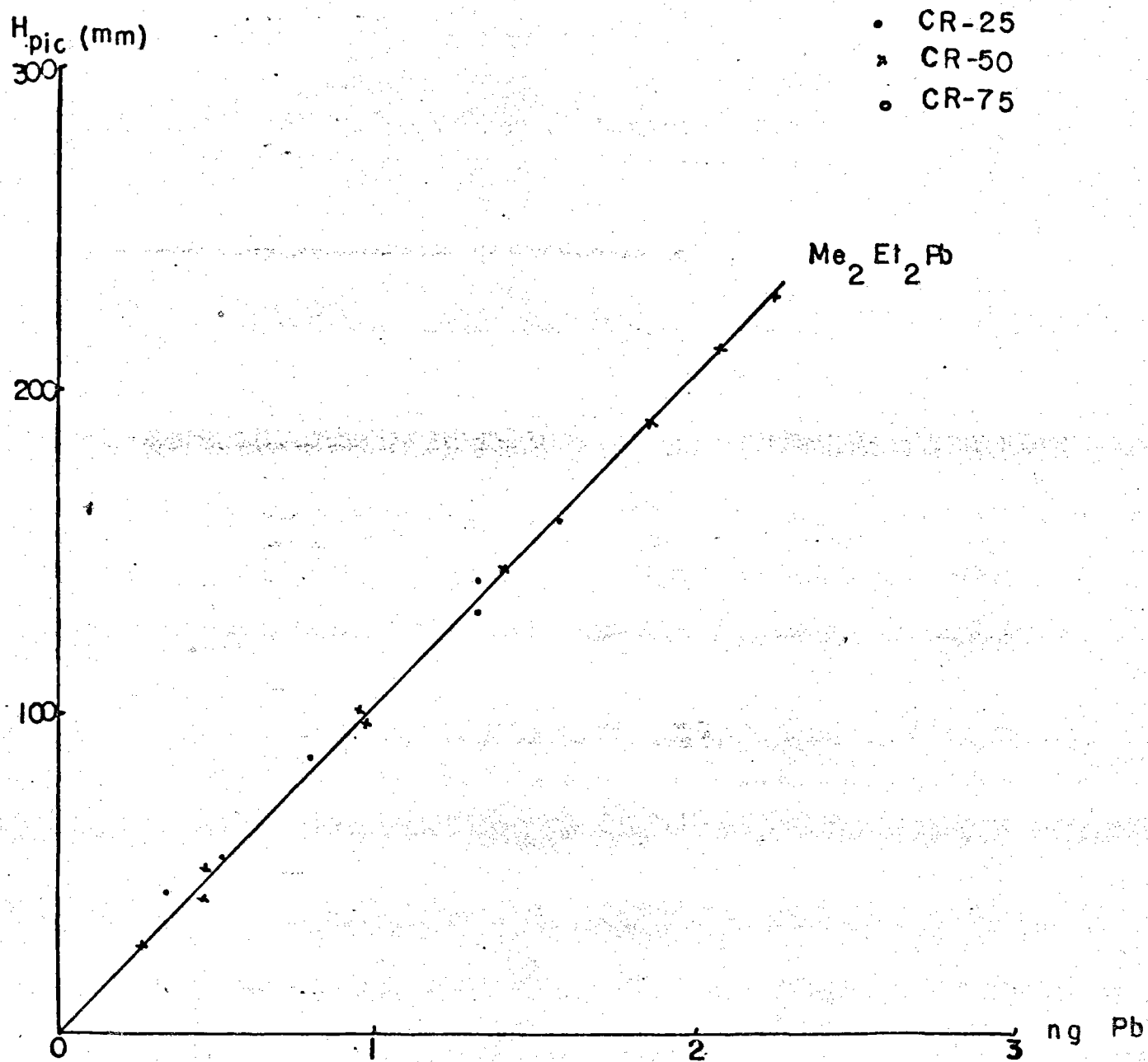


Figure 4 : Etalonnage de  $Me_2Et_2Pb$  par chromatographie à capture d'électrons (colonne  $OV_1$ )

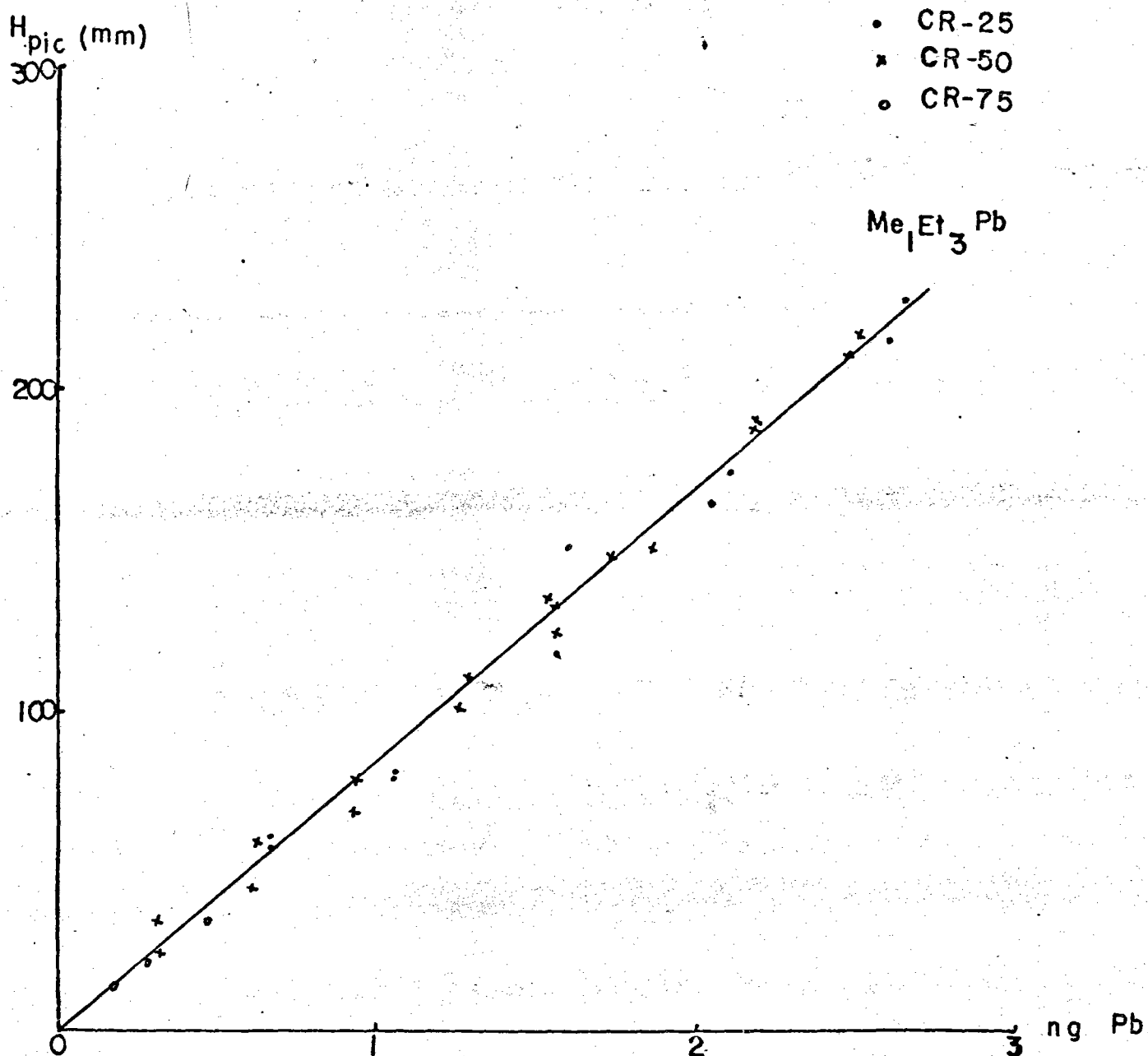


Figure 5 : Etalonnage de Me<sub>1</sub>Et<sub>3</sub>Pb par chromatographie à détecteur à capture d'électrons (colonne OV<sub>1</sub>)



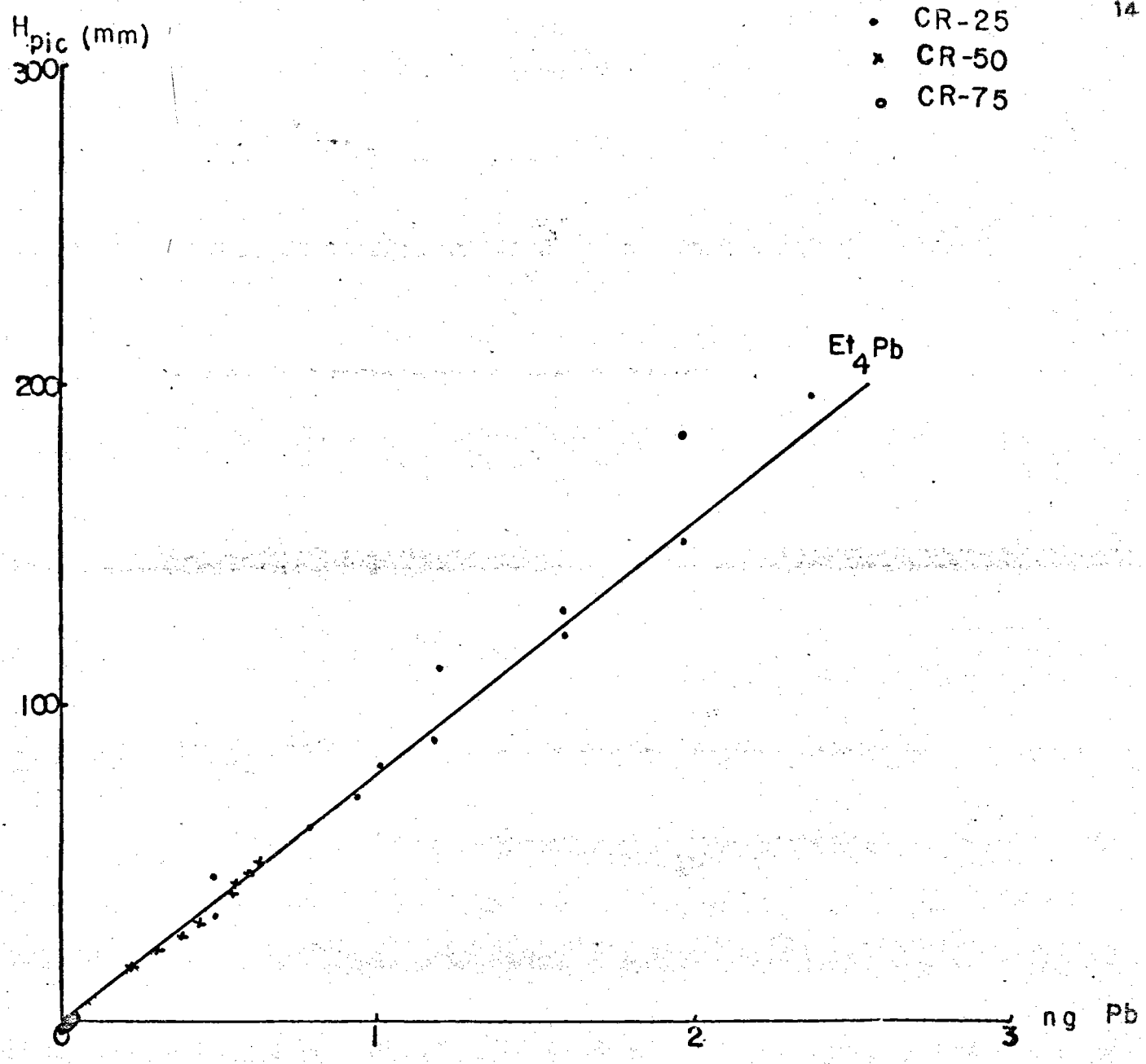


Figure 6 : Etalonnage de  $Et_4 Pb$  par chromatographie à détecteur à capture d'électrons (colonne  $OV_1$ )

TABLEAU 6

Détection des alkyls-plomb par capture d'électrons

Colonne	inox. L = 2 m. $\emptyset$ = 1/8"	inox. L = 2 m. $\emptyset$ = 1/8"	inox. L = 4 m. $\emptyset$ = 1/8"
Support	chromosorb W 80-100	chromosorb WAW 100-120	chromosorb Q 80-100
Phase station- naire	OV <sub>1</sub>	10 % Apiezon L	10 % Carbowax 20 M
Gaz vecteur	N <sub>2</sub> . P = 2 bars	N <sub>2</sub> . P = 2 bars	N <sub>2</sub> . P = 2 bars
t° injecteur	200 ° C	200° C	200° C
t° du four	programmation de 30 à 120° C à 10°C/mn	isotherme 130° C	isotherme : 140° C
t° du détecteur	250° C	250° C	250° C
temps de ré- tention (min.)	Me <sub>4</sub> Pb	0,95	1,65
	Me <sub>3</sub> Et <sub>1</sub> Pb	1,70	2,3
	Me <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> Pb	2,90	3,5
	Me <sub>1</sub> Et <sub>3</sub> Pb	4,20	5,4
	Et <sub>4</sub> Pb	5,65	9,5

...

La spectroscopie d'absorption atomique peut être utilisée avantageusement en tant que détecteur métallique spécifique pour des études de différenciation de métaux. La première publication illustrant les capacités et possibilités d'application de l'absorption atomique comme détecteur spécifique de métaux fut publiée par Kolb et al. (1966). Fernandez (1977), dans une étude bibliographique, relate l'existence de 40 articles traitant de l'application de l'absorption atomique couplée à la chromatographie gazeuse ou liquide dans les études de différenciation d'espèces organo-métalliques. Ainsi, par absorption atomique flamme ou sans flamme, Morrow et al. (1969), Coker (1975), Wolf (1976), Segar (1974), Robinson (1975) ont pu séparer et doser des mélanges d'alkyls plomb (dans les essences ou en milieu organique), des organo arsenic, organo selenium, organo étain en utilisant la technique du couplage chromatographie-absorption atomique (flamme ou sans flamme).

Cette technique chromatographie-absorption atomique (technique du four sans flamme) nous paraît séduisante pour la détermination d'organométaux dans l'environnement. En effet :

- elle est peu coûteuse et loin d'atteindre les prix des couplages chromatographie-spectrographie de masse ;
- elle permet, comme pour la chromatographie en phase gazeuse, des analyses sur des microquantités ( $\mu\text{l}$ ) ;
- elle peut être appliquée pour plusieurs familles d'organo métaux ;
- elle est exempte d'interférences causées par les composés organiques ;
- elle est applicable pour de nombreux organométaux simplement par changement de la lampe à cathode creuse émettrice de la longueur d'onde caractéristique du métal considéré.

Nous avons donc choisi, entre autres, cette technique de couplage dans le but d'analyser des composés organométalliques dans les phases aqueuse et sédimentaire. Une optimisation des paramètres instrumentaux est nécessaire pour permettre d'atteindre des limites de détection très basses (ordre du ng exprimé en métal).

...

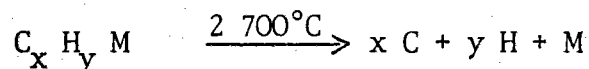
2.3.2. Optimisation du couplage chromatographie-absorption atomique réalisé sur les alkyls plomb

Si la séparation des alkyls plomb est facilement réalisable sur une colonne chromatographique classique (OV<sub>1</sub>, Carbowax 20 M, Apiezon L ...) la réponse optimale obtenue au niveau du four en silice dépend de nombreux paramètres :

- réglages du spectrophotomètre (largeur de fente, intensité de lampe ..., correction de fond ...)
- structure du four (géométrie : longueur et volume)
- nature du four : silice (1 500°C maxi.), graphite, carbone vitreux ;
- température d'atomisation ;
- influence du débit du gaz vecteur chromatographique et des gaz d'apport (H<sub>2</sub>, Air, ...) susceptibles d'être introduits au niveau du four.

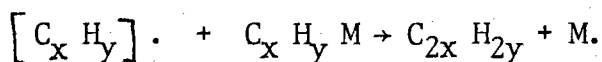
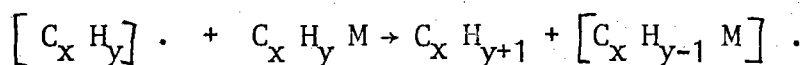
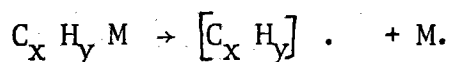
Ainsi, une optimisation parfaite au niveau du four exige de comprendre les phénomènes thermodynamiques et cinétiques mis en jeu lors de la décomposition thermique et chimique des composés dans ce four.

D'une manière générale, un composé organo métallique C<sub>x</sub> H<sub>y</sub> M porté à haute température se décompose. La décomposition du composé, la volatilisation et l'atomisation de l'élément métallique se produisent simultanément et peuvent être résumées par le processus simple suivant :



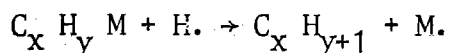
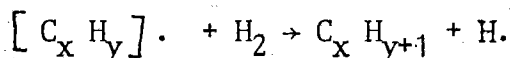
...

La décomposition de ce composé  $C_x H_y M$  en atmosphère inerte, dans un four à réaction dans le domaine de température 1 000-1 500° C résulterait suivant les auteurs S.J.W. Price (1957) et P.B. Ayscough (1954) de la séquence de réactions suivantes :



G.E. Parris et F.E. Brinckman (1976) mettent en évidence la formation de méthane, éthane, éthyne et carbone lors de la décomposition de trimethylstibine et trimethylarsine par l'oxygène.

Durant la décomposition, le métal atomisé peut rapidement se fixer au matériau constituant le four. C'est le cas du graphite par exemple. L'apport de gaz tel que l'hydrogène permet non seulement d'assister à des réactions de décomposition des radicaux alkyls (Paneth, 1935).



mais aussi permet la libération du métal fixé au matériau constituant le four (graphite) (Paneth, 1934, 1935), entraînant aussi un gain notable d'atomes atomisés.

### 2.3.3. Temps de contact - hauteur ou aire des pics - phénomènes relatifs au volume du four

Le temps de contact pour les molécules gazeuses dans le faisceau du four dépend du débit de gaz vecteur chromatographique

(N<sub>2</sub>), du débit du gaz d'apport (air, H<sub>2</sub> ...) et du volume de la chambre du four.

Cette étape d'atomisation dans le four est très difficile à examiner, la formation d'atomes se faisant suivant un processus très rapide. Le nombre d'atomes formés dépend de plusieurs variables. En conséquence, pour contrôler ce pourcentage d'atomes formés dans le faisceau (capacité d'atomisation) et le nombre total d'atomes libres entrant dans le faisceau durant la mesure, il est essentiel de contrôler toutes les variables qui influent sur le degré d'atomisation.

Dans les fours à faible volume, les atomes libres balayent le faisceau lumineux en un temps bref : les pics pointus enregistrés permettent alors une calibration par mesure des hauteurs. Les pics seront d'autant plus étendus que le temps de contact des atomes dans le faisceau sera grand, donc que le volume du four sera grand. De meilleurs résultats seront obtenus, en intégrant l'aire des pics : en effet, l'aire d'un pic correspond davantage à un nombre total d'atomes formés qu'à un nombre maximum d'atomes produits.

Le pic obtenu est donc lié à la concentration du métal formé et dépend aussi étroitement de l'élution des composés sur la colonne chromatographique. On ne peut ici définir la sensibilité comme la concentration correspondant à une absorption de 1 %. La sensibilité est dans ce cas liée à l'aire du pic formé.

Nous avons tenu compte de ces données dans l'analyse des alkyls plomb : Me<sub>4</sub> Pb, Me<sub>3</sub> Et<sub>1</sub> Pb, Me<sub>2</sub> Et<sub>2</sub> Pb, Me<sub>1</sub> Et<sub>3</sub> Pb et Et<sub>4</sub> Pb par ce couplage (figure 7).

...

Conditions chromatographiques : Toutes les colonnes utilisées permettent une séparation chromatographique efficace de ces produits. Le tableau (7) met en évidence les conditions opératoires utilisées et les temps de rétention mesurés pour 4 colonnes différentes.

Four en silice : Nous avons effectué nos essais à l'aide d'un four en silice ( $t^{\circ}$  maximale tolérée :  $1\ 500^{\circ}$  C) dont les caractéristiques sont représentées sur la figure (8). Notons que nous n'avons pu pour l'instant utiliser  $H_2$  comme gaz d'apport. Nous avons utilisé de l'air, qui nous a permis d'obtenir des limites de détection déjà très basses.

Optimisation : Les figures (9) et (10) montrent l'influence de la température du four et du débit d'air sur la hauteur de pic des alkyls plomb obtenus en injectant dans le chromatographe 1  $\mu$ l du mélange CR 50 à 623 mg Pb/l. La figure (11) montre aussi qu'une variation de largeur de fente de 100 à 900 mm du spectrophotomètre n'a aucune influence sur les mesures.

Reproductibilité : La figure (12) met en évidence la très bonne reproductibilité obtenue pour les 5 produits alkylés constituant le mélange injecté.

#### 2.3.4. Courbes d'étalonnage et limite de détection

Les figures (13) à (17) montrent les diverses courbes d'étalonnage obtenues après optimisation. Elles sont obtenues pour les conditions opératoires suivantes (sans expansion d'échelle de l'enregistreur) :

...

Chromatographie :

- colonne OV<sub>1</sub> sur chromosorb 80-100 inox. L = 2 m. Ø = 1/8"
- t° colonne : programmée de 30 à 120° C. 10° C/minute
- t° injecteur : 200° C
- t° interface : 120° C (maintenu grâce à un ruban chauffé par un altermostat)

Spectrophotomètre :

- $\lambda_{\text{Pb}} = 217 \text{ nm. } i = 8 \text{ mA}$
- correction de fond à lampe à Deutérium
- t° four en silice : ~ 1 000° C
- gaz d'apport : Air (Q = 1,2 l/minute)
- largeur de fente : 500 nm

Enregistreur :

- 1 mv pleine échelle

Les limites de détection obtenues en utilisant l'expansion d'échelle sont les suivantes (exprimées en ng Pb) :

Me <sub>4</sub> Pb (ng Pb)	Me <sub>3</sub> Et <sub>1</sub> Pb (ng Pb)	Me <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> Pb (ng Pb)	Me <sub>1</sub> Et <sub>3</sub> Pb (ng Pb)	Et <sub>4</sub> (ng Pb)	Total (ng Pb)
3,9	3,12	3,9	5,2	12	28

Ces limites de détection peuvent d'après Y.K. Chau et P.T.S. Wong (1975), en utilisant H<sub>2</sub> comme gaz d'apport, être abaissées d'un facteur 20. Ainsi, dans de bonnes conditions opératoires (t° du four, expansion d'échelle), 1 ng de plomb peut être détecté avec une précision de l'ordre de 10 à 15 %.

...



TABLEAU 7. Temps de rétention des alkyls plomb sur 4 colonnes différentes

Colonne	inox. L = 2 m. $\varnothing$ = 1/8'	inox. L = 4 m. $\varnothing$ = 1/8'	inox. L = 2 m. $\varnothing$ = 1/8'	inox. L = 5 m. $\varnothing$ = 1/8'
Support	Chromosorb W. 80-100 mesh	Chromosorb Q. 80-100 mesh	Chromosorb WAW 100-120 mesh	Chromosorb WAW. 60-80 mesh
Phase stationnaire	OV <sub>1</sub>	Carbowax 20 M (10 %)	10 % Apiezon L.	10 % PEG 600
Gas vecteur	N <sub>2</sub> - P = 2 bars	N <sub>2</sub> - P = 2 bars	N <sub>2</sub> - P = 2,2 bars	N <sub>2</sub> - 2,4 bars
t° de l'injecteur	200°C	200°C	200°C	
Température du four	Programmation 30 à 120°C 10°C/minute	isotherme : 140°C	isotherme : 130°C	isotherme : 110°C
Détecteur	Absorption atomique	Absorption atomique	Absorption atomique	Absorption atomique
Temps de rétention (min)				
Me <sub>4</sub> Pb	1,3	1,55	0,80	1,4
Me <sub>3</sub> Et <sub>1</sub> Pb	2,4	1,90	1,10	1,7
Me <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> Pb	3,8	2,45	1,80	2,3
Me <sub>1</sub> Et <sub>3</sub> Pb	5,3	3,30	3,20	3,05
Et <sub>4</sub> Pb	6,7	4,55	5,40	4,3

**TABLEAU 8.** Rendement de minéralisation du plomb organique en eau de mer par attaque Br<sub>2</sub> et I<sub>2</sub> (essais effectués sur des volumes d'eau de 25 ml).

mode de minéralisation	P T E			P T M		
	µg Pb théorique	µg Pb récupérés	rendement de minéralisation	µg Pb théorique	µg Pb récupérés	rendement de minéralisation
attaque Br <sub>2</sub> <sup>+</sup> H NO <sub>3</sub>	12,46	12,10	97,1	12,46	12,0	96,3
	24,97	24,50	98	29,97	23,2	93
	37,32	36,4	97,8	37,32	35,2	94,3
	49,87	49,2	98,6	49,87	48,4	97
	62,40	61,5	98,5	62,40	61,4	98,4
attaque par I <sub>2</sub> (10 %) dans méthanol	12,46	12,25	98,3	12,46	11,5	92,3
	24,97	24,00	96,1	24,97	24,0	96,1
	37,32	36,50	97,8	37,32	34,0	91,1
	49,87	49,00	98,2	49,87	46,0	92,2
	62,40	61,00	97,7	62,40	57,0	91,3

### 3. ANALYSE DU PLOMB (II) EN MILIEU EAU BIDISTILLEE ET EAU DE MER

Elle est facilement effectuée directement sur l'échantillon d'eau acidifiée par  $\text{HNO}_3$  et tamponné par de l'acétate de sodium 2 M, par polarographie impulsionnelle à gouttes de mercure tombante de 0,1 à 50 ppm et par polarographie impulsionnelle à redissolution anodique sur électrode stationnaire à goutte de mercure pendante de Kemula ou sur électrode tournante à film de mercure dans le domaine des faibles concentrations (0 à 0,1 ppm) (voir courbes étalonnages : Fig. 18 et 19).

### 4. ANALYSE DU PLOMB TOTAL (MINERAL + ORGANIQUE) D'UN ECHANTILLON D'EAU CONTAMINEE PAR DU PLOMB ORGANIQUE (ALKYLS PLOMB)

Le traitement de l'échantillon au brome et  $\text{HNO}_3$  permet la transformation du plomb organique en plomb minéral qui peut ensuite être dosé soit par absorption atomique, soit par la méthode polarographique décrite précédemment, soit par spectrophotométrie que nous décrivons dans le paragraphe suivant (complexes Pb -dithizone donnent un maximum d'absorption à 540 nm).

Le tableau (8) montre que les taux de minéralisation du plomb organique (PTE ou PTM) sous l'action du brome  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{I}_2$  sont toujours supérieurs à 96 % pour PTE et à 92 % pour PTM. Cette légère différence s'explique sans doute par une faible évaporation du PTM (plus volatil) en début de minéralisation.

### 5. ANALYSE DU PLOMB ORGANIQUE EN MILIEU EAU BIDISTILLEE ET EAU DE MER

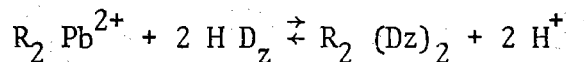
L'échantillon d'eau contenant les composés organiques alkyls plomb (plomb tétra éthyl, plomb tétra méthyl) et les sels

...

de trialkyls plomb sont transformés en dialkyl plomb par traitement au monochlorure d'iode\* (Icl). Nous savons qu'il est possible de former un complexe rouge entre la dithizone et  $Pb^{2+}$ , complexe qui peut être extrait par le chloroforme à pH compris entre 7,5 et 11,5. Cette extraction se fait en présence de cyanure de potassium dont le rôle est de complexer les éléments du groupe du zinc (Zn, Fe, Cd, Cu, Mn, Ni, Co...) et de citrate de sodium qui a pour but d'empêcher la précipitation des hydroxydes du groupe de l'ammoniaque, Fe, Al, Cr en particulier. Les dithizonates de plomb présentent un maximum d'absorption à 540 m $\mu$ .

De la même manière, les dialkyls plomb formés par traitement au Icl donnent des complexes avec la dithizone qui présentent des maxima d'absorption entre 400 et 600 m $\mu$ . Il est donc possible d'analyser le plomb organique, sous forme de complexes dithizonates de dialkyl plomb en milieu tampon par une solution citrate-cyanure à pH = 10, après avoir masqué  $Pb^{++}$  par EDTA.

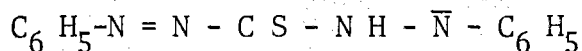
Réactions :  $R_4 Pb \rightarrow R_3 Pb^+ \rightarrow R_2 Pb^{2+}$



dans l'eau      dans le solvant      dans le solvant      dans l'eau

H Dz (dithizone) :  $C_6 H_5 - N = N - C S - N H - H N - C_6 H_5$

Dz (forme ayant perdu un proton) :



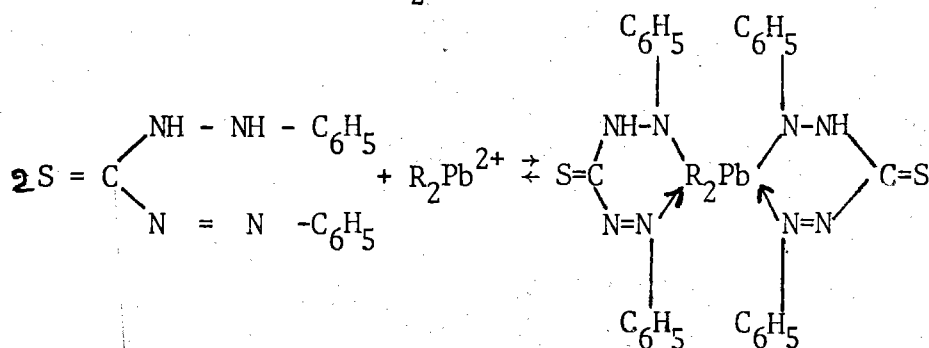
...

---

\* Le monochlorure d'iode est fabriqué par réaction d'iodure de sodium et d'iodate de potassium en milieu Hcl très concentré :

$$KIO_3 + 2 KI + 6 Hcl \rightarrow 3 Icl + 3 Kcl + 3 H_2O$$

Avec le dialkyl plomb  $R_2Pb^{2+}$ , on a :



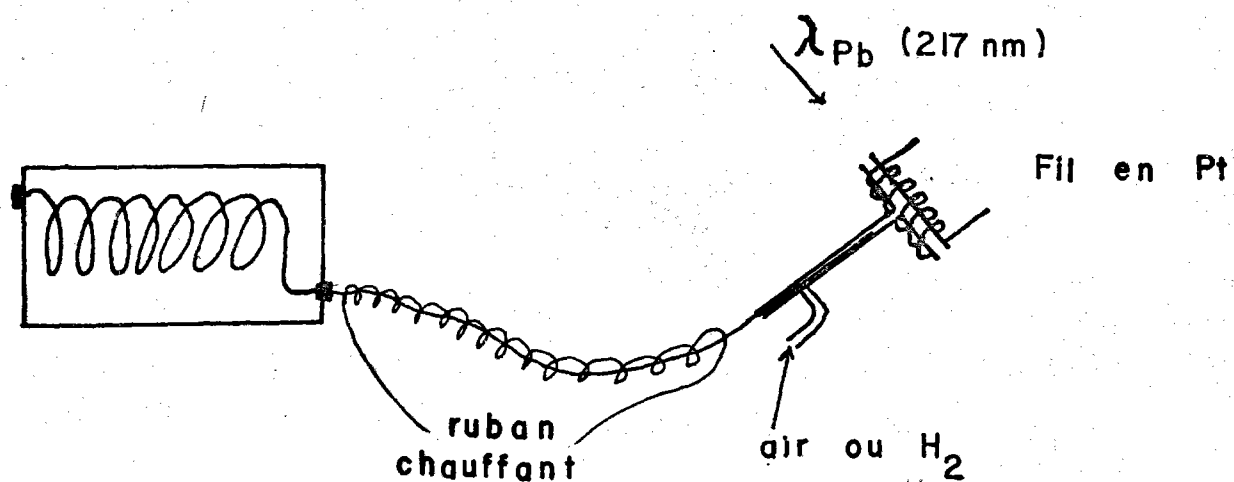
complexe rouge-orange

- . Maximum d'absorption du diéthyl plomb dithizonate : 490 m $\mu$
  - . Maximum d'absorption du diméthyl plomb dithizonate : 484 m $\mu$
  - . Maximum d'absorption du plomb dithizonate : 540 m $\mu$
- (voir figures (21) à (24)).

La figure (20) met en évidence l'influence de la concentration en dithizone utilisée dans l'analyse du PTE dans l'eau de mer. Les courbes d'étalonnage sont construites pour l'analyse de Pb, diéthyl plomb et diméthyl plomb dans l'eau de mer de 0 à 50  $\mu\text{g}$  (exprimé en Pb). (figures (22) à (24) ). Les pentes des droites sont légèrement différentes suivant les complexes formés. Les solutions de dithizonates de dialkyl plomb dans le chloroforme sont de couleur rouge orange. Notons que les dithizonates de diéthyl plomb obtenus sont légèrement plus rouges que les dithizonates de diméthyl plomb.

ANALYSE DES ALKYL PLOMB DANS L'EAU DE MER : PLOMB TOTAL - ESPECES ORGANIQUES - ESPECES IONISEES

Plomb total	Traitement de l'échantillon au Brome et acide nitrique pour transformer le plomb organique en plomb minéral	<ul style="list-style-type: none"> <li>- méthode colorimétrique à la dithizone</li> <li>- technique du four sans flamme</li> <li>- méthode polarographique</li> </ul>
Plomb organique total	Traitement de l'échantillon au monochlorure d'iode (1 M ICl dans 5 M HCl pour donner une solution finale à 0,1 M ICl et 0,5 M HCl). Dans cette solution $R_4Pb$ et $R_3Pb$ + sont transformés à l'état de dialkyl plomb qui peuvent être minéralisés à l'état de Pb minéral par $HNO_3 - H_2O_2$ .	- méthode polarographique (1 $\mu g/l$ à 50 $mg/l$ )
<u>Formes organiques du plomb</u> : $Et_4Pb$ $Et_3Me_1Pb$ $Et_2Me_2Pb$ $Et_1Me_3Pb$ $Me_4Pb$	Une bonne séparation de $Et_4Pb$ et $Me_4Pb$ de leurs produits de dégradation dans l'eau de mer peut être réalisée par extraction à l'n-Hexane suivie du lavage à l'eau de l'extrait Hexane.	<ul style="list-style-type: none"> <li>- analyse par chromatographie en phase gazeuse. Détecteur à capture d'électrons</li> <li>- analyse par couplage chromatographie-absorption atomique sans flamme</li> <li>- analyse par couplage chromato-spectro de masse</li> </ul>
<u>Formes ionisées</u> : $R_3Pb^+$	Après enlèvement de $Et_4Pb$ de l'échantillon, celui-ci est extrait au toluène. Les trialkyl plomb sont quantitativement transférés dans la phase toluène. Les dialkyl plomb et le plomb minéral restent en solution aqueuse.	
$R_2Pb^{2+}$	La dithizone forme des complexes avec les trialkyls et dialkyls plomb et pb minéral avec des maxima d'adsorption à 435 nm, 485 nm, 520 nm. Pb minéral peut être masqué par EDTA.	Méthode spectrophotométrique



Séparation sur colonne chromatographique	Interface à $120^\circ\text{C}$	Four en silice à $1000^\circ\text{C}$ Détection par Absorption atomique
--	------------------------------------	--

FIG. 7. Couplage GC/AA

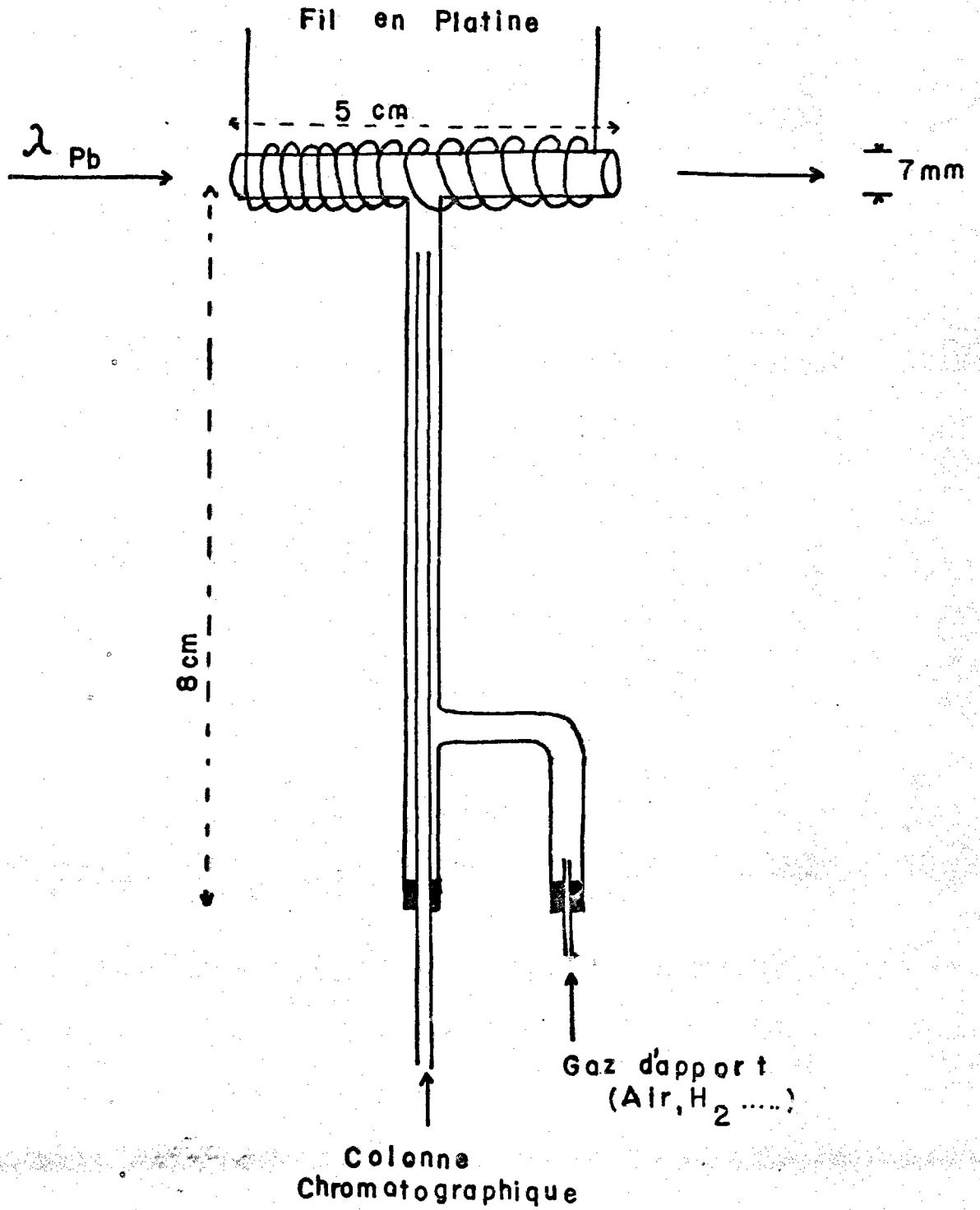


FIG. 8 . Schéma: Four en Silice



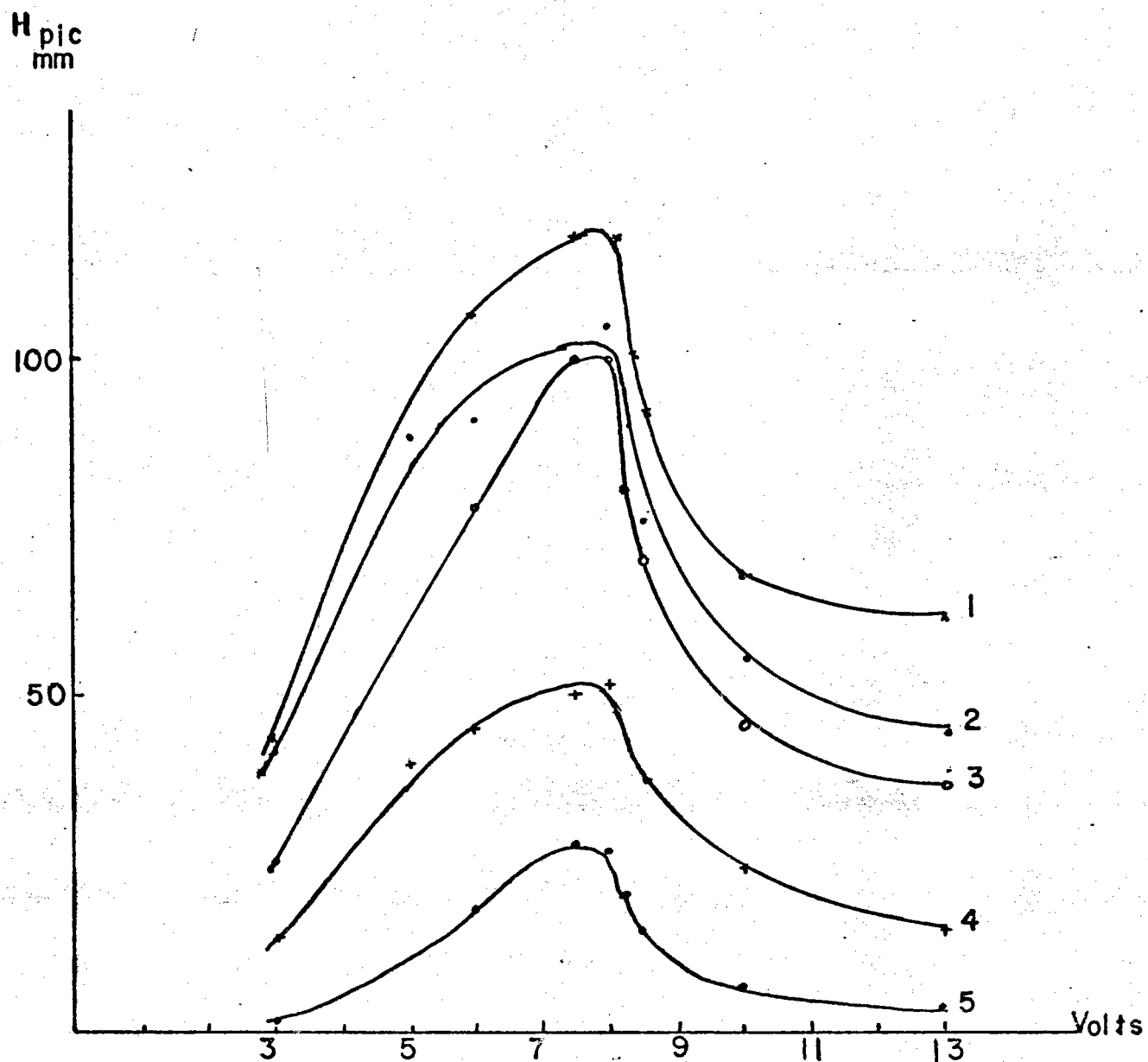


Fig. 9 : Couplage chromatographie-absorption atomique. Influence de la  $t^\circ$  du four en silice sur l'atomisation (8 volts correspondant à  $700^\circ\text{C}$ ). Injection de 1  $\mu\text{g}$  CR-50 à 624 mg Pb/l

1.  $\text{Me}_2 \text{Et}_2 \text{Pb}$  (234 ng Pb)
2.  $\text{Me}_3 \text{Et}_1 \text{Pb}$  (156 ng Pb)
3.  $\text{Me}_1 \text{Et}_3 \text{Pb}$  (156 ng Pb)
4.  $\text{Me}_4 \text{Pb}$  (39 ng Pb)
5.  $\text{Et}_4 \text{Pb}$  (39 ng Pb)

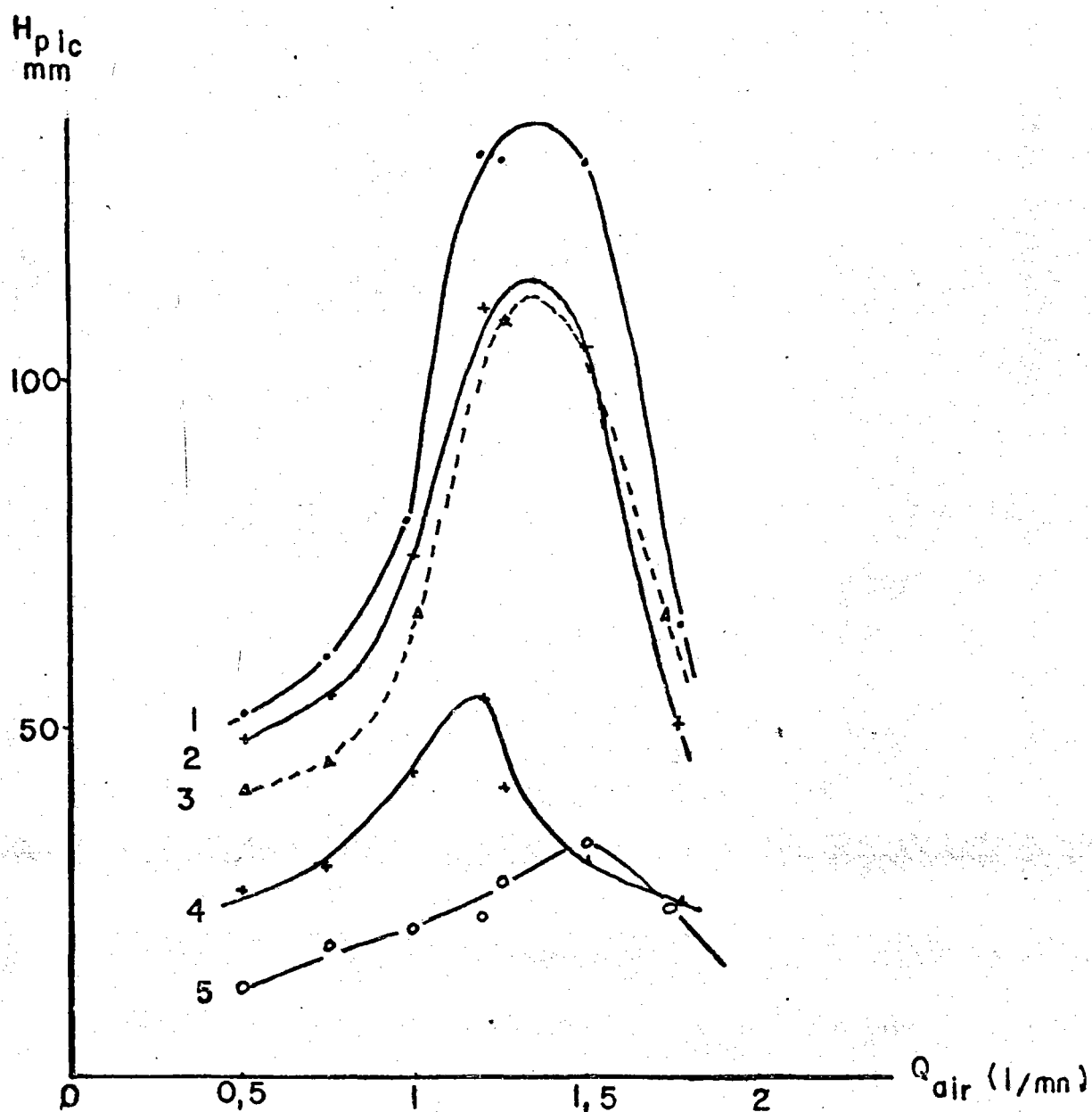
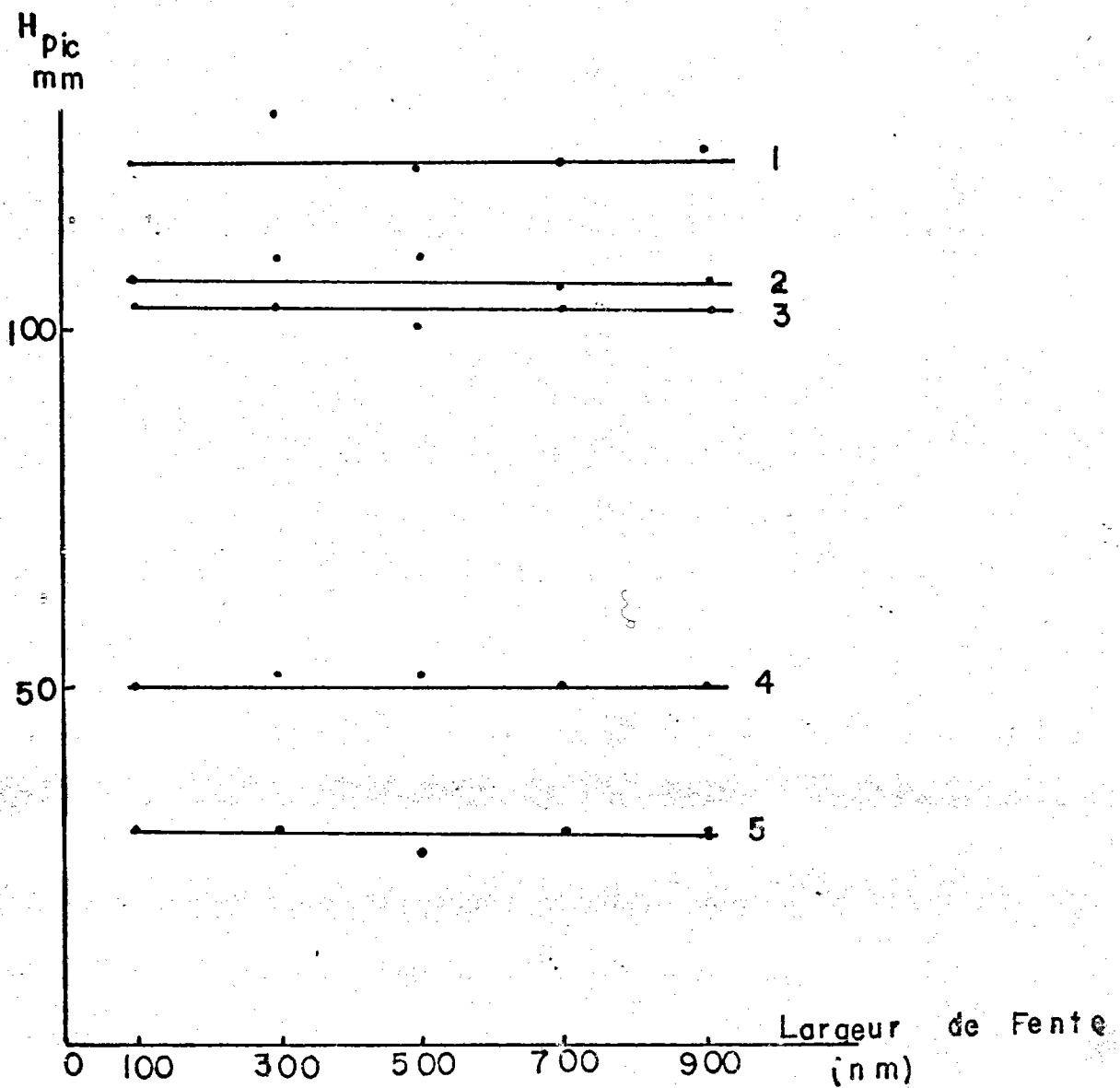


Fig. 10.: Couplage chromatographie-absorption atomique. Influence du débit d'air (gaz d'apport) sur l'atomisation. Injection de 1  $\mu$ l de CR 50 à 624 mg Pb/l.

- |    |                                    |             |
|----|------------------------------------|-------------|
| 1. | Me <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> Pb | (234 ng Pb) |
| 2. | Me <sub>3</sub> Et <sub>1</sub> Pb | (156 ng Pb) |
| 3. | Me <sub>1</sub> Et <sub>3</sub> Pb | (156 ng Pb) |
| 4. | Me <sub>4</sub> Pb                 | (39 ng Pb)  |
| 5. | Et <sub>4</sub> Pb                 | (39 ng Pb)  |



**Fig. 11** : Couplage chromatographie-absorption atomique. Influence de la largeur de fente du spectrophotomètre sur la hauteur de pic. Injection de 1  $\mu$ l CR 50 à 624 mg Pb/l.

1. Me<sub>2</sub> Et<sub>2</sub> Pb (234 ng Pb)
2. Me<sub>3</sub> Et<sub>1</sub> Pb (156 ng Pb)
3. Me<sub>1</sub> Et<sub>3</sub> Pb (156 ng Pb)
4. Me<sub>4</sub> Pb (39 ng Pb)
5. Et<sub>4</sub> Pb (39 ng Pb)

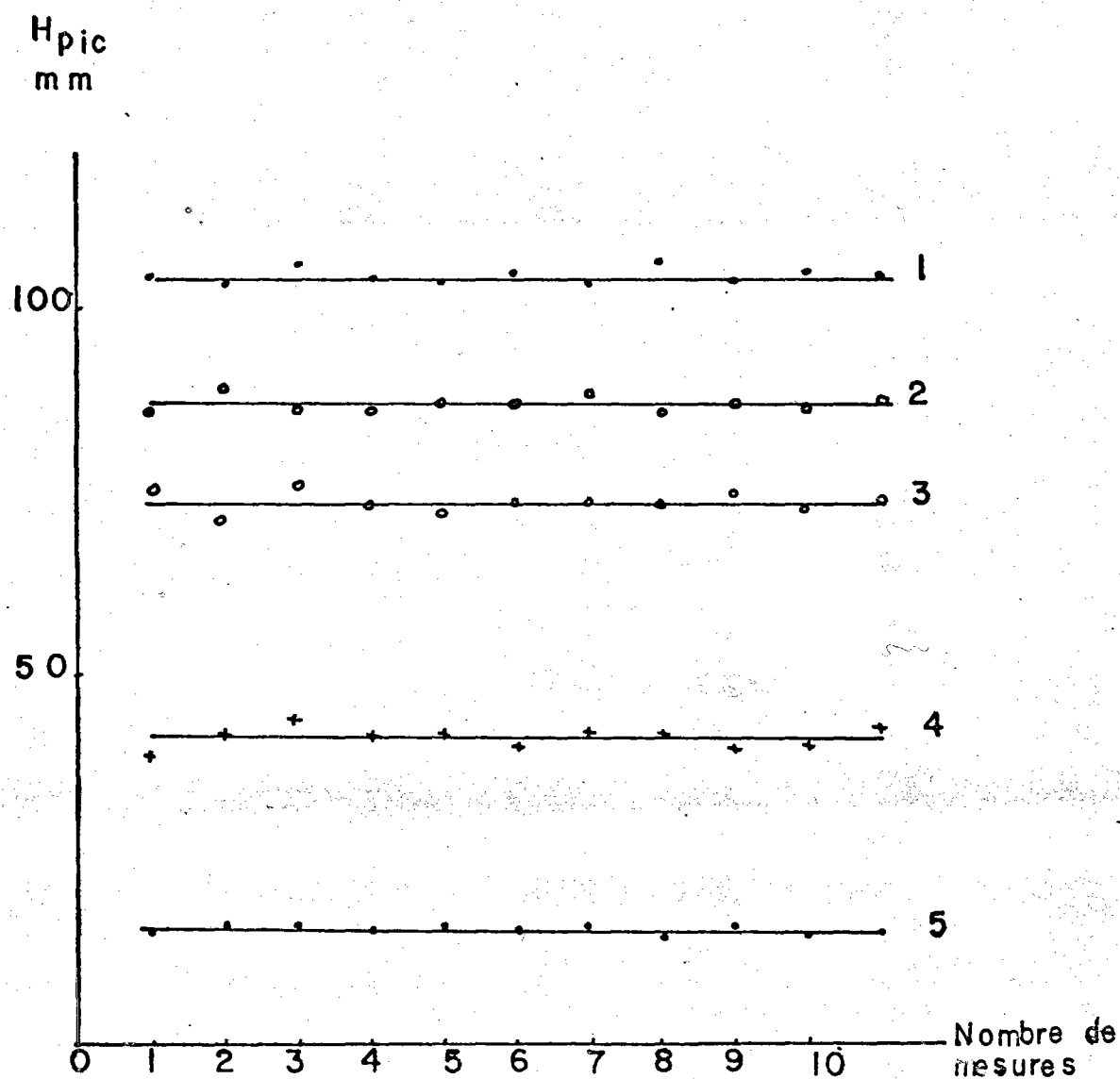
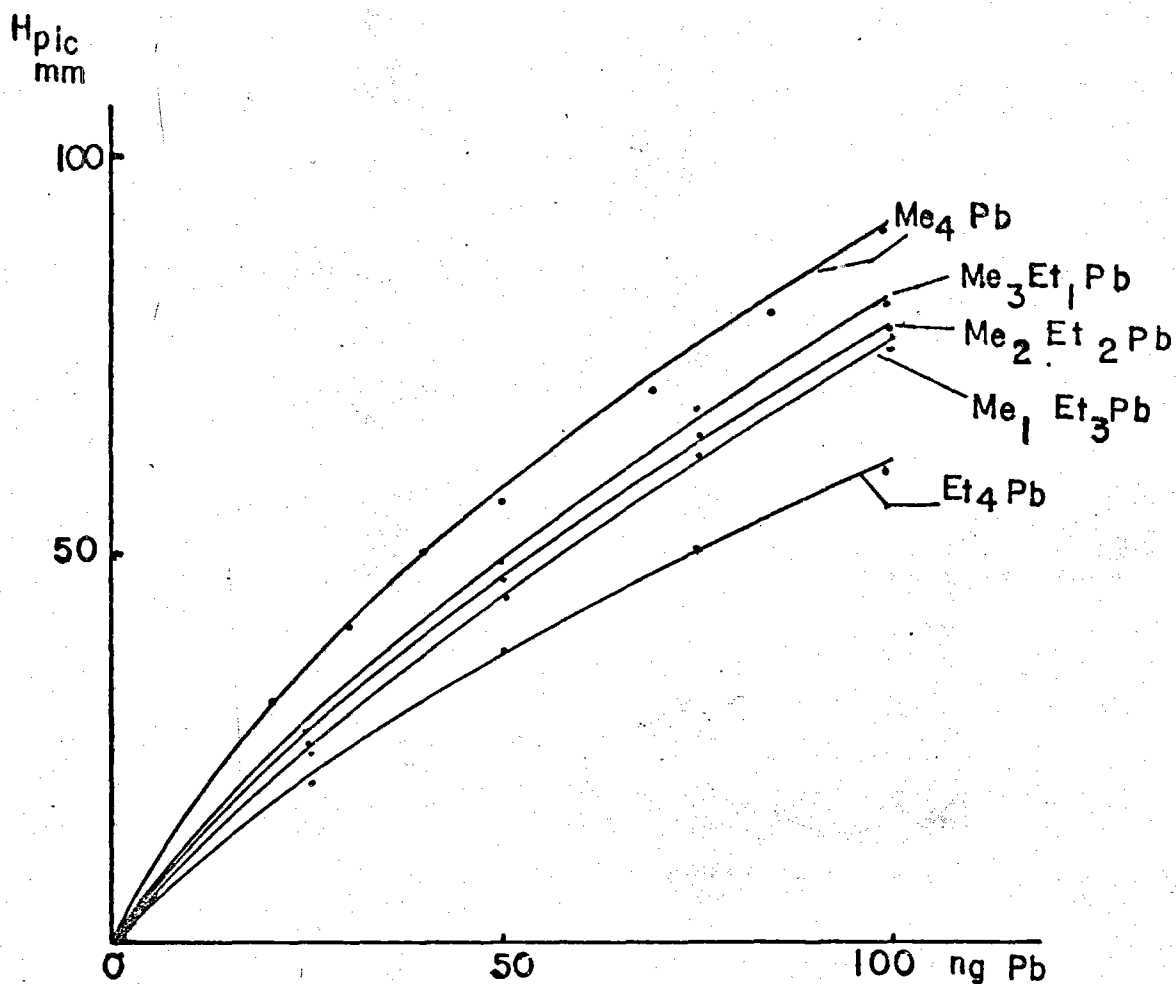


Fig. 12 : Couplage chromatographie-absorption atomique. Reproductibilité des résultats effectuée pour une injection de 1  $\mu$ l de CR 50 à 624 mg Pb/l.

1. Me<sub>2</sub> Et<sub>2</sub> Pb (234 ng Pb)
2. Me<sub>3</sub> Et<sub>1</sub> Pb (156 ng Pb)
3. Me<sub>1</sub> Et<sub>3</sub> Pb (156 ng Pb)
4. Me<sub>4</sub> Pb (39 ng Pb)
5. Et<sub>4</sub> Pb (39 ng Pb)



**Fig. 13 :** Couplage chromatographie-absorption atomique. Courbes d'étalonnage (0 à 100 ng Pb) pour les divers alkyls plomb : Me<sub>4</sub> Pb, Me<sub>3</sub> Et<sub>1</sub> Pb, Me<sub>1</sub> Et<sub>3</sub> Pb et Et<sub>4</sub> Pb.

Chromatographe : colonne CV<sub>1</sub> (inox) 2 m. P<sub>N<sub>2</sub></sub> = 2 bars

t° injecteur : 200° C

t° colonne : 30 à 120° C. 10° C/mn

t° interface : 120° C

Q<sub>air</sub> : 1,2 l/minute

Spectrophotomètre : λ<sub>Pb</sub> = 217 nm. i<sub>1</sub> = 8 mA

largeur de fente : 500 nm

t° du four en silice : ~ 700° C (8 volts)

Enregistreur : 1 mv pleine échelle

(1 pic de hauteur 100 mm correspond à 1 D.O de l'ordre de 0,050)

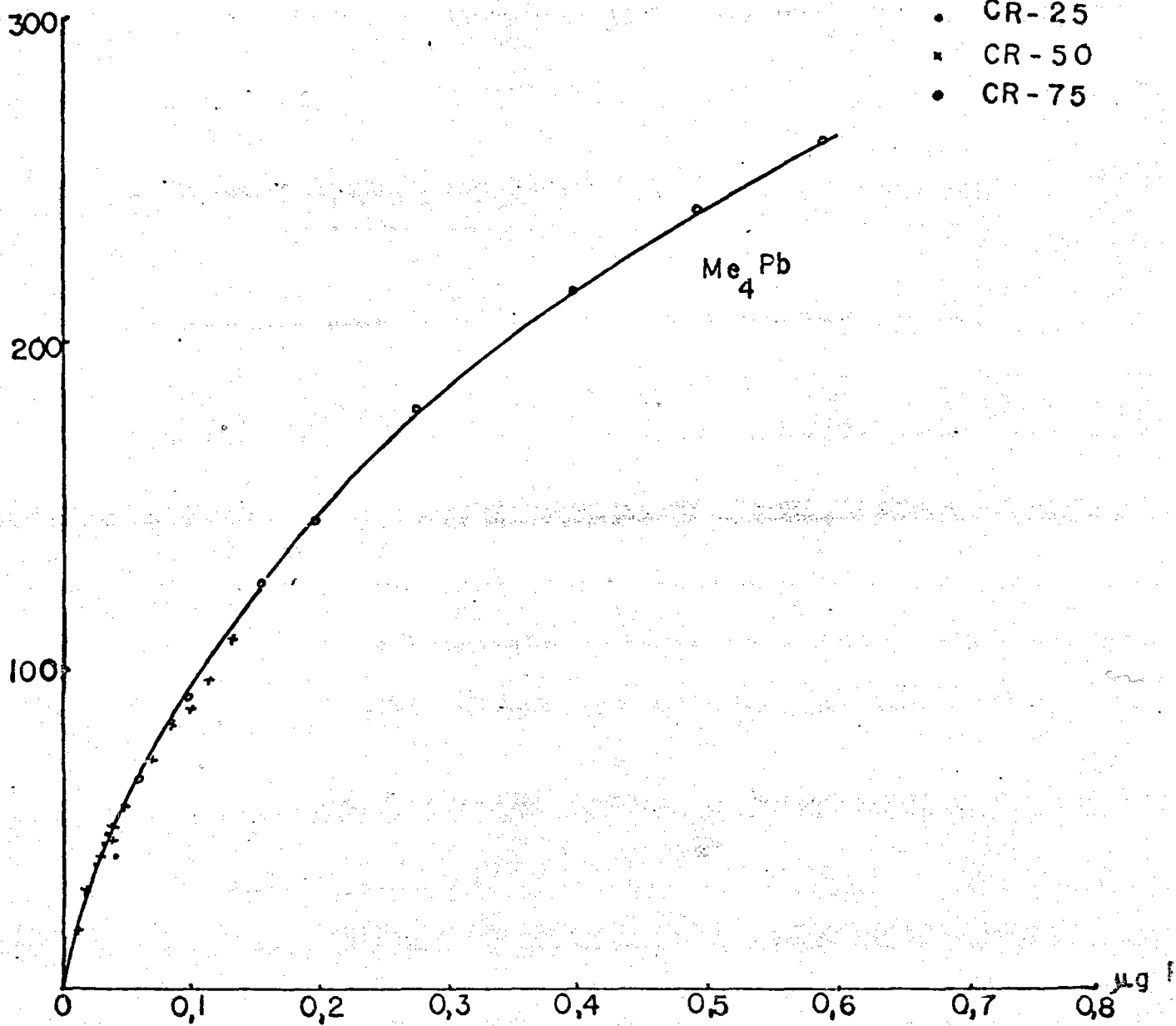


Fig. 13 : Couplage chromatographie-absorption atomique (four en silice).  
Etalonnage de  $\text{Me}_4\text{Pb}$ .

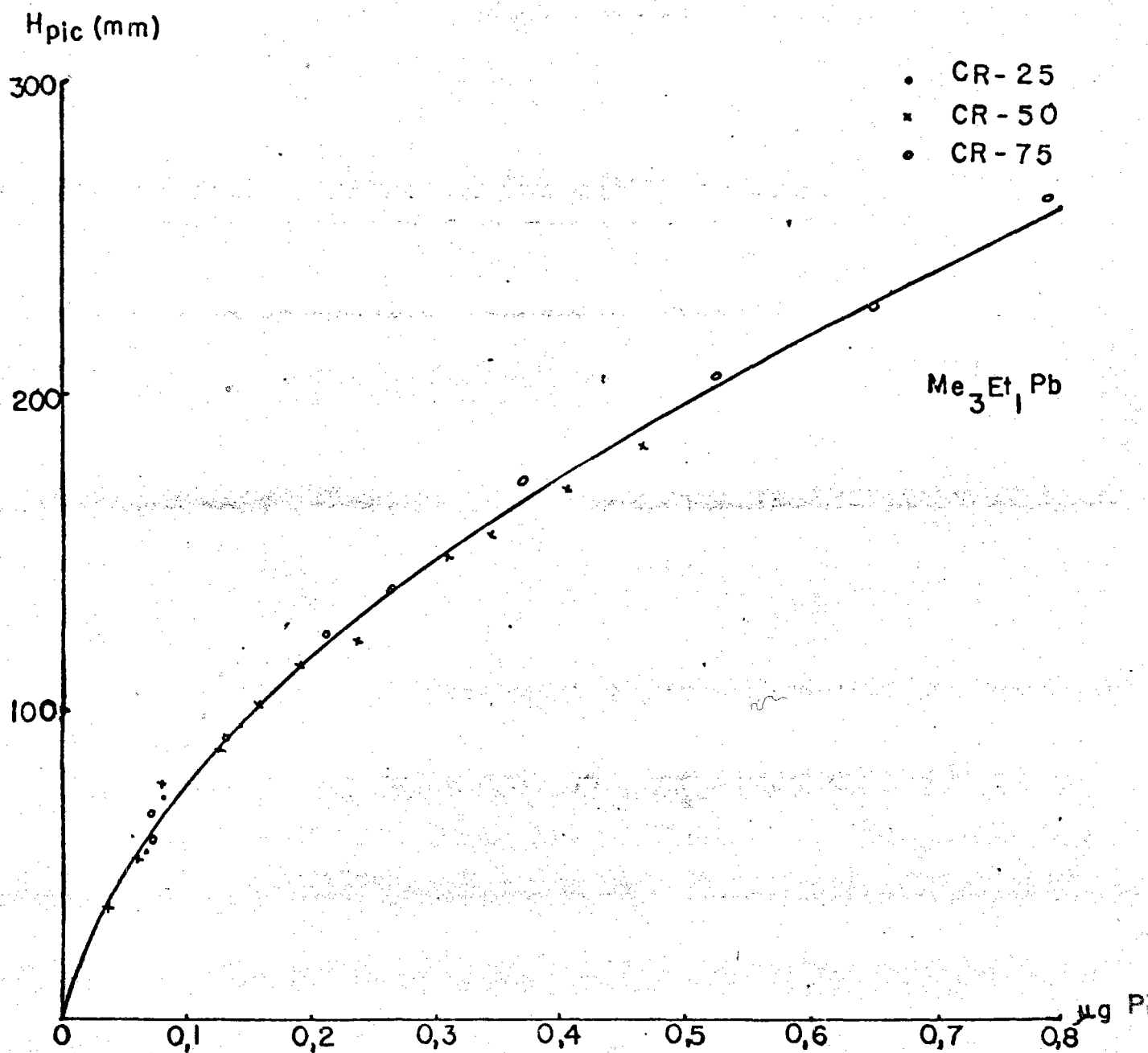


Fig. 14 : Couplage chromatographie-absorption atomique (four en silice)  
Etalonnage de  $Me_3Et_1Pb$ .

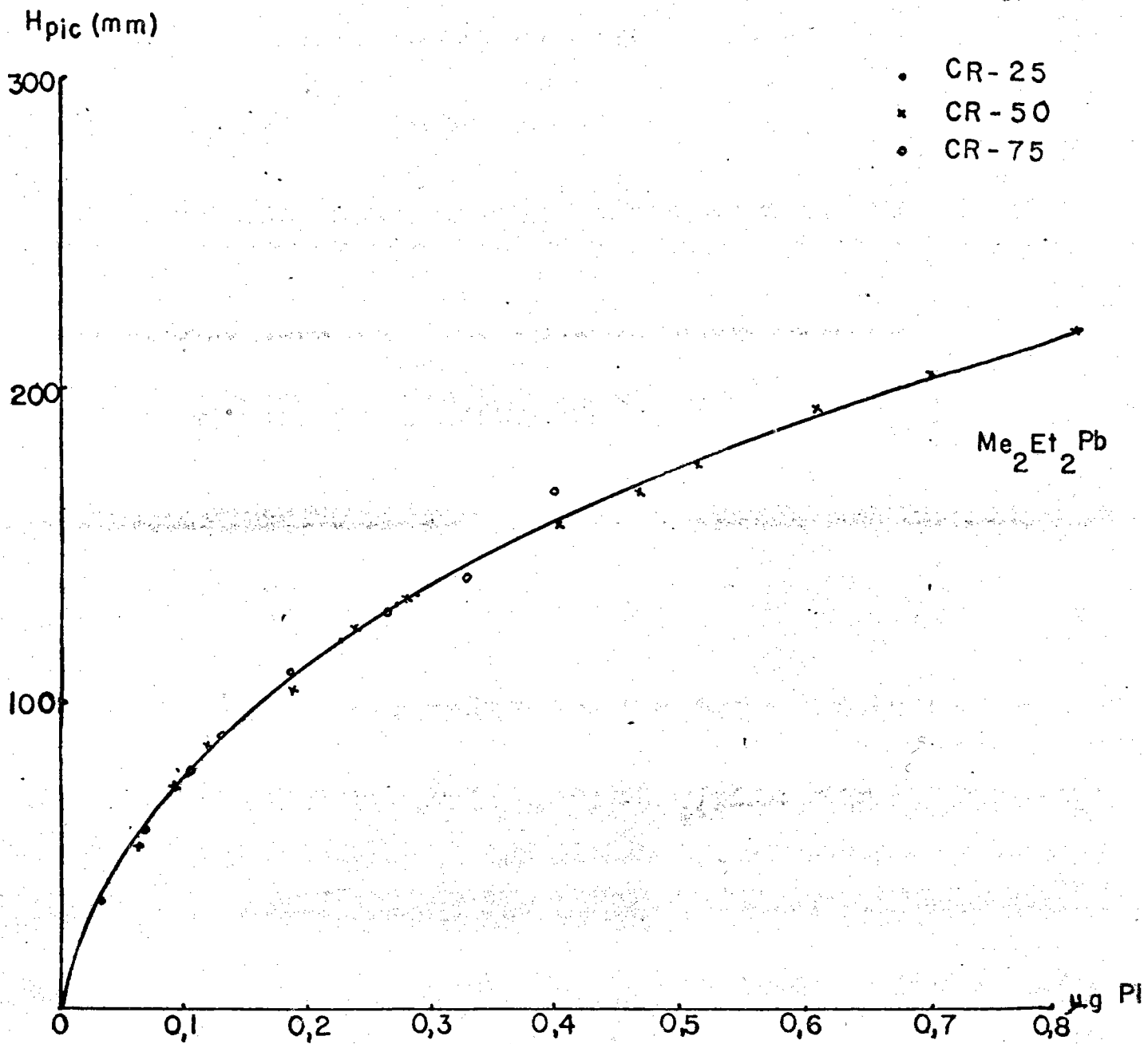


Fig. 15 : Couplage chromatographie-absorption atomique (four en silice)  
Etalonnage de  $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{Pb}$ .



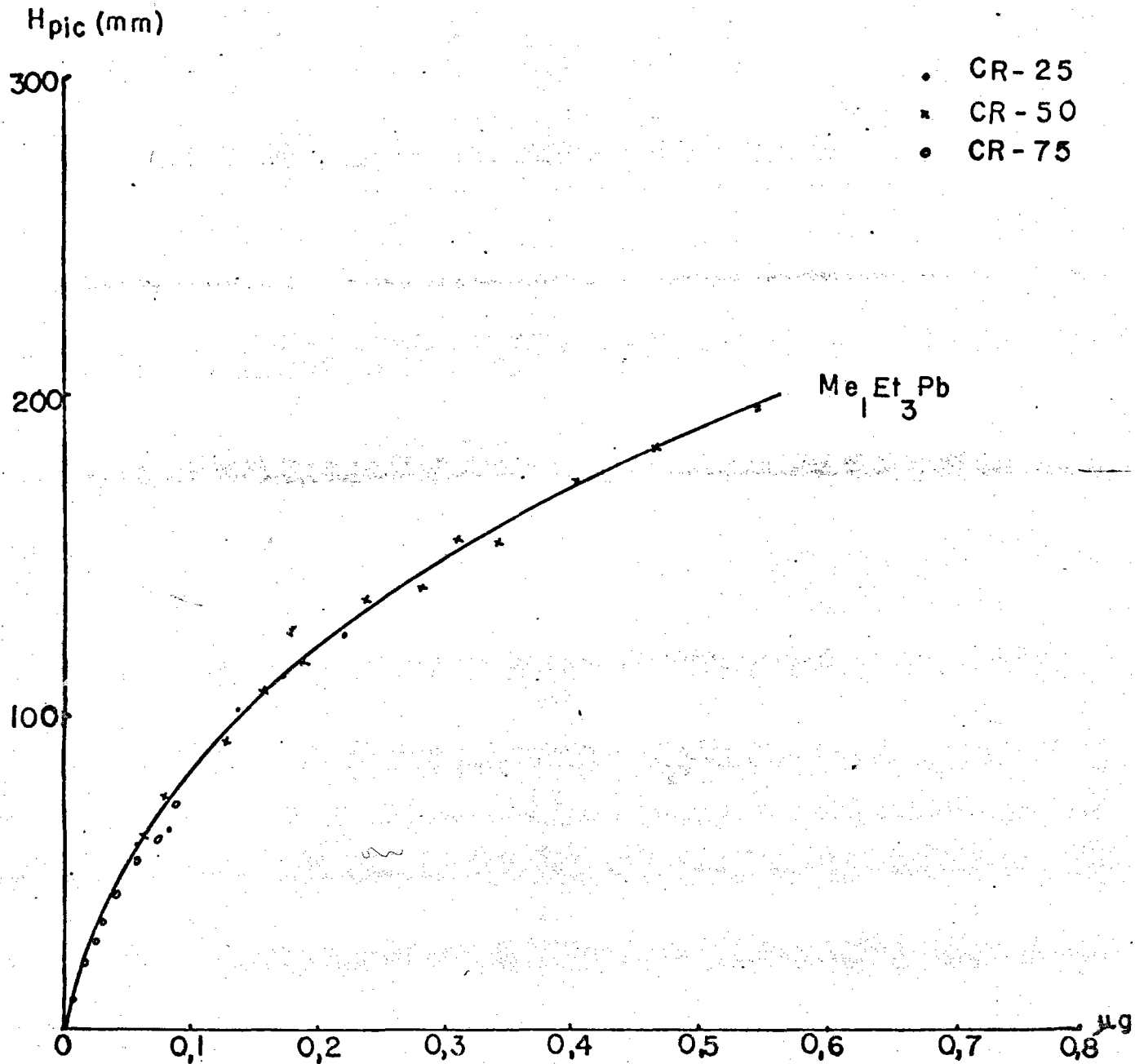


Fig. 16 : Couplage chromatographie-absorption atomique (four en silice)

Etalonnage de Me<sub>1</sub> Et<sub>3</sub> Pb

Chromatographie : Colonne OV<sub>1</sub> sur chromosorb W - 80-100

t° programmée de 30 à 120° C. 10° C/minute

t° injecteur : 200°C

t° interface : 120° C

Absorption atomique : t° four ≈ 700° C (8 volts)

Pb = 217 nm. i = 8 mA

largeur de fente : 500 nm

P<sub>air</sub> = 1,2 l/min.

Enregistreur : 1 mv pleine échelle

(1 pic de 100 mm correspond à 1 D.O. de l'ordre de 0,050).

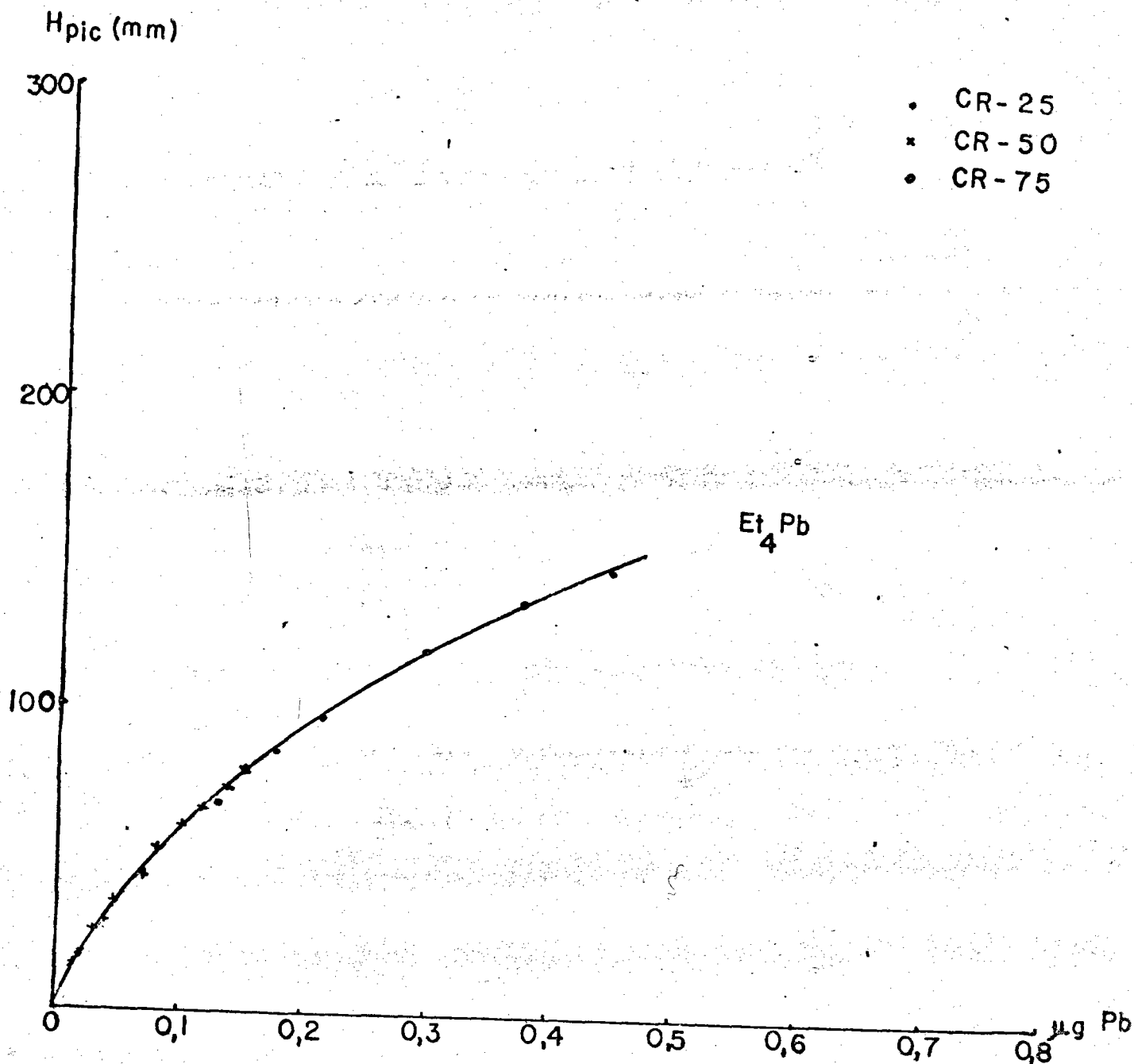


Fig. 17 : Couplage chromatographie-absorption atomique (four en silice)

Etalonnage de  $\text{Et}_4\text{Pb}$ .

Chromatographie : Colonne  $\text{OV}_1$  sur chromosorb W - 80-100

température programmée de  $30$  à  $120^\circ\text{C}$  -  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

$t^\circ$  inj. =  $200^\circ\text{C}$

$t^\circ$  interface =  $120^\circ\text{C}$

Absorption atomique :  $t^\circ$  four =  $700^\circ\text{C}$  (8 volts)

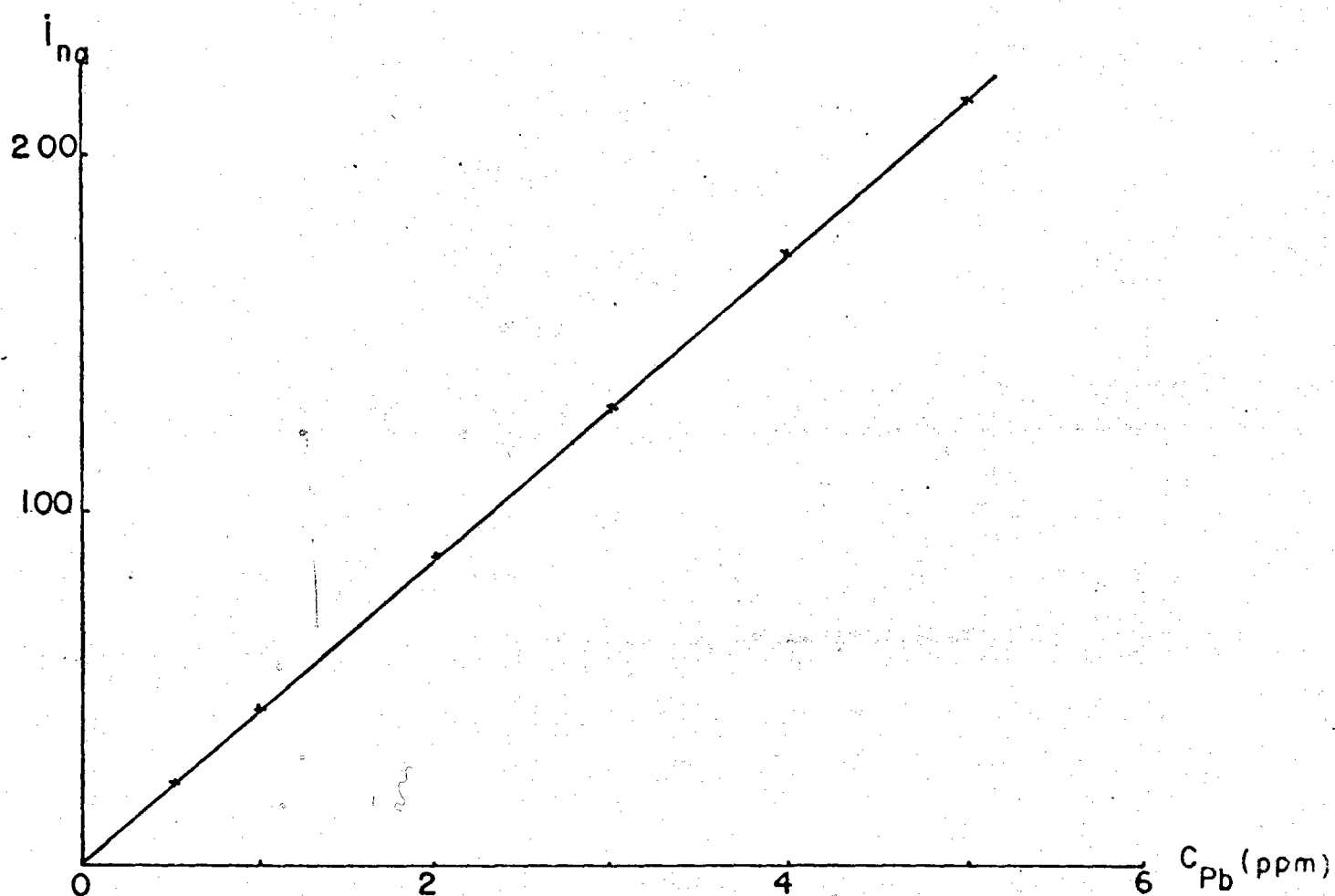
$\lambda_{\text{Pb}} = 217\text{ nm}$ .  $i = 8\text{ mA}$

largeur de fente =  $500\text{ nm}$

$Q_{\text{air}} = 1,2\text{ l}/\text{min}$ .

Enregistreur :  $1\text{ mv}$  pleine échelle

(1 pic de  $100\text{ mm}$  correspond à une D.O. d'environ  $0,050$ )



**Fig. 18** : Etalonnage de  $Pb^{++}$  (0-5 ppm) réalisé sur un échantillon de 20 ml d'eau de mer ramené à sec et repris par 20 ml d'HCl N, par polarographie impulsionnelle à gouttes de Hg tombantes :

$h_{réservoir} = 58$  cm

$t_{chute\ des\ gouttes} = 2$  sec

Amplitude des impulsions : 20 mv

Vitesse de balayage : 4 mv/s

Potentiel de pic :  $E_p = -0,46$  Volt

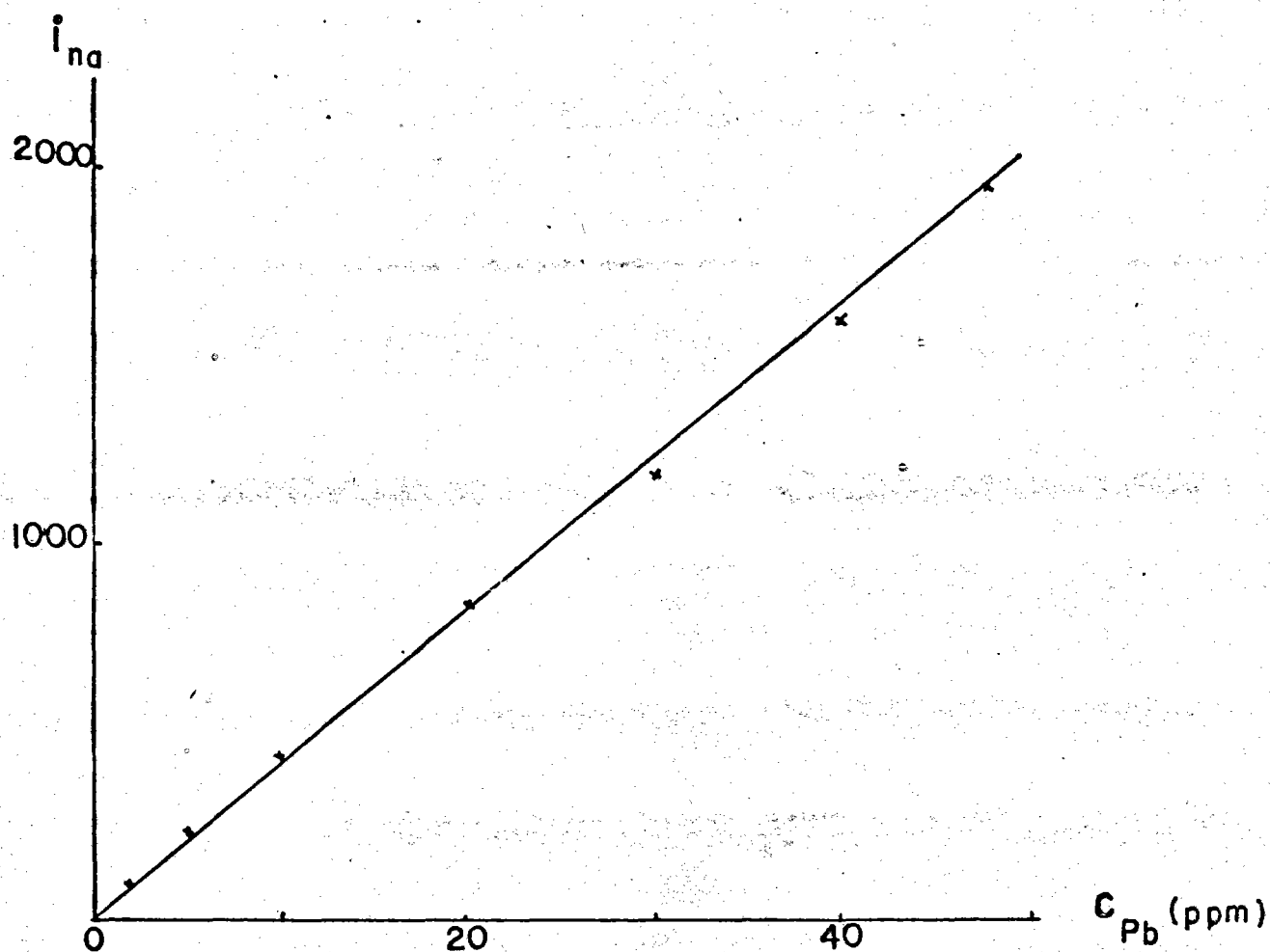


Fig. 19 : Etalonnage de  $Pb^{++}$  (0-50 ppm) réalisé sur un échantillon de 20 ml d'eau de mer ramené à sec et repris par 20 ml d'HCl N par polarographie impulsionnelle à gouttes de Hg tombantes :

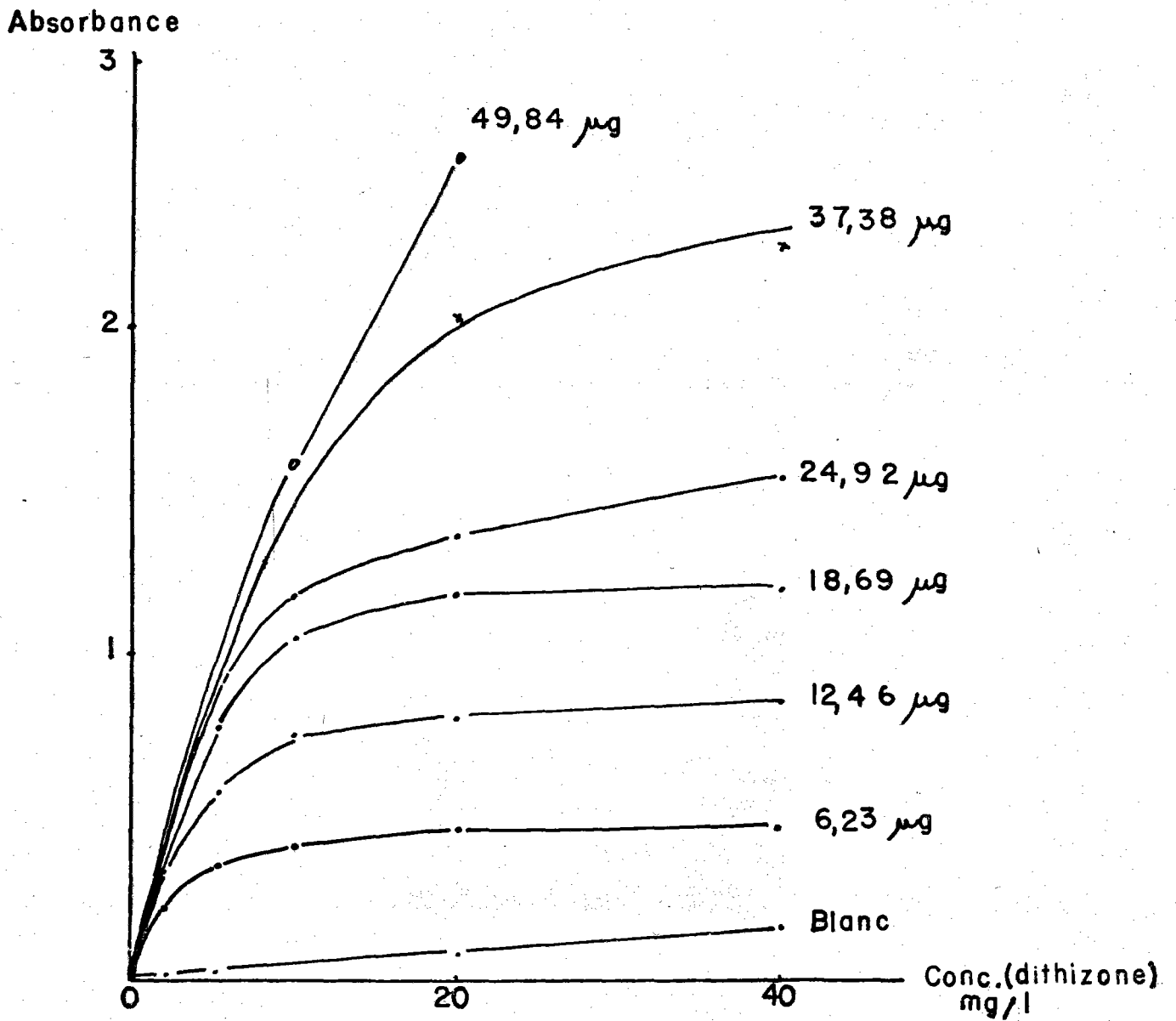
$h_{réservoir}$  : 58 cm

$t_{chute}$  des gouttes : 2 sec.

Amplitude des impulsions : 20 mv

Vitesse de balayage : 4 mv/s

Potentiel de pic :  $E_p = -0,46$  Volt



— Influence de la dithizone sur l'absorbance pour diverses masses de PTE (exprimees en Pb) en eau de mer —

Fig. 20

Absorbance

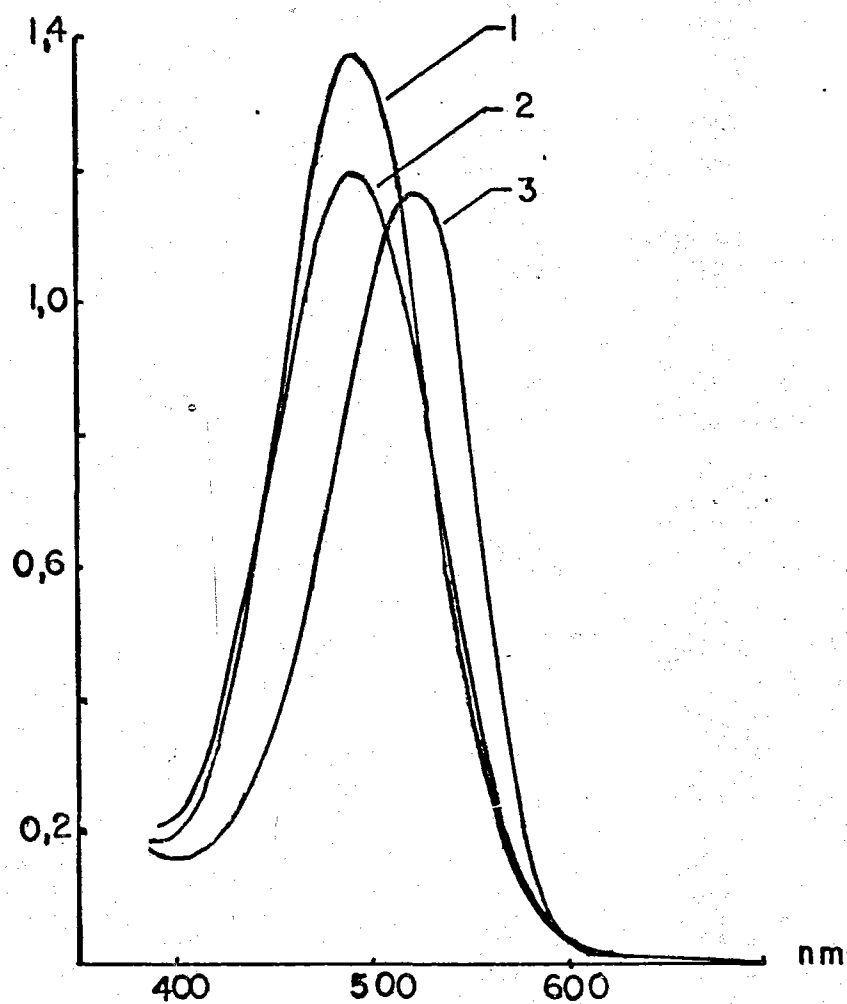


Fig. 21 : Analyse des complexes colorés de diéthyl Plomb, diméthyl Plomb et Plomb (II) formés avec la dithizone par spectrophotométrie (en eau de mer).

1. diéthyl Plomb-dithizonate (24,92  $\mu\text{g}$  Pb) - 490 nm
2. diméthyl Plomb-dithizonate (24,92  $\mu\text{g}$  Pb) - 484 nm
3. plomb-dithizonate (20  $\mu\text{g}$  Pb) - 540 nm

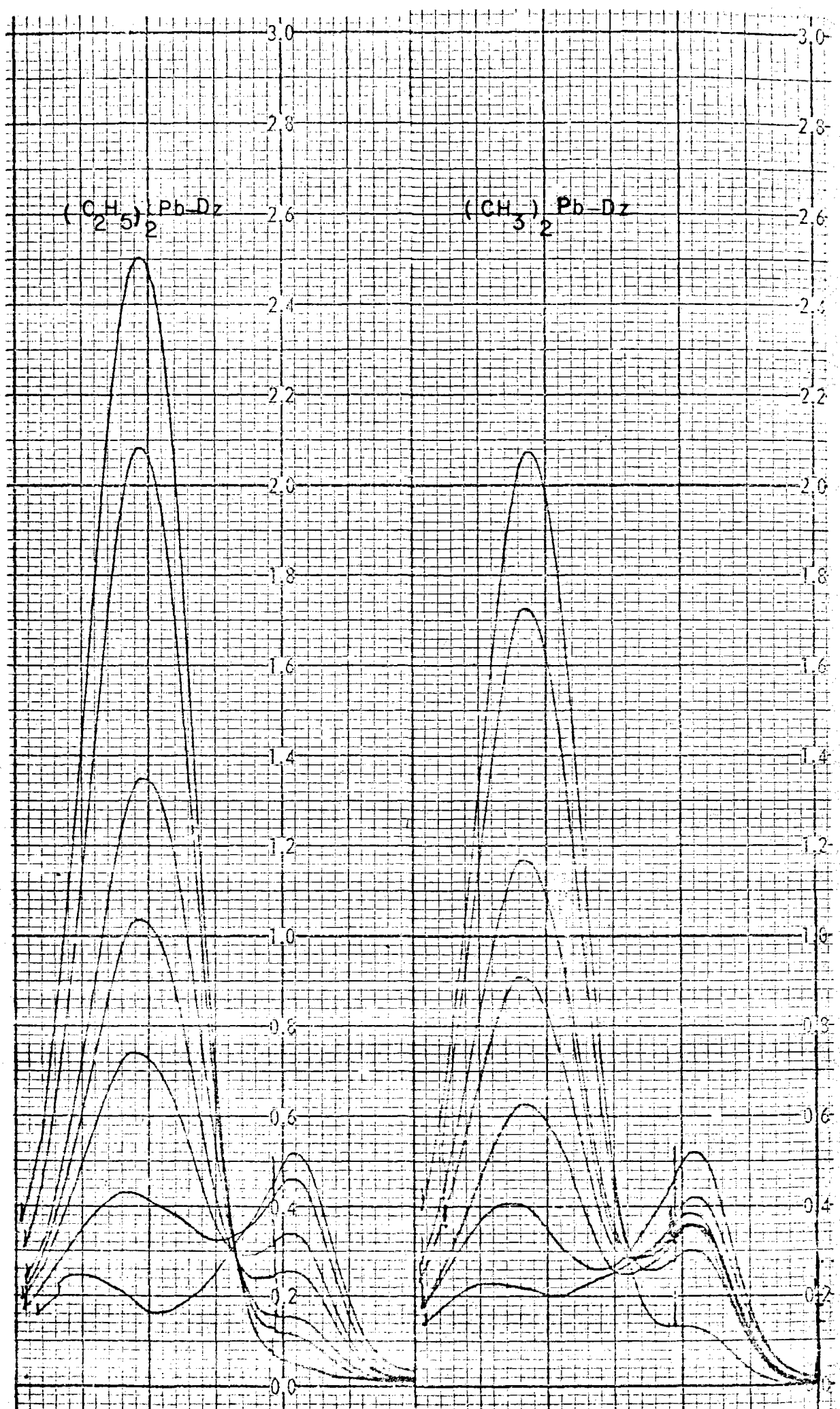
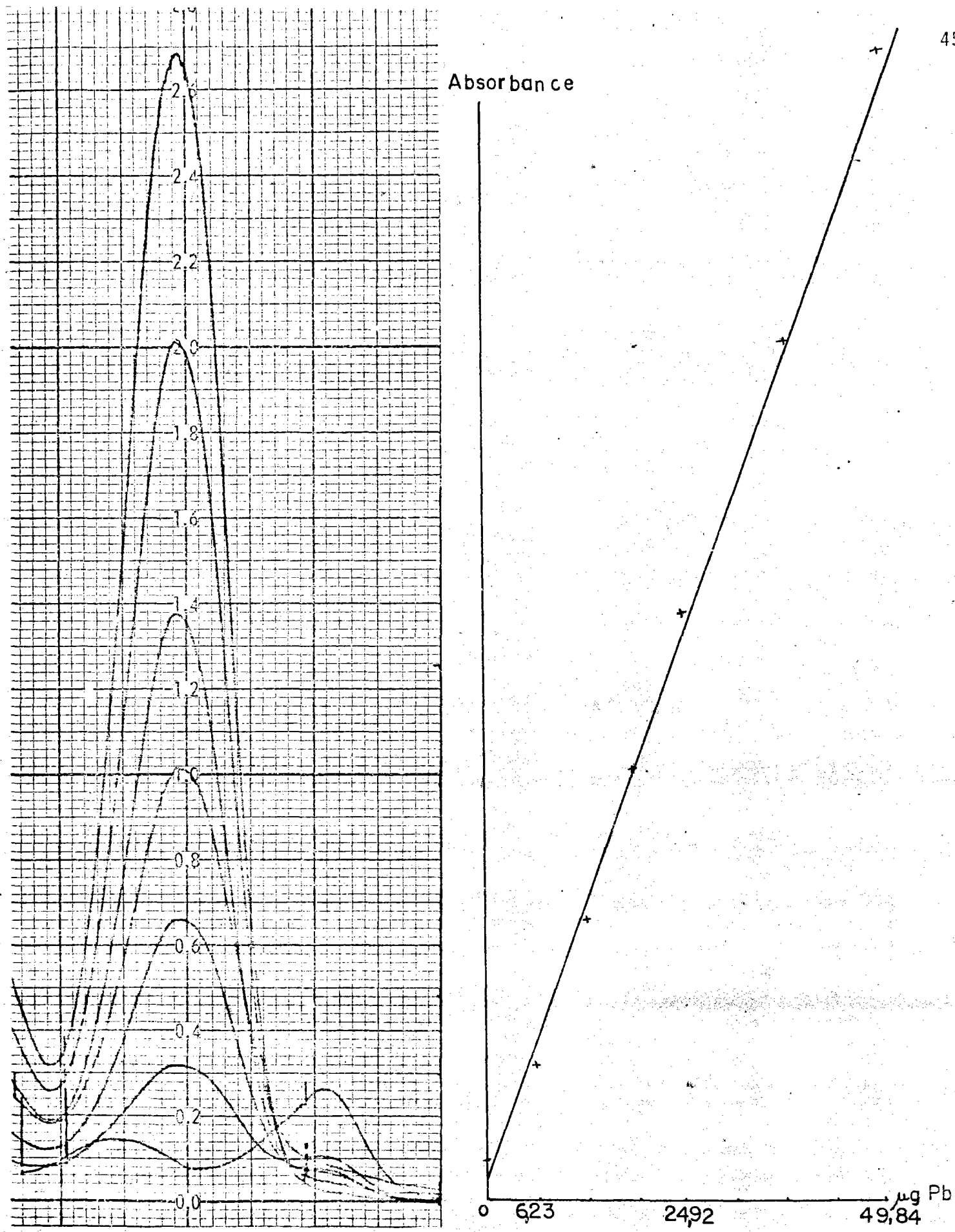


Fig. 22 : Analyse du PTE et PTM dans l'eau de mer par spectrocolumétrie par la méthode au monochlorure d'iode et formation de complexes à la dithizone.



**Fig. 23** : Analyse du Plomb tétraéthyl dans l'eau de mer par spectrophotométrie (formation du complexe dithizonate de diéthyl Plomb après transformation du PTE en diéthyl Plomb à l'aide du monochlorure d'iode (I<sub>2</sub>)). Maxima d'absorption : 490 nm



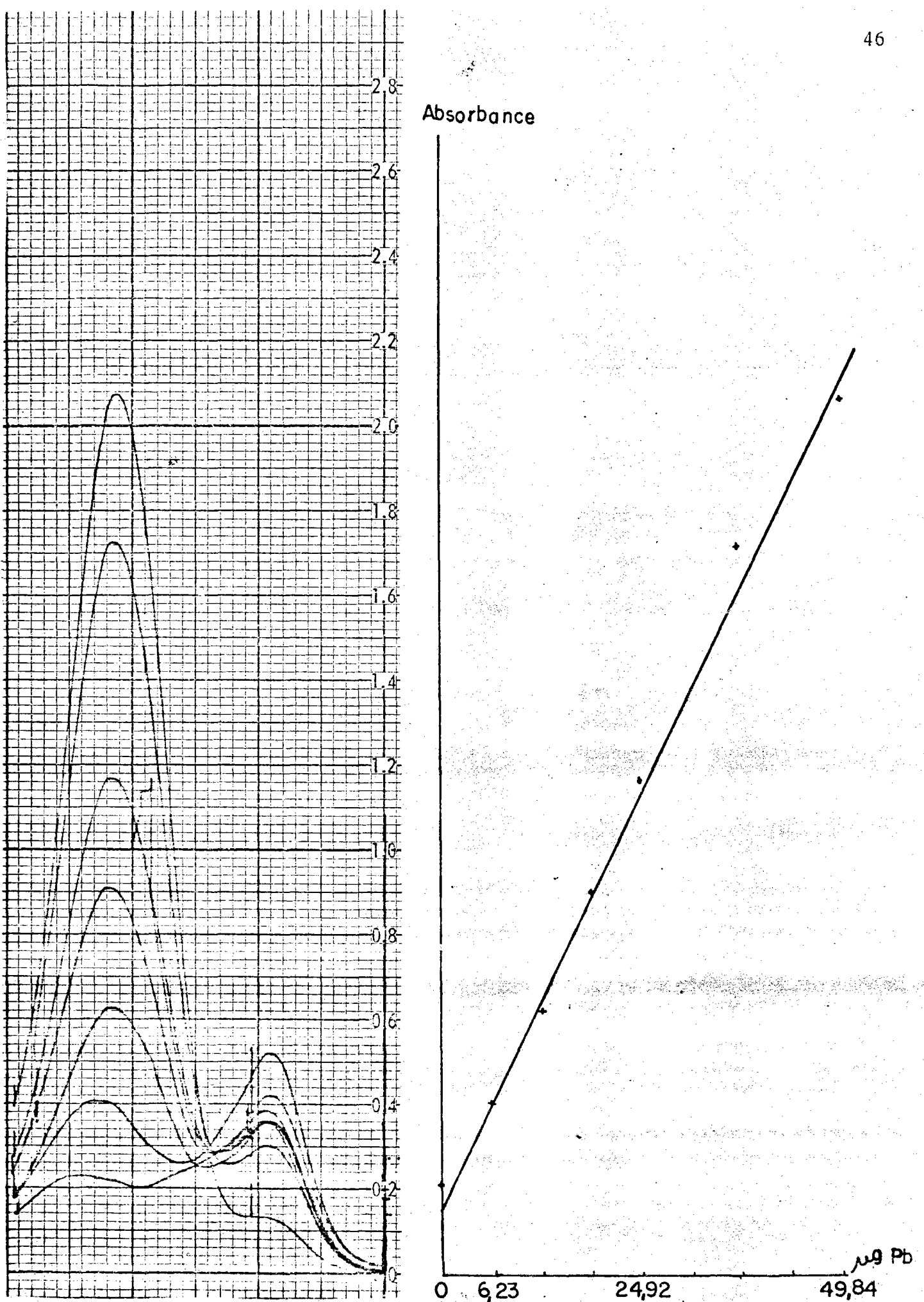


Fig. 24 : Analyse du Plomb tétra méthyl dans l'eau de mer par spectrophotométrie (formation du complexe dithizonate de diméthyl Plomb après transformation du PTM en diméthyl Plomb à l'aide du monochlorure d'iode (Icl). Maximum d'absorption : 484 nm.

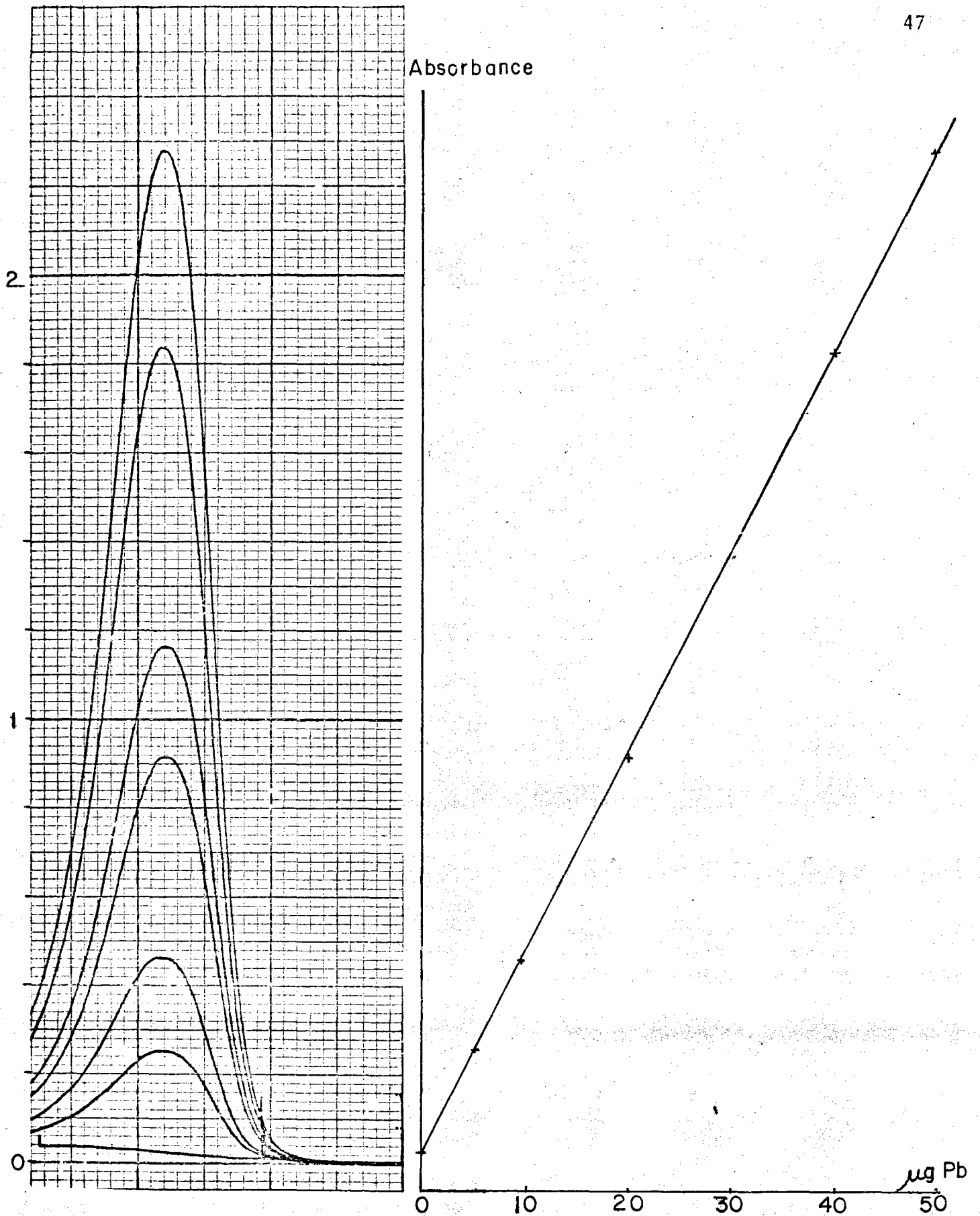


Fig. 25 : Analyse du Pb (II) dans l'eau de mer par spectrophotométrie (maximum d'absorption du complexe dithizonate de Pb à 540 nm).

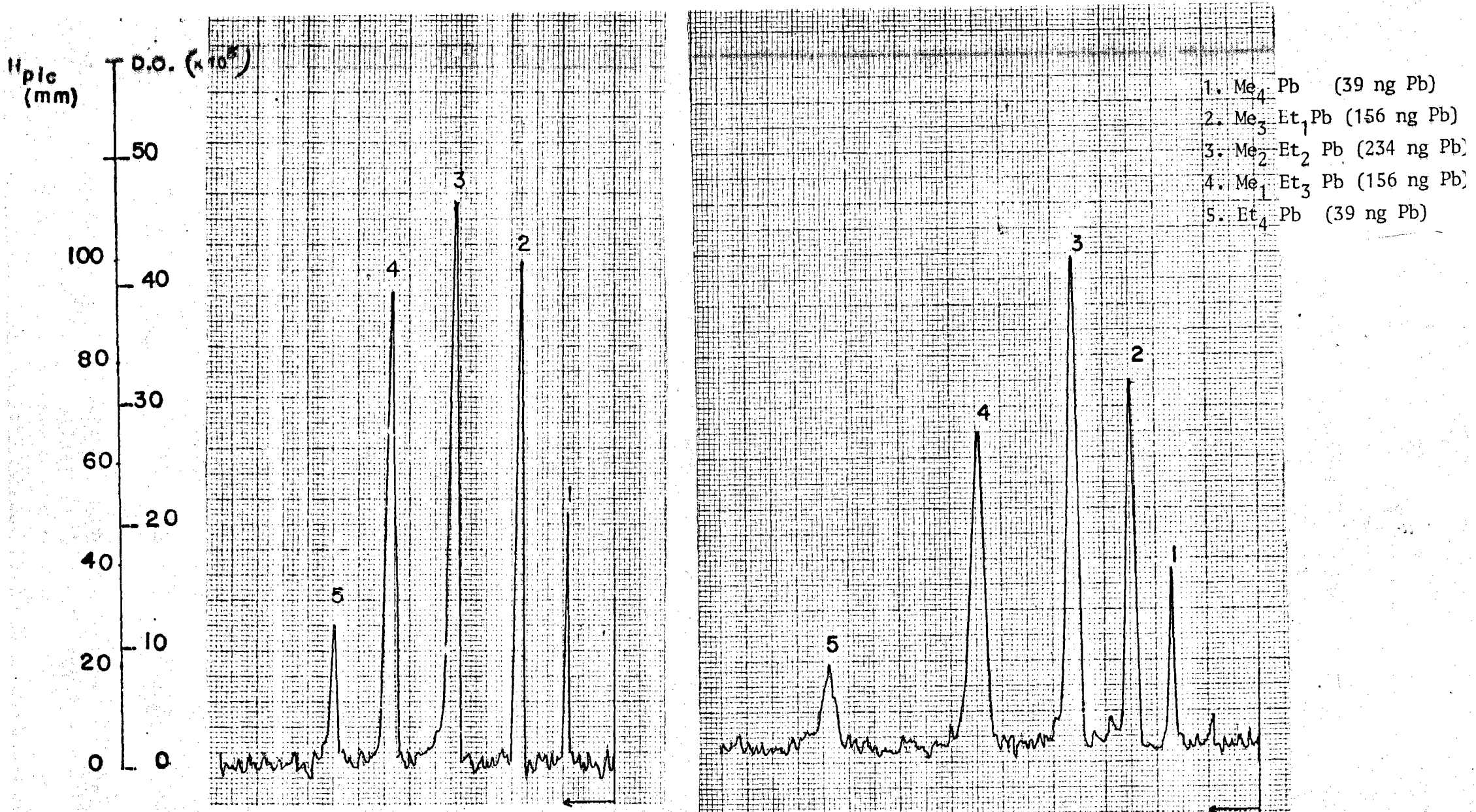


Fig. 26 : Couplage GC/AA (four en silice). Injection de 1  $\mu$ l CR 50 à 624 mg Pb/l

Colonne OV<sub>1</sub>

t° colonne : 30 à 130° C. 15° C/minute

t° four silice : 1 000° C

enregistreur : 1 mv - 1 cm/minute

Colonne Carbowax 20 M

t° colonne : isotherme 100° C

t° four silice : 1 000° C

enregistreur : 1 mv - 1 cm/minute

Les techniques analytiques prédéfinies permettent de suivre l'évolution prise par un composé alkyl Plomb (ex : PTE) introduit dans un milieu déterminé (aqueux ou sédimentaire) sous l'influence de variations de paramètres physicochimiques tels que pH, O<sub>2</sub>, salinité du milieu ...

#### 6. ETUDE DU RENDEMENT D'EXTRACTION DES FORMES ALKYLES ORGANIQUES DE L'EAU BIDISTILLEE ET DE L'EAU DE MER

Nous avons procédé à des extractions au benzène et à l'hexane d'échantillons de 20 ml d'eau contaminés par 20 µl de CR 50 à 624 mg Pb/l (quantité totale de Pb organique = 12 480 µg). Des extractions successives à l'aide de 4 ml + 2 ml + 2 ml + 2 ml de solvant sont effectuées.

Les contrôles sont réalisés à l'aide du système de couplage GC/AA par injection de 1 µl d'extrait (volume d'extrait total = 10 ml).

Le tableau (9) montre les hauteurs de pics trouvées en mm :

nature du milieu (20 ml)	solvant utilisé (10 ml)	Me <sub>4</sub> Pb	Me <sub>3</sub> Et <sub>1</sub>	Me <sub>2</sub> Et <sub>2</sub>	Me <sub>1</sub> Et <sub>3</sub>	Et <sub>4</sub>
Eau de mer	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	53	119	134	85	17
Eau de mer	n-Hexane	45	111	129	87	19
Eau bid.	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	53	109	133	91	18
Eau bid.	n-Hexane	54	113	130	79	13

...

Le tableau (10) met en évidence les pourcentages d'extractions obtenus pour chaque alkyl plomb considéré :

Tableau 10

nature du milieu	solvant utilisé	Me <sub>4</sub> Pb 780 µg		Me <sub>3</sub> Et <sub>1</sub> Pb 3120 µg		Me <sub>2</sub> Et <sub>2</sub> Pb 4680 µg		Me <sub>1</sub> Et <sub>3</sub> Pb 3120 µg		Et <sub>4</sub> Pb 780 µg	
		µg trouvés	%	µg trouvés	%	µg trouvés	%	µg trouvés	%	µg trouvés	%
au de mer	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	600	77	2 300	74	2 970	64	2 250	72	650	83
au de mer	n-Hexane	530	68	2 200	71	2 900	62	2 300	74	730	94
au bid.	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	600	77	2 150	69	2 970	64	2 400	77	700	90
au bid.	n-Hexane	630	80	2 250	72	2 900	62	2 200	71	450	64

Le tableau (11) présente les pourcentages globaux obtenus dans chaque milieu étudié pour l'ensemble des alkyls plomb présents :

Tableau 11

nature du milieu	solvant d'extraction	masse de Pb totale théorique (µg)	masse de Pb récupérée (µg)	% global d'extraction
eau de mer	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	12 480	8 670	69
eau de mer	Hexane	"	8 660	69
eau bid.	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	"	8 820	70
eau bid.	Hexane	"	8 430	67

Les résultats obtenus pour des extractions par C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, ou l'hexane, en milieu eau bidistillée et eau de mer, sont très homogènes pour

...

tous les alkyls plomb considérés. La nature du milieu n'influe donc pas sur le rendement d'extraction de chacun des composés. Le rendement global d'extraction trouvé est de l'ordre de 70 %. La récupération non totale des composés peut s'expliquer de plusieurs façons : pertes par volatilisation, transformation rapide d'une certaine quantité d'alkyls plomb organiques en ions triéthyl plomb non extraits avec ces solvants, lors de l'introduction du CR 50 en milieu aqueux.

### 7. ETUDE COMPARATIVE D'ANALYSE DU PLOMB TOTAL (organique - minéral) PAR 3 MODES OPERATOIRES DIFFERENTS

\* *méthode (1) à la dithizone*

échantillon de 20 ml d'eau de mer contenant des quantités respectives de 6,24 ; 12,48 ; 24,96 ; 49,92  $\mu\text{g}$  Pb (forme PTE).

Ajout de 5 ml  $\text{Ic1}$  (1 M) - 40 ml tampon - cyanure citrate d'ammonium et extraction par 5 ml dithizone (40 mg/l).

Extraction et destruction des complexes formés par 20 ml  $\text{Hcl N}$ -

Analyse par polarographie à gouttes de mercure tombantes.

\* *méthode (2) : minéralisation par du brome*

\* *méthode (3) : minéralisation par iode*

20 ml d'eau de mer contenant des quantités respectives croissantes de PTE. Minéralisation sous hotte pendant 4 heures. Amener à sec.

Reprise résidu par 20 ml  $\text{Hcl N}$ .

Analyse par polarographie à gouttes de mercure tombantes.

...

masse Pb intro- duite ( $\mu\text{g}$ )	masse Pb trouvée en $\mu\text{g}$		
	méthode 1	méthode 2	méthode 3
6,24	4	3,6	5
12,48	10,8	10,4	10,6
24,96	21,4	21,8	21,2
49,92	46	44,5	42

Nous pouvons conclure que ces trois modes opératoires donnent des résultats très comparatifs en ce qui concerne l'analyse du plomb total d'un échantillon.

#### 8. SOLUBILITE DU PTE ET PTM DANS L'EAU

Les composés plomb tétra éthyl et plomb tétra méthyl, introduits en milieu aqueux, étant donné leur densité ( $> 1,5$ ), viennent rapidement se déposer sur le fond. Leur solubilité dans l'eau est très faible. Feldhake et Stevens (1963) trouvent qu'entre 0 et 34° C la solubilité du PTE se situe entre 0,13 et 0,19 mg Pb/l. La détermination de la solubilité dans l'eau des alkyls plomb est difficile : en effet, au contact de l'eau, naissent rapidement des formes alkyles ionisées. De même, il est difficile d'obtenir du plomb tétra éthyl pur, totalement exempt de produits de dégradation. Les ions trialkyl plomb prédominent par rapport aux ions dialkyl plomb et ions Pb (II) qui se trouvent en général en petites quantités. Pour connaître de façon absolue la solubilité dans l'eau du PTE et du PTM il est nécessaire que ces produits soient exempts de formes ionisées.

...

D'autre part, les PTE et PTM introduits dans l'eau forment souvent une légère émulsion qui rend très difficile la détermination de la fraction soluble. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de solubilités trouvées par F.G. Noden et J.R. Grove (1977) :

	solubilités en mg Pb/l	
	PTE	PTM
eau bi-distillée	0,8	15
eau de mer	2	9

#### 9. COMPORTEMENT DU PTE DANS L'EAU DE MER APRES UN TEMPS DE CONTACT PROLONGE

Nous avons examiné le comportement de 20  $\mu$ l de PTE commercial introduits dans des flacons contenant 50 ml d'eau de mer, à la lumière du laboratoire. Nous constatons une dégradation progressive de la bille jaunâtre représentant le PTE. Cette dégradation commence à se remarquer de façon très nette au bout d'environ 15 jours de contact. Au bout de six mois de contact, nous obtenons une poudre blanchâtre cristallisée au fond de chaque flacon. L'analyse de cette poudre est actuellement en cours.

D'après les premiers contrôles effectués par diffraction X les composés présents dans cette poudre ne correspondent pas aux sels minéraux ordinairement trouvés dans l'eau de mer. Ce sont vraisemblablement des sels organiques du plomb. Notons que l'analyse de l'eau surnageante ne fait pas apparaître la présence de ces sels organiques. ...



D'autre part, après 5 mois de contact de 20  $\mu$ l de PTE commercial §623 g Pb/l) dans 50 ml d'eau de mer, correspondant à une masse totale de 12 480  $\mu$ g de Pb sous forme  $\text{Et}_4\text{Pb}$ , la masse de Pb trouvée sous forme  $\text{Et}_4\text{Pb}$  n'atteint plus que 770  $\mu$ g dans l'échantillon total : ceci signifie que 94 % de l' $\text{Et}_4\text{Pb}$  initial est dégradé à l'état de  $\text{R}_3\text{Pb}^+$ ,  $\text{R}_2\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{++}$  au bout de 5 mois en eau de mer, à la lumière du laboratoire et à l'abri de l'air. Des tests analogues effectués dans la phase sédimentaire mettent en évidence une transformation dans le milieu de 64 % de l' $\text{Et}_4\text{Pb}$  initial après 5 mois de contact. Notons que l'analyse de l'eau sur-nageante n'a pas révélé la présence d' $\text{Et}_4\text{Pb}$ .

#### 10. CONCLUSIONS

Les expériences et contrôles réalisés jusqu'à présent montrent que l' $\text{Et}_4\text{Pb}$  se dégrade en phase aqueuse et sédimentaire en donnant d'abord des ions triéthyl plomb qui sont remarquablement stables (Noden, 1977). Les sels cristallisés obtenus sont vraisemblablement des sels de triéthyl plomb. Les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$  sont sans doute présents du fait de la forte concentration des ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{Br}^-$  contenues soit naturellement dans l'eau de mer, soit provenant des dégradations parallèles du dichloro-éthane et dibromoéthane présents dans les produits commerciaux d'alkyls plomb.

Notons que la formation d'un précipité blanchâtre cristallisé se produit aussi en milieu eau bidistillée.

Le futur travail consistera donc à cerner l'évolution de la formation de ce précipité et à identifier si possible ces divers composés (sels) finaux de dégradation dans les divers milieux étudiés, en faisant agir divers paramètres physico-chimiques.

BIBLIOGRAPHIE

P.B. Ayscough (1954). J. Chem. Soc. 3381.

E. Bonelli et H. Hartmann (1963). Anal. Chem. 35, 1980.

Y.K. Chau et P.T.S. Wong (1975). 47, 2279.

Coker (1975). Anal. Chem. 47, 386.

Harold J. Dawson (1963). Anal. Chem. Vol. 35, n° 4, Avril 1963.

Feldhake et Stevens (1963). J. Chem. Eng. 8, 196.

Fernandez (1977). At. Abs. Newsletter 16, 33.

Kolb et al. (1966). Z. Anal. Chem. 221, 166.

Lovelock et Zlatkis (1958). Anal. Chem. Vol. 33, n° 13, Déc. 1961.

Morrow et al. (1969). J. Chromato. Sci. 7, 572.

...

Moshier R.W. (1965). Gas chromatography of metal chelates. 1 Ed.  
Pergamon Press, Oxford, England.

F.G. Noden (1977). The determination of tetraalkyllead compounds  
and their degradation products in natural water. Symposium of Rovinj,  
18-22 Octobre 1977.

Paneth (1935). J. Chem. Soc. 366 (1935) et 380 (1935).

S.J.W. Price (1957). Trans. Faraday Soc. 53, 1208 (1957) et 53, 939 (1957).

Robinson (1975). Spectroc. Lett. 8 (1975) 491.

Segar (1974). Anal. Lett. 7, 89.

Wolf (1976). Anal. Chem. 48, 1717.

## FIGURES

- Fig. 1 : Corrélation : consommation annuelle d'alkyl plomb. Concentration en Pb dans les glaces.
- Fig. 2 : Etalonnage de  $\text{Me}_4 \text{Pb}$  par chromatographie (détecteur à capture d'électron) colonne  $\text{OV}_1$ .
- Fig. 3 : Etalonnage de  $\text{Me}_3 \text{Et}_1 \text{Pb}$  par chromatographie (détecteur à capture d'électron) colonne  $\text{OV}_1$ .
- Fig. 4 : Etalonnage de  $\text{Me}_2 \text{Et}_2 \text{Pb}$  par chromatographie (détecteur à capture d'électron) colonne  $\text{OV}_1$ .
- Fig. 5 : Etalonnage de  $\text{Me}_1 \text{Et}_3 \text{Pb}$  par chromatographie (détecteur à capture d'électron) colonne  $\text{OV}_1$ .
- Fig. 6 : Etalonnage de  $\text{Et}_4 \text{Pb}$  par chromatographie (détecteur à capture d'électron) colonne  $\text{OV}_1$ .
- Fig. 7 : Schéma du couplage chromatographie-absorption atomique.
- Fig. 8 : Schéma du four en silice.
- Fig. 9 : Influence de la température du four sur les hauteurs de pics.
- Fig. 10 : Influence du débit d'air (d'apport) sur la hauteur des pics.
- Fig. 11 : Influence de la largeur de fente du spectrophotomètre.

...

Fig. 12 : Reproductibilité des résultats.

Fig. 13 à 17 : Etalonnage des alkyls plomb par couplage chromatographie-absorption atomique.

Fig. 18 & 19 : Etalonnage de  $Pb^{++}$  en eau de mer par polarographie impulsionnelle.

Fig. 20 : Influence de la concentration en dithizone sur l'absorbance pour diverses masses de PTE en eau de mer.

Fig. 21 à 25 : Complexes dithizonates de dialkyl plomb et dithizonates de plomb. Analyse et étalonnage en eau de mer.

## TABLEAUX

Tableau 1 : Production et contamination de la biosphère par le plomb.

Tableau 2 : Composition et caractéristiques du PTE et PIM commerciaux.

Tableau 3 : Propriétés physiques des plombs alkyls purs (OCTEL).

Tableau 4 : Composition en alkyls plomb des mélanges CR 25, CR 50, CR 75.

Tableau 5 : Caractéristiques des mélanges étalons CR 25, CR 50, CR 75.

Tableau 6 : Détection des alkyls plomb par capture d'électrons.

Tableau 7 : Temps de rétention des alkyls plomb sur 4 colonnes différentes.

Tableau 8 : Rendement de minéralisation du plomb organique (en eau de mer) par attaque  $\text{Br}_2$  ou  $\text{I}_2$ .

Tableaux 9, 10 et 11 : Etude du rendement d'extraction d'alkyls plomb de l'eau bidistillée et de l'eau de mer.