

Le 10 Octobre 1977

ETUDE DU COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE
DES ALKYL PLOMB DANS LE MILIEU MARIN

- ESSAIS PRELIMINAIRES -

J.E. CHARLOU

M. CHARLOT

Lithologie - Géochimie

Résumé

Thème général de recherche : Etude géochimique d'éléments ou de composés toxiques (naturels ou synthétiques) susceptibles de contaminer le milieu marin de façon continue ou accidentelle.

— Les premiers résultats concernant le comportement de composés organo-métalliques (alkyls plomb : plomb tétra-éthyl et méthyl) sont résumés dans ce rapport. La technique d'analyse du plomb organique dans les sédiments (par minéralisation ou extraction au méthanol) a été mise au point. Les premières observations sont seulement basées sur les analyses de plomb minéral. La dégradation du PTE dans l'eau de mer et la phase sédimentaire est beaucoup plus rapide que celle du PTM. Les rayons UV ont une action importante sur cette dégradation. Les produits PTE et PTM, de par leur densité élevée (+ de 1,5), leur insolubilité dans l'eau, diffusent très faiblement dans l'eau. Ils se dégradent sur le fond marin, où la densité du sédiment déposé jouera un rôle important dans la dégradation.

La suite du travail consistera à mettre en fonctionnement un appareil chromatographique permettant l'analyse qualitative et quantitative des divers dérivés organiques formés dans la dégradation du PTE au stade final de plomb minéral, et étudier la cinétique de cette dégradation.

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION.
2. ANALYSE DES ALKYLs PLOMB - BIBLIOGRAPHIE.
3. TOXICITE DES ALKYLs PLOMB.
4. CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ALKYLs PLOMB.
5. ETUDES PRELIMINAIRES DE LABORATOIRE - TESTS.
 - 5.1. Introduction.
 - 5.2. Comportement des produits alkylés lors de leur introduction dans le milieu
 - 5.2.1. Comportement dans l'eau de mer.
 - 5.2.2. Comportement à l'interface eau - sédiment.
 - 5.2.3. Injection dans l'eau de mer des divers additifs entrant dans les formulations des produits commerciaux.
 - 5.2.4. Influence de la densité du sédiment.
 - 5.2.5. Conclusions.
 - 5.3. Justification du choix des techniques opératoires.
 - 5.4. Résultats qualitatifs et quantitatifs des essais.
 - 5.4.1. Etude de la récupération des alkyls plomb.
 - 5.4.1.1. Concentrations des solutions mères d'alkyls plomb.
 - 5.4.1.2. Minéralisation totale de sédiments dopés d'alkyls plomb.
 - 5.4.1.3. Extraction au méthanol.
 - 5.4.1.4. Conclusions.

5.4.2. Alkyls plomb dans l'eau de mer, dissolution et dégradation en fonction du temps. Influence de la lumière sur la dégradation.

5.4.3. Alkyls plomb dans la phase sédimentaire, dégradation.

5.5. Conclusions.

~~6.~~ POURSUITE DU TRAVAIL.

BIBLIOGRAPHIE.

ANNEXE 1.

Toxicité des produits.

ANNEXE 2.

Couplage chromatographie. Absorption atomique.

ANNEXE 3.

Analyse du plomb total et plomb organique dans les boues.

ANNEXE 4.

Industrie du plomb en France. Contamination par plomb alkyls.

1 - INTRODUCTION.

La composition chimique de l'eau de mer naturelle résulte des différentes réactions se produisant entre l'eau naturelle et les produits organiques et inorganiques présents à la surface terrestre. L'introduction de produits artificiels dans le milieu marin provoque de nouveaux phénomènes géochimiques responsables de l'apparition de nouvelles espèces chimiques dans la matrice de l'eau de mer et dans la phase sédimentaire. Parmi ces produits, les dérivés métalliques et en particulier les organo-métalliques prennent un rôle important du fait de leur place dans l'industrie moderne. Ainsi, ils sont utilisés comme fongicides en agriculture, antidétonants des carburants, comme élément de synthèse en chimie-organique, matière active des peintures antifouling.

L'introduction de ces produits dans le milieu marin peut-être due à un rejet faible mais continu, (ex : organo-métal des peintures antifouling présents sur la coque des bateaux), et diffusant lentement dans l'eau ou à une pollution massive accidentelle, (ex : naufrage d'un bateau transportant des composés organo-métalliques). Nous étudierons d'abord plus spécialement les alkyls plomb, intéressants à connaître du fait de leur grande utilisation dans l'industrie pétrolière, (actuellement la production mondiale d'alkyls plomb est de l'ordre de 300 000 tonnes de produits par an). Dans l'étude du comportement géochimique de ces composés, plusieurs aspects seront à considérer :

- Connaissances des propriétés physicochimiques du produit lui-même.
- Stabilité, décomposition ou dégradation dans le milieu marin. (Mécanismes, cinétique...)
- Possibilités de réaction avec les éléments ou les composés présents dans l'eau de mer, ou avec les particules en suspension.

.../...

- Possibilités de réactions avec la phase sédimentaire.
- Nature des produits de dégradation intermédiaires et des composés finaux.
- Détermination de la phase dans laquelle se trouvent les produits de dégradation finaux.

Si les composés organo-métalliques ont fait l'objet de publications concernant leur synthèse et leur analyse en milieu organique, peu d'articles sont parus sur leur comportement en milieu aqueux et dans les phases sédimentaires marines. Ces composés peuvent, sous certaines conditions favorables, d'une part se former naturellement dans le milieu, et d'autre part donner lieu à des réactions de décomposition :

- * Formation naturelle : outre les réactions chimiques d'échange, d'adsorption sur les particules en suspension, de chélation, complexation, il peut se former des associations entre fragments de molécules organiques, (provenant de substances organiques naturelles ou synthétiques présentes ou apportées lors de rejets urbains et industriels), et certains éléments métalliques présents à l'état de traces ; certaines réactions telles les méthylation de métaux sont ainsi possibles (Pb, Se, Hg, As) sous l'influence éventuellement des microorganismes présents dans le milieu; la méthylation du mercure et de l'arsenic, par les microorganismes a ainsi été mise en évidence par J.M. WOOD (1974). Le méthylmercure et probablement l'éthylmercure semblent aussi se former assez facilement dans la nature. S. Jensen et A. Jernelov (1969) ont montré que certaines bactéries aérobies présentes dans les vases marines ont la propriété de transformer le mercure inorganique en phénylmercure. Bache et Coll. (1971) ont montré par ailleurs que le mercure ingéré par les poissons était transformé à 95 % en méthylmercure, probablement sous l'influence de la vitamine B 12.

.../...

P.T.S. WONG et Coll. (1975), concluent que l'incubation de sédiments contenant du plomb donne naissance à du plomb tétraméthyl ; les sels $\text{Me}_3 \text{Pb}^+$ sont rapidement transformés en $\text{Me}_4 \text{Pb}$ par les microorganismes des eaux de lac, avec ou sans lumière ; et la transformation du plomb minéral (ex $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; PbCl_2) en $\text{Me}_2 \text{Pb}$ se produirait en plusieurs occasions en présence de certains sédiments. La transformation du plomb minéral en plomb organique semble donc être un processus purement biologique, étroitement lié à la présence ou à l'absence de microorganismes. Ces mêmes auteurs ont montré (1976) de plus que la conversion du sélénium sous forme minérale ou organique en composés volatils, tels le diméthyl sélénium ou le diméthyl disélénium, avait lieu dans les sédiments lacustres sous l'influence des microorganismes présents. Cette transformation a pu être réalisée sur des cultures pures de bactéries. De telles réactions biologiques ont une place importante dans le cycle naturel de transformation des éléments.

- * Réactions de dégradation : Cependant l'introduction artificielle dans ce cycle naturel de transformation de composés organométalliques, peut entraîner des réaction de dégradation de ces composés; ces dégradations peuvent éventuellement apporter les parties moléculaires organiques nécessaires à la méthylation des métaux minéraux déjà présents dans le milieu et donner ainsi naissance à des dérivés de dégradation peut-être plus toxiques que les produits initiaux. De telles réactions de dégradation peuvent être rencontrées dans les milieux recevant de manière continue un élément toxique, c'est le cas par exemple de certains organo-étains, organo-zinciques, utilisés comme agent toxique dans certaines formulations de peintures antifouling. Leur dégradation

.../...

(à proximité des cales de radoub par exemple), entraîne des dépôts importants de Zn et Sn ; la libération des fragments organiques pourra entraîner des réactions chimiques secondaires dans les phases aqueuses et sédimentaires.

2 - ANALYSE DES ALKYLs PLOMB.

L'analyse du plomb minéral dans différents milieux, (eau, air, roche, sédiment, matériel biologique) est maintenant bien connue ; le dosage des organo-plomb et en particulier des alkyls plomb, est aussi facilement possible dans la mesure, où par extraction puis minéralisation, le plomb organique est transformé en plomb minéral mesurable par les méthodes classiques que constituent la colorimétrie, la fluorescence X, la polarographie, l'absorption atomique. Les tableaux A et B mettent en évidence les protocoles analytiques et les seuils de détection dans le cas d'échantillons d'essences, d'air...; C.R. SIROTA et J.F. USME (1976) analysent les alkyls plomb dans des échantillons biologiques par absorption atomique. Seules les méthodes chromatographiques permettent de différencier les divers constituants alkyles contenus dans un échantillon (en particulier les dérivés méthylés). D'autre part, il apparaît que le couplage chromatographie en phase gazeuse - absorption atomique, donne de très bon résultats ; Chau, Wong, Goulden, (1976), par ce procédé ont séparé et détecté des alkyls plomb dans des phases aqueuses et sédimentaires, à raison de 0.1 ng de plomb.

Nous donnerons plus de détails sur cette technologie à la fin de ce rapport. Notons qu'un couplage chromatographie - spectrophotométrie de masse serait l'outil idéal de détermination qualitative et quantitative des alkyls plomb dans un matériel biologique, sédimentaire

	Technique	METHODOLOGIE	PLAGE DE DETECTION.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES
ESSENCE	POLAROGRAPHIE	- Analyse des boues résiduelles des cuves à carburants Extraction au méthanol. Minéralisation par acide nitrique. Evaporation puis mise en solution par acide chlorhydrique. Analyse.	DE 10 à 25 000 ppm en Pb (masse/masse)	OCTEL livret 21/74
	ABSORPTION ATOMIQUE	- Dilution dans MIRK, stabilisation par de l'iode et un sel d'ammonium quaternaire. Analyse. (Longueur d'onde 2833 Å).	de 2.5 à 25 ppm en Pb (mg/l)	ANSI/ASTM 03237-74
	DOSAGE PAR LE MONOCHLORURE D'IODE	- Dilution dans un produit lourd en présence de l'iode, extraction de la phase aqueuse. Attaque par acide nitrique, dilution dans de l'eau PH 5. Titration par EDTA.	de 26 à 1300 ppm en Pb (mg/l)	ANSI/ASTM 03341-74
	METHODE COLORIMETRIQUE	- Dilution dans le chloroforme en présence d'iode et de chlorure d'ammonium tétraéthyl et exposition aux UV. Extraction par du nitrate d'ammonium. La phase aqueuse est filtrée dans une solution de sel de disodium de 4 - (2 - pyridylazo) - résorcinol et d'hydroxyde d'ammonium. Titrage colorimétrique du PAR (4490 nm)	de 2.5 à 25 ppm en Pb (mg/l)	ANSI/ASTM D3348-74

E S S E N C E	FLUORESCENCE X	- Mélange de l'échantillon d'essence avec une solution de Bismuth 2 - ethylhexoate - Analyse par fluorescence X.	de 2.5 à 140 ppm en Pb (mg/l)	ANSI/ASTM D3229-73
	CHROMATOGRAPHIE	- Colonne en verre de 3 pieds de longueur sur $\frac{1}{4}$ de pouce 10 % PEG 20n sur 100/120 mesh. Porasil C. Température colonne 130° C.	à partir de 0.2 ppm en Pb (mg/l)	COKER ANALYTICAL CHEMISTRY VOL 47. N° 3. Mars 75
A I R	DOSAGE PAR MONOCHLORURE D'IODE	- Barbotage dans une solution de monochlorure d'iode. ajouter de l'iodure de potassium et faire une attaque à l'acide nitrique, tamponner puis ajouter de la dithi- zone. Dosage colorimétrique du dithizonate de plomb.		OCTEL livret 21/74
	CHROMATOGRAPHIE	- Colonne en verre de 1 m de longueur sur 0.3 m de diamètre. Chromosorb P 80 - 100 sur silicone SE - 52 10 %. Température colonne 80°. Injecteur et détecteur 130° C.	à partir de 100 ppb en Pb (mg/l)	CANTUTI et CARTONI Journal of chromatography. 32 (1968) 641 - 647.

ou en milieu aqueux.

3 - TOXICITE DES PRODUITS.

Les différentes études effectuées sur la toxicité des alkyls plomb montrent que celle-ci n'est pas négligeable.

En effet le PTE se trouve rapidement transformé en triéthyl-plomb. Lors de son administration intraveineuse sur des rats, 24 heures après l'introduction du PTE, 50 % du plomb total dans les organes mous est constitué de triéthyl plomb ; les taux les plus élevés se trouvant dans le foie, le rein, le cerveau et le sang. Ce phénomène se retrouve chez l'homme. Des études in vitro, montrent que les microsomes de foie de rat et de lapin, aussi bien que des reins, peuvent eux aussi déalkyler le PTE et le triéthyl plomb, (Bolanowska 1967-68), (Bolanowska et Garczynski 1968), et (Bolanowska et Wisniewska-Knypl 1971). Les symptômes toxiques naissent in vivo, du fait de la formation de triéthyl plomb qui est responsable des effets toxiques. Le triéthyl plomb est stable et empêche l'utilisation du lactate et l'oxydation du glucose par le cerveau. Le diéthyl plomb (autre composé de dégradation) est lui beaucoup moins toxique et ses effets sont différents. Il ne réagit pas avec l'EDTA^{*}, tout comme d'ailleurs le tétra et le triéthyl plomb (Gremer, 1959).

Pour plus de précision sur la pathologie et la toxicologie ainsi que sur les précautions à prendre, se référer à l'annexe 1.

* EDTA : éthylène diamine tétracétique.

4 - CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DES ALKYLs PLOMB. (PASCAL - Traité de chimie minérale - Tome VIII).

Les tétraalkyls plomb normaux sont des liquides incolores. Si on met à part le plomb tétraméthyl qui peut exploser lors de sa distillation, ce sont des composés stables jusque vers 100°C. Les tétraalkyls plomb secondaires sont cependant moins stables que les composés à chaîne droite correspondante.

Composé	t° Ebul. (°C)	t° Fusion (°C)	Densité à 20° C	Indice de réfraction	Potent. d'ionisat (Volts)
(CH ₃) ₄ Pb	110°C/760mm	- 27,5	1,995	1,5120	11,5
(C ₂ H ₅) ₄ Pb	82°/13mm	-	1,653	1,5198	12,3

Les composés organo-métalliques du plomb sont parmi les composés organo-métalliques, les moins réactifs. Ils sont stables à l'air, à la température ordinaire. Insolubles dans l'eau, ils résistent à l'action des solutions basiques et même parfois à l'action des acides. Les réactions les plus importantes conduisent à la rupture de la liaison Pb - C. Dans ces composés, les liaisons Pb - C sont beaucoup plus fragiles que les liaisons C - C. La plupart des réactions de décomposition résultent donc de la rupture de la liaison Pb - C. Cette rupture peut présenter, en outre, un caractère ionique marqué. Effectuée par décomposition thermique, elle conduit à la formation des radicaux libres. PANETH et coll. ont montré que le tétraéthyl plomb et le tétraméthyl plomb, chauffés sous pression réduite, dans un courant de gaz inerte donnaient naissance respectivement à des radicaux libres méthyle et éthyle. Dans les produits de pyrolyse de tétraméthyl plomb, SIMONS, MAC NAMEE et HURD ont identifié l'acétylène, le 2 - méthyl 1-2 propène, le

pyrolène, l'éthylène, l'hydrogène, le méthane et l'éthane. De même MEINERT trouve l'éthylène, l'éthane, le butane, l'hydrogène, et les butylènes parmi les produits de pyrolyse du plomb tétraéthyl.

Les dosages du plomb dans ses composés organiques sont effectués par les méthodes classiques d'analyse minérale après que l'on ait dissocié ces composés et engagé le métal dans une combinaison minérale. Les alkyls plomb sont décomposés par action d'un halogène X à la température ordinaire. Le plomb peut ensuite être facilement dosé sous la forme $Pb X_2$. Les aryls plomb sont oxydés soit par un mélange sulfonitrique convenable, soit par l'acide nitrique seul, soit par de l'acide sulfurique additionné de 30 % d'eau oxygénée.

- PROPRIETES PHYSIQUES DES PRODUITS UTILISES.

PRODUITS	Masse moléculaire (g)	Densité de 20°C/4°C	T _f (°C)	T _{eb} (°C)	Solubilité dans l'eau	Tension de vapeur en mm Hg
PTE octel	-	1,586	† - 39	-	δ	62
PTE pur	323,45	1,650	-	‡ 200	δ	0,26
PIM octel	-	1,588	† - 55	-	δ	65
PIM pur	267,34	1,995	-	110	δ	23,7
TOLUENE	92,14	0,867	- 95	110	Insoluble	
C ₂ H ₄ Br ₂ - 1,1	98,96	2,055	- 63	110	Insoluble	
C ₂ H ₄ Br ₂ - 1,2		2,180	+ 10	131	δ	
C ₂ H ₄ Cl ₂ - 1,1	187,86	1,178	- 96	57	δ	
C ₂ H ₄ Cl ₂ - 1,2		1,256	- 35	84	δ	

TABLEAU 1.

- † Température où le dibromoéthane commence à geler
- ‡ Le PTE commence à se dégrader avant l'ébullition-
- δ Très faiblement soluble-

- COMPOSITION DES PRODUITS COMMERCIAUX UTILISES.

PRODUIT	PTE commercial (en poids)	PIM commercial (en poids)
PTE pur	61,35 %	-
PIM pur	-	50,83 %
C ₂ H ₄ Br ₂	17,86 %	17,86 %
C ₂ H ₄ Cl ₂	18,81 %	18,82 %
TOLUENE	-	12,45 %
Colorant antioxydant et inhibiteur	1,84 %	0,06 %

Tous ces chiffres sont donnés en pourcentages massiques-

TABLEAU 2.

SOLUBILITE DES CONSTITUANTS DANS DIVERS SOLVANTS

	TOLUENE	DICHLOROETHANE 1 - 1	DICHLOROETHANE 1 - 2	DIBROMOETHANE 1 - 1	DIBROMOETHANE 1 - 2	PTE	PTM
EAU	i	δ	δ	i	δ	i	i
ALCOOL	∞	v	v	s	v	δ	s
ETHER	∞	v	∞	v	∞	s	s
ACETONE	s	∞	∞	∞	∞	s	s
BENZENE	∞	∞	∞	∞	∞	s	s

i insoluble
 δ peu soluble
 v très soluble
 s soluble
 ∞ soluble en toutes proportions

TABLEAU 3.

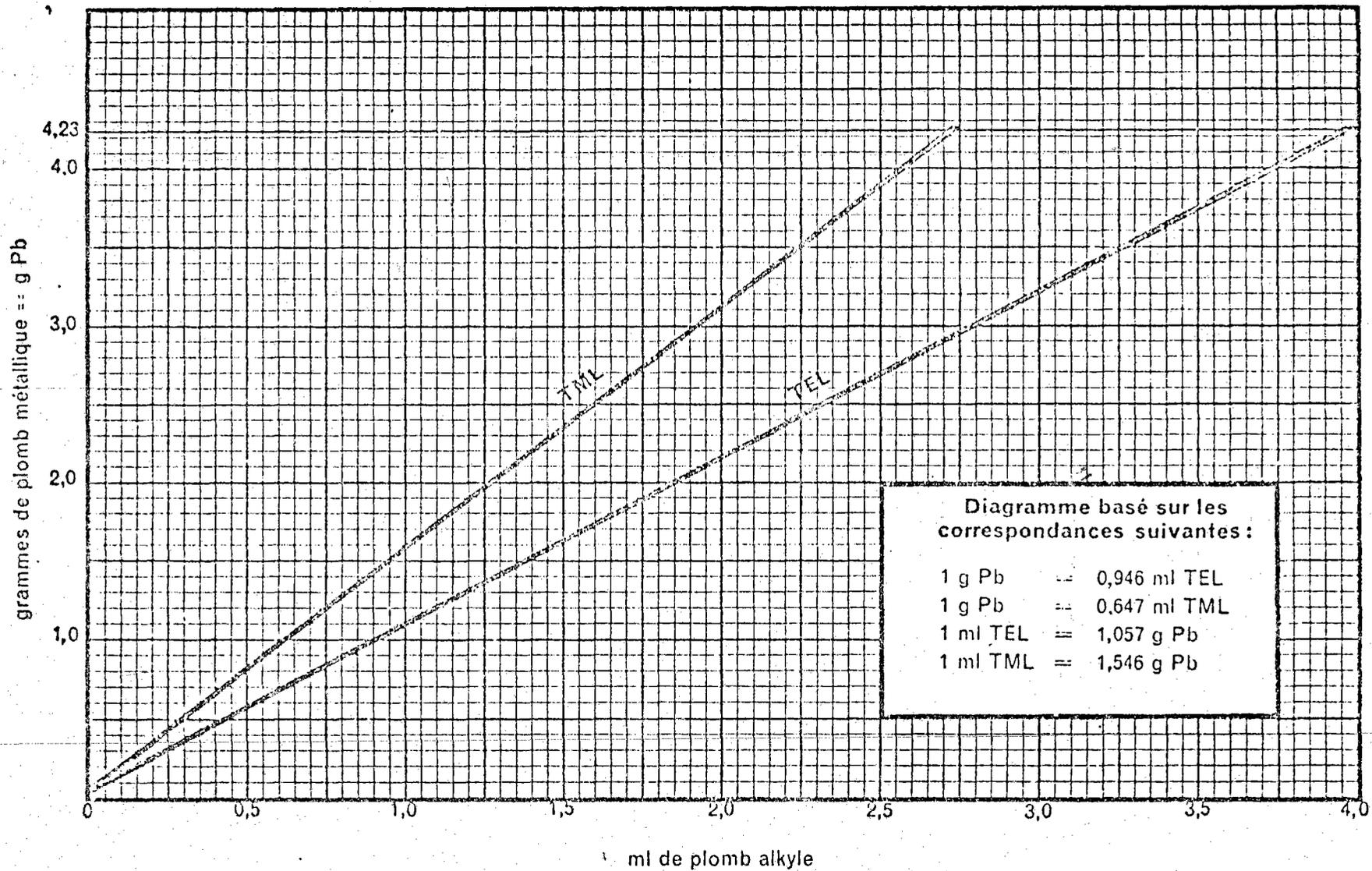


TABLEAU 4. Equivalence g de plomb par ml de plomb alkyle : PTE et PTM

5 - ETUDES PRELIMINAIRES DE LABORATOIRE.

5.1 - Introduction.

Le but des premières expérimentations essentiellement qualitatives, est d'étudier le comportement des alkyls plomb dans l'eau de mer et au niveau de la phase sédimentaire ; ainsi, plusieurs paramètres susceptibles de faire varier ce comportement sont à considérer ;

- . temps de contact produit alkylé - eau de mer ou sédiment,
- . influence de l'oxygène,
- . influence de la concentration du produit introduit....

Dans chaque cas, il est intéressant de rechercher la répartition des produits alkylés ou dégradés à l'état de plomb minéral dans les phases aqueuse ou sédimentaire. Tous les essais sont effectués à l'aide de suspensions de vases marines naturelles prélevées en rade de Brest.

5.2 - Comportement des produits alkylés lors de leur introduction dans le milieu.

5.2.1 - Comportement dans l'eau de mer.

Le PTE et le PIM commerciaux introduits à l'aide d'une pipette Eppendorf en quantités variables de 5 à 50 μ l forment dans l'eau des gouttelettes qui tombent directement sur le fond.

En cas d'agitation violente des tubes à essai, il se forme une émulsion particulièrement instable qui se décante instantanément ; dès arrêt de l'agitation il se reforme alors des gouttelettes sur le fond. On observe cependant la formation d'un film jaune en surface ; il est possible d'éliminer en partie ce film en agitant légèrement le tube à essai ; on peut alors voir les produits tomber rapidement sur le fond. Le produit restant en surface ayant une forte tension de vapeur,

s'élimine par évaporation (voir caractéristiques physico-chimiques). Un dépôt de couleur jaune est alors observable sur le bord supérieur des tubes à essais. Cependant lors de l'injection directe des produits PTE, PTM au sein de la masse d'eau et non plus en surface, on constate la formation de goutelettes de produit, se rassemblant instantanément au fond de l'eau sans apparition de film jaune en surface. On peut donc conclure que le film, en surface, n'est pas constitué de toluène pur, mais de PTE ou de PTM retenu par la tension superficielle de l'eau.

5.2.2 - Comportement à l'interface eau-sédiment.

Les produits, introduits à l'interface eau-sédiment, forment une ou plusieurs gouttes semblant insolubles. Nous constatons que le volume total de ces gouttes à l'interface eau-sédiment, correspond au volume de produit injecté. Il n'y a donc aucun phénomène de dilution instantanée. Nous pouvons donc penser que ces gouttes ne sont pas uniquement formées de dichloroéthane et dibromoéthane (comme pouvait le faire penser leur comportement dans l'eau), mais contiennent aussi du plomb tétra-éthyl et du plomb tétra-méthyl.

5.2.3 - L'injection dans l'eau de mer des divers additifs entrant dans la fabrication du PTE et PTM commerciaux donne les résultats suivants :

$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_5Br_2$	C_7H_8
Dichloroéthane	Bibromoéthane	TOLUENE
Insoluble tombe sur le fond ($d = 1.2$)	Insoluble tombe sur le fond ($d = 2.1$)	Reste en surface de l'eau = évaporation lente ($d = 0.867$)

TABEAU 5.

5.2.4 - Influence de la densité du sédiment.

Il est possible d'observer trois phénomènes distincts au niveau de l'interface eau-sédiment selon la densité du sédiment formant le fond marin ; le tableau suivant met en évidence les résultats obtenus avec trois sédiments de densité différente :

Sédiment à forte densité tassé par centrifugation 3000 tr/mn - 5 mn	Sédiment à densité moyenne $d \approx 1.5$	Sédiment à densité faible $d \approx 1.1$
Le produit forme une grosse goutte qui roule sur la surface du sédiment à la façon d'une goutte de mercure, on observe aucune pénétration dans la phase sédimentaire.	Le produit forme un petit cratère à chaque point d'impact des gouttes. On observe donc une très faible pénétration dans la phase sédimentaire.	Le produit s'enfonce directement dans la phase sédimentaire et après déposition du nuage de sédiment provoqué par l'impact des gouttes la surface offre un aspect identique à celui observé avant l'introduction du produit

TABLEAU 6.

5.2.5 - Conclusions.

Ces tests simples correspondant à des rejets accidentels et rapides de grandes quantités d'alkyls plomb dans le milieu marin nous permettent de penser que les produits concernés vont rester localisés, sur le fond marin à l'interface eau-sédiment. Selon la densité du sédiment, ces produits seront soit tout de suite absorbés par la phase sédimentaire, soit fixés à l'interface, ou bien dernière hypothèse ils se comporteront comme une grosse nappe de mercure pouvant éventuellement se déplacer sous l'influence de violents courants de fond.

5.3 - Justification du choix des techniques opératoires.

- Méthode d'analyse.

Dans tous les essais, nous avons analysé le plomb minéral sans chercher à différencier les produits de dégradation intermédiaires. Par minéralisation, le plomb organique est transformé en plomb minéral mesurable par les techniques d'absorption atomique et par polarographie impulsométrique.

Afin d'obtenir des essais reproductibles et comparatifs, de nombreuses précautions doivent être prises :

- homogénéité des suspensions de vase préparées à partir d'une solution de vase concentrée, de l'ordre de 40 g/l. Afin d'éviter les erreurs, il s'est avéré indispensable de tamiser la vase à 100 μ ou 63 μ . L'essai suivant met en évidence les différences d'erreur obtenues en considérant la vase naturelle brute et cette même vase tamisée à 100 microns.

	Vase naturelle brute - g sédiment. sec/50 ml	Vase naturelle tamisé à 100 μ g sédiment. sec/50ml
1	1.82	1.68
2	2.07	1.65
3	1.01	1.69
4	2.53	1.69
5	3.10	1.70
6	2.85	1.70
7	2.43	1.60
8	2.09	1.62
moyenne.	<u>2.23</u>	<u>1.66</u>
erreur	<u>35 %</u>	<u>3 %</u>

TABLEAU 7.

La récupération des alkyls plomb organiques des phases sédimentaires doit être parfaite et totale si on veut suivre leur dégradation en fonction du temps dans ces phases. Cette extraction des alkyls plomb non dégradés à l'état de plomb minéral est réalisable à l'aide de nombreux solvants : méthanol, benzène, toluène, éther. Nous avons utilisé le méthanol. Contrairement aux solvants aromatiques qui ne "mouillent" pas le sédiment, le méthanol "mouille" parfaitement les particules et permet ainsi une meilleure récupération. Ce solvant est d'ailleurs utilisé dans l'industrie pétrolière pour l'extraction du plomb organique des boues résiduelles des fonds de réservoirs. Pour obtenir une récupération optimale, il est toutefois nécessaire de procéder à 4 ou 5 extractions successives.

Toutes les minéralisations de sédiment contenant du plomb organique sont effectuées à chaud par un ajout d'une solution de Brome dans du tétrachlorure de Carbone et un ajout d'acide nitrique concentré. Tout le plomb organique se trouve ainsi minéralisé.

5.4 - Résultats qualitatifs et quantitatifs des essais réalisés.

5.4.1 - Etude de la récupération des alkyls plomb des phases sédimentaire.

5.4.1.1. Concentrations des solutions mères d'alkyls plomb utilisées.

Les produits contenant le plomb tétra méthyl et le plomb tétra éthyl nous ont été offerts gracieusement par la Société OCTEL (flacons de 250 ml contenant respectivement 147,4 ml de PTE pur et 100,1 ml de PIM pur). Ces deux produits jaunes répondent aux critères suivants :

Composé alkylé	Densité	% en Pb alkyl pur (en poids)	% en Pb alkyl pur (en volume)	% Plomb (en masse)
PTE commercial	1,586	61,35	58,76	40,57
PIM commercial	1,582	50,83	40,40	39,40

De ces caractéristiques, on en déduit que les concentrations en plomb des solutions PTE et PIM commerciales sont respectivement : 643,440 g/l et 623,308 g/l.

Les masses de plomb théoriques comprises dans des volumes respectifs de 5, 10, 15, 20 μ l sont facilement calculables.

Volume (μ l)	mg Plomb (PTE)	mg Plomb (PIM)
5	3,217	3,116
10	6,434	6,233
15	9,651	9,349
20	12,868	12,466

Le dosage du Plomb minéral dans divers milieux (eau, sédiment....) est facilement réalisable grâce aux méthodes spectrophotométriques d'absorption atomique ou polarographiques, après traitement de l'échantillon (mise en solution, acidification....). Le dosage du plomb existant sous forme organique dans un échantillon est aussi possible par les mêmes méthodes après minéralisation de ce plomb organique à l'état minéral. Si on veut étudier la dégradation de composés alkyls plomb à l'état minéral dans des milieux naturels sédimentaires, il est indispensable de pouvoir contrôler le rapport Pb organique / Pb minéral. Nous avons, dans ce but, vérifié :

- le rendement de récupération du Plomb lors de la minéralisation totale de sédiments contenant des quantités croissantes d'alkyls plomb.
- le rendement d'extraction au méthanol d'alkyls plomb introduits dans des phases sédimentaires et la minéralisation de ces mêmes sédiments après extraction du plomb organique.

5.4.1.2. Minéralisation totale de sédiments dopés par des alkyls plomb.

Les essais sont réalisés sur des suspensions de 50 ml de vase tamisée à 100 microns. La concentration naturelle en plomb de la vase est 96 mg/kg. Dans ces suspensions de concentration 22,6 g/l, nous avons introduit des quantités croissantes (0, 5, 10, 15, 20 µl) d'alkyls plomb. Après centrifugation et élimination de l'eau surnageante, nous avons analysé le plomb total obtenu après trois minéralisations successives :

- Br₂ dans CCl₄ et HNO₃ concentré
- HNO₃ concentré
- HCl concentré

C : concentration lue sur la courbe d'étalonnage.

$$C_{Pb} \text{ (mg/kg)} = \frac{C \times V}{m}$$

V : volume en ml du minéralisat obtenu (50 ml).

m : poids du sédiment sec en mg (1,13 g).

Si on tient compte de la masse de plomb existant à l'état naturel sur le sédiment (C = 96 ppm - 1,13 g de sédiment - 0,108 mg de plomb) on obtient les pourcentages de récupération suivants (tableau 8) :

50 ml suspensions de vase correspondant à 1,13 g vase en poids sec Concentration en Pb sur la vase : 96 mg/kg Masse de Pb sur la vase : 0,108 mg						
V µl	Cas du PTE			Cas du PTM		
	mg Pb théorique	mg Pb récupérés	% de récupération	mg Pb théorique	mg Pb récupérés	% de récupération
5	3,217	3,141	97,6	3,116	3,066	98,4
10	6,434	6,391	99,3	6,233	6,121	98,2
15	9,651	9,516	98,6	9,349	9,283	99,3
20	12,868	12,507	97,2	12,466	12,017	96,4

TABLEAU 8 : Rendement de récupération du plomb provenant d'alkyls plomb après minéralisation.

Dans tous les cas, la récupération du plomb provenant de l'alkyl plomb introduit dans la phase sédimentaire est supérieure à 96 % .

5.4.1.3. Vérification de la récupération des plomb alkyls des phases sédimentaires par extraction au méthanol. Minéralisation des sédiments extraits (tableau 9).

La préparation des suspensions de vase contenant les alkyls plomb est réalisée dans les mêmes conditions que précédemment. Après élimination de l'eau surnageante par centrifugation, le plomb organique est extrait de la phase sédimentaire par extractions successives de 10 ml de méthanol. Le sédiment, extrait au méthanol, est ensuite minéralisé par attaque acide (HNO_3 concentré). Le plomb restant est analysé sur les minéralisats obtenus. Le tableau suivant donne les résultats obtenus (tableau 9).

	V μ l (Pb alkyl) (μ l)	Masse de Pb théorique (mg)	% de Pb alkyl extrait masse de Pb récupérés (mg)						Masse de Pb trou- vée sur sédiment extrait 4 fois. (mg)	%
			2 extractions		3 extractions		4 extractions			
			mg	%	mg	%	mg	%		
PTE	0	0	0	0	0	0	0	0	0,108	
	5	3,217	2,99	92,9	3,09	96,3	3,17	98,5	0,160	
	10	6,434	5,25	81,6	6,14	95,4	6,21	98,3	0,220	
	15	9,651	7,50	77,7	8,97	93	9,48	98,2	0,270	
	20	12,868	9,75	75,7	11,71	91	12,53	97,4	0,320	
PTM	0	0	0	0	0	0	0	0	0,108	
	5	3,116	2,86	91,8	3,02	96,9	3,06	98,2	0,15	
	10	6,233	5,55	89,1	5,93	95,2	6,11	98,0	0,19	
	15	9,349	7,03	75,2	8,66	92,7	9,17	98,1	0,25	
	20	12,466	9,02	72,4	11,12	89,2	12,14	97,4	0,31	

* Ce pourcentage tient compte du plomb naturel du sédiment et récupéré en même temps que le plomb d'origine organique r (concentration naturelle en Pb : 96 mg/kg sédiment sec).

TABLEAU 9 : Extraction au méthanol. Minéralisation du sédiment extrait.

1)	Masse de Pb théorique (mg)	% de Pb alkyl extrait masse de Pb récupérés (mg)						Masse de Pb trouvée sur sédiment extrait 4 fois. (mg)	% Pb provenant la fraction organique introduit (%) *
		2 extractions		3 extractions		4 extractions			
		mg	%	mg	%	mg	%		
	0	0	0	0	0	0	0	0,108	0
	3,217	2,99	92,9	3,09	96,3	3,17	98,5	0,160	1,61
	6,434	5,25	81,6	6,14	95,4	6,21	98,3	0,220	1,74
	9,651	7,50	77,7	8,97	93	9,48	98,2	0,270	1,67
	12,868	9,75	75,7	11,71	91	12,53	97,4	0,320	1,64
	0	0	0	0	0	0	0	0,108	0
	3,116	2,86	91,8	3,02	96,9	3,06	98,2	0,15	1,34
	6,233	5,55	89,1	5,93	95,2	6,11	98,0	0,19	1,31
	9,349	7,03	75,2	8,66	92,7	9,17	98,1	0,25	1,51
	12,466	9,02	72,4	11,12	89,2	12,14	97,4	0,31	1,62

* Ce pourcentage tient compte du plomb naturel du sédiment et récupéré en même temps que le plomb d'origine organique résiduel. (concentration naturelle en Pb : 96 mg/kg sédiment sec).

TABEAU 9 : Extraction au méthanol. Minéralisation du sédiment extrait.

5.4.1.4. Conclusions.

La minéralisation d'un sédiment contenant des alkyls plomb est possible par un mélange de brome et d'acide nitrique concentré. Ce procédé permet la transformation quasi totale du plomb organique à l'état de plomb minéral (rendement de la minéralisation est de l'ordre de 98 %).

L'extraction au méthanol du plomb organique d'une phase sédimentaire est possible. Ce solvant "mouille" parfaitement les particules sédimentaires. Afin d'atteindre un rendement d'extraction optimal (> 97 %), il est nécessaire de procéder à plusieurs extractions successives (4 à 5). Le protocole de traitement de l'échantillon est défini sur la figure 1. En laboratoire, nous pouvons donc contrôler le plomb minéral formé, et le plomb organique restant dans des sédiments contaminés par des alkyls plomb. L'étude en fonction du temps du rapport Pb organique / Pb minéral permettra de suivre la dégradation à l'état de Plomb minéral, de composés alkyls de plomb introduits dans des phases sédimentaires marines. Nous avons étudié le comportement du PTE et PIM dans l'eau de mer et au sein d'une masse sédimentaire.

5.4.2 - Alkyls plomb dans l'eau de mer. Dégradation en fonction du temps. Influence de la lumière sur la dégradation.

Nous avons introduits 20 µl de PTE et PIM dans de l'eau de mer et nous avons analysé l'évolution de la concentration en plomb dans l'eau en fonction du temps de séjour sur des échantillons placés soit à la lumière du laboratoire soit à l'obscurité. Les tableaux 10 et 11 montrent l'évolution de la concentration en plomb de l'eau sur une période de 40 jours.

Plomb tétra éthyl.

- A la lumière, la dégradation est lente durant les 2 premiers jours de séjour dans l'eau de mer. La concentration en plomb ionique de l'eau s'élève progressivement de 28 µg/l (1^e jour) à 3,6 mg/l (42^e jour). Au fur

TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON

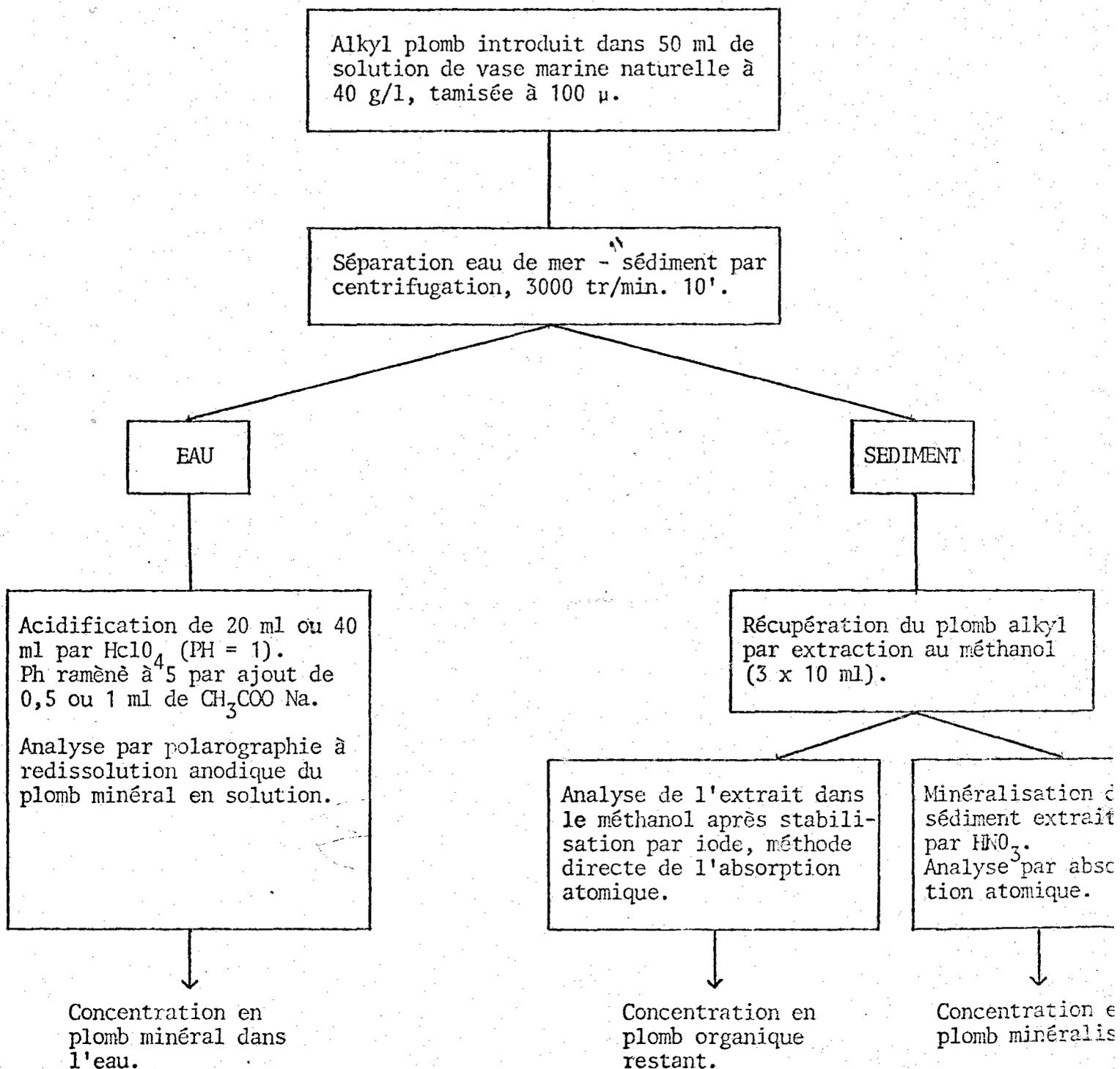


FIGURE 1

et à mesure de cette dégradation, la goutte jaunâtre de PTE se décolore progressivement, devient incolore, puis donne naissance à un précipité blanchâtre constitué vraisemblablement de sels de plomb ($PbCl_2$ et $PbSO_4$ insolubles).

- A l'obscurité, la goutte de PTE demeure jaunâtre durant la période d'essai de 40 jours. Il n'y a pas apparition au bout de 40 jours comme dans le premier cas, de précipité en grande quantité. La dégradation est dans ce cas très lente : la concentration en plomb ionique atteint seulement $80 \mu\text{g/l}$ au bout de 40 jours. Ces essais mettent en évidence le rôle primordial joué par la lumière dans la dégradation. En 40 jours, 27,9 % du PTE introduit sont dégradés à l'état de plomb minéral à la lumière ; à l'obscurité, le pourcentage de dégradation est inférieur à 1 % .

Plomb tétra méthyl.

Dans tous les essais réalisés avec ce produit à la lumière comme à l'obscurité, aucun précipité n'est apparu. La goutte de PTM reste jaune et bien apparente sur le fond des flacons ; aucun trouble n'apparaît dans l'eau durant les 40 premiers jours de contact. Dans les échantillons exposés à la lumière, la concentration en Pb ionique s'élève progressivement de $2 \mu\text{g/l}$ (1e jour) à $112 \mu\text{g/l}$ (42e jour). Dans les échantillons d'eau à l'obscurité, la concentration en Pb ionique maximale mesurée ne dépasse pas $30 \mu\text{g/l}$ après 42 jours de contact. Le passage Pb organique / Pb minéral en solution est donc dans ce cas très lent.

Les tableaux 10 et 11 et figures 2, 3 et 4 donnent l'évolution des concentrations et les pourcentages de dégradation du plomb organique à l'état de plomb minéral en fonction du temps.

20 µl PTE commercial (12,868 mg Pb) dans 1 litre d'eau de mer				
	échantillons d'eau de mer à la lumière		échantillons d'eau de mer à l'obscurité	
T. contact (jours)	C(Pb) dans l'eau µg/l	% dégradation	C(Pb) dans l'eau µg/l	% dégradation
1	28	0,2	29	0,22
2	105	0,8	35	0,27
4	475	3,7	38	0,29
7	1350	9,7	41	0,31
10	1560	12,1	55	0,42
14	2100	16,3	50	0,38
16	2250	17,5	55	0,42
22	2600	20,2	60	0,46
28	3000	23,3	71	0,54
38	3400	26,4	75	0,58
42	3600	27,9	87	0,67

TABLEAU 10

20 µl PTM commercial (12,466 mg Pb) dans 50 ml d'eau de mer		
T contact (jours)	A la lumière	A l'obscurité
	Conc. Pb ionique (µg/l)	Conc. Pb ionique (µg/l)
5 h	2	2,5
1 jour	7,5	3,4
2	12	2
3	15	4,1
4	18	5,2
10	41	-
19	74	12
32	90	18
41	112	26

TABLEAU 11

5.4.3 - Alkyls plomb dans la phase sédimentaire. Dégradation.

5.4.3.1. Mode opératoire.

Des quantités de 20 μ l de PTE commercial contenant 61,35 de PTE pur en masse soit 12,868 mg de plomb, sont introduites dans des fractions de 50 ml de suspensions de vase à 40 g/l tamisée à 100 microns. Notons que l'introduction de 20 μ l de produit dans 50 ml d'eau représente approximativement un rejet accidentel et instantané de 200 000 litres de produit dans une masse d'eau comprise dans un cylindre de 400 m de rayon sur 1 mètre de hauteur (volume d'eau : $5 \cdot 10^8$ litres).

Après des temps de séjour variant de 0 à 40 jours, l'eau est récupérée après centrifugation et analysée par polarographie impulsionnelle après acidification d'une fraction de 20 ml par 100 μ l de HClO_4 et ajout de 1 ml d'acétate de sodium 2M (tampon ramenant le pH à 5). Le plomb organique restant dans la phase sédimentaire est extrait au méthanol et analysé par absorption atomique.

Nous avons considéré 2 séries de tubes remplis de 50 ml de suspension de vase (2,15 g en poids sec) et contenant chacun 20 μ l de PTE commercial.

Série A : Après centrifugation et récupération de l'eau, les sédiments ont subi une minéralisation totale. Ceci, afin de vérifier le pourcentage de récupération en Pb par minéralisation totale et contrôler les pertes éventuelles d'alkyls plomb par évaporation dans le temps.

Série B : Après centrifugation et récupération de l'eau, les sédiments sont lavés 4 à 5 fois au méthanol afin d'extraire la fraction de plomb organique non dégradé et contrôler le pourcentage de dégradation dans le temps.

Le tableau 12 met en évidence les résultats trouvés.

contact (jours)	Concentration Pb ionique dans l'eau µg/l	Masse de plomb dans l'eau en µg	Série Tube A Minéralisation totale du sédiment			Série Tube B Extraction au méthanol	
			Concentration Pb total en mg/kg	Masse de Pb ^{**} ré- cupérés provenant du PTE en mg	Rendement * de minéralisation %	Masse de Pb ex- trait en mg	Pb organique ne minéralisé dans le sédiment en
4	21	1,05	5739	12,133	94,4	11,526	95
7	60	3	5983	12,594	98,4	11,73	93,2
10	30	1,5	5842	12,354	96,0	10,60	85,8
14	57	2,85	5646	11,934	92,8	10,05	84,2
19	74	4,55	6023	12,744	99	9,397	73,7
25	84	4,8	5843	12,464	96,1	8,799	70,5
31	86	4,3	5823	12,314	95,7	7,400	60,1
38	108	5	5702	12,050	93,8	7,097	58,8

Les essais sont réalisés sur 2,15 g de sédiment. C_{Pb} naturel adsorbés = 96 mg/kg soit : 0,206 mg Pb.

* Dans la 1e partie du rapport, nous avons obtenu un rendement de minéralisation de l'ordre de 97 % .

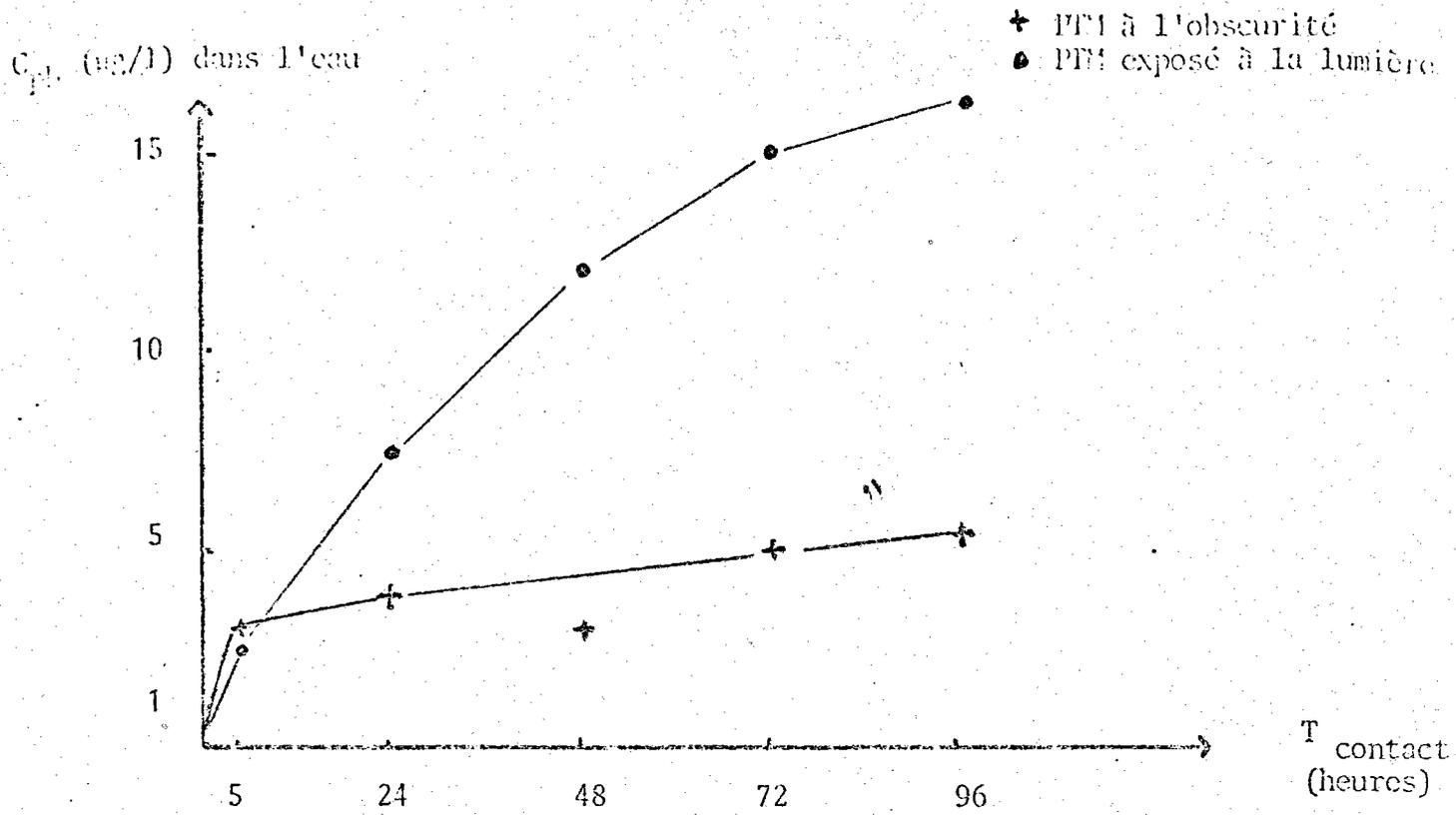
** Le rendement de minéralisation est de 100 % si tout le plomb provenant du PTE introduit est récupéré soit : 12,868 mg

TABEAU 12

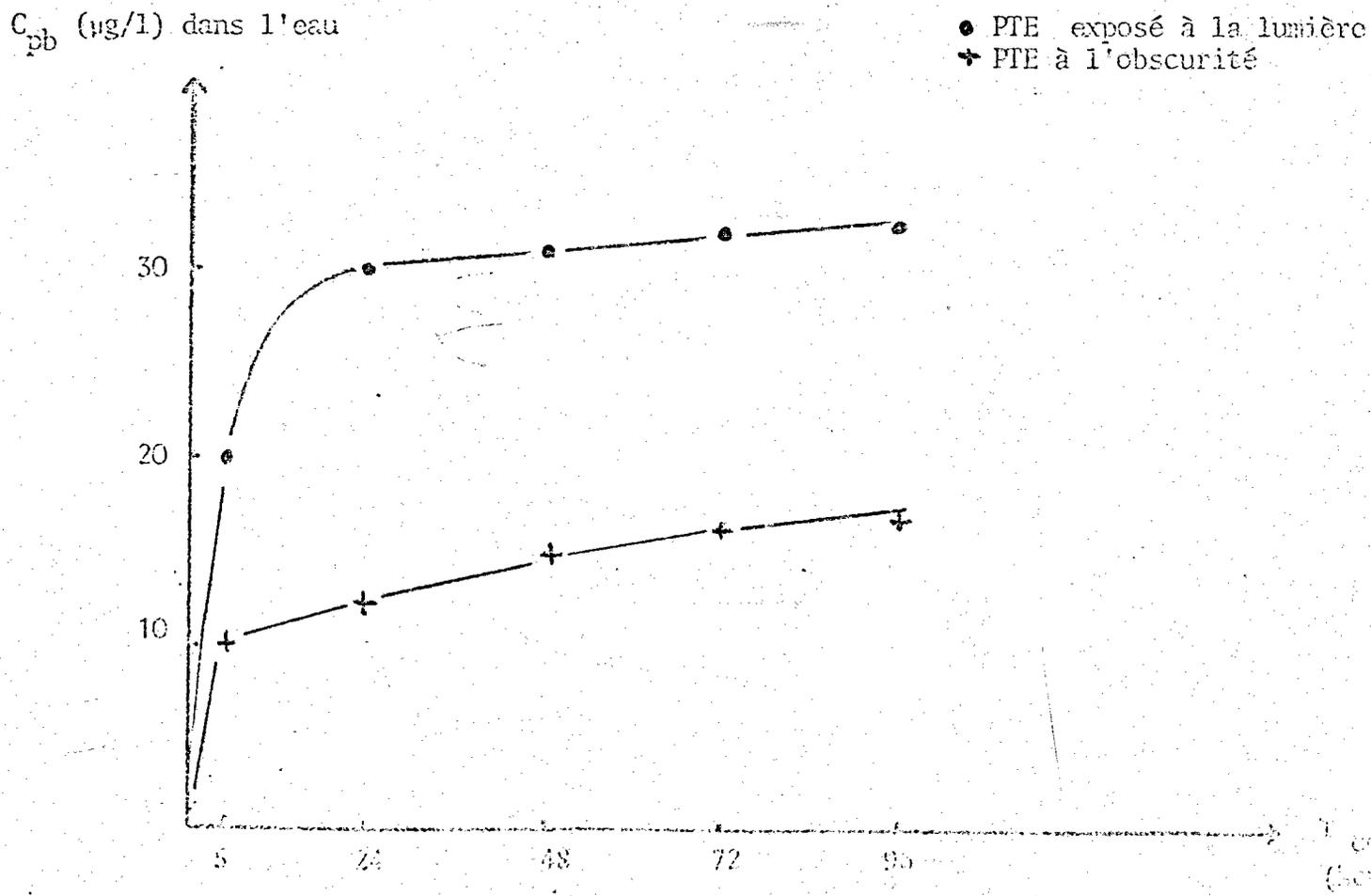
5.4.3.2. Résultats (tableau 12).

La concentration en plomb ionique mesurée dans l'eau surnageante en fonction du temps reste très faible lorsque le PTE est englobé dans la vase (100 $\mu\text{g}/\text{l}$ au bout de 38 jours), alors que cette concentration atteignait 3,4 mg/l au bout de la même période lorsque le produit est directement au contact de l'eau à la lumière (fig. 5).

Le plomb tétra éthyl se dégrade lentement dans la phase sédimentaire. Au bout de 38 jours, 42 % du plomb tétra éthyl se trouvent transformés en plomb minéral. 58 % du plomb se trouvent encore sous forme organique (fig. 6).



- 50 ml d'eau de mer contenant 20 μl PTE -



- 50 ml d'eau de mer contenant 20 μl PTE -

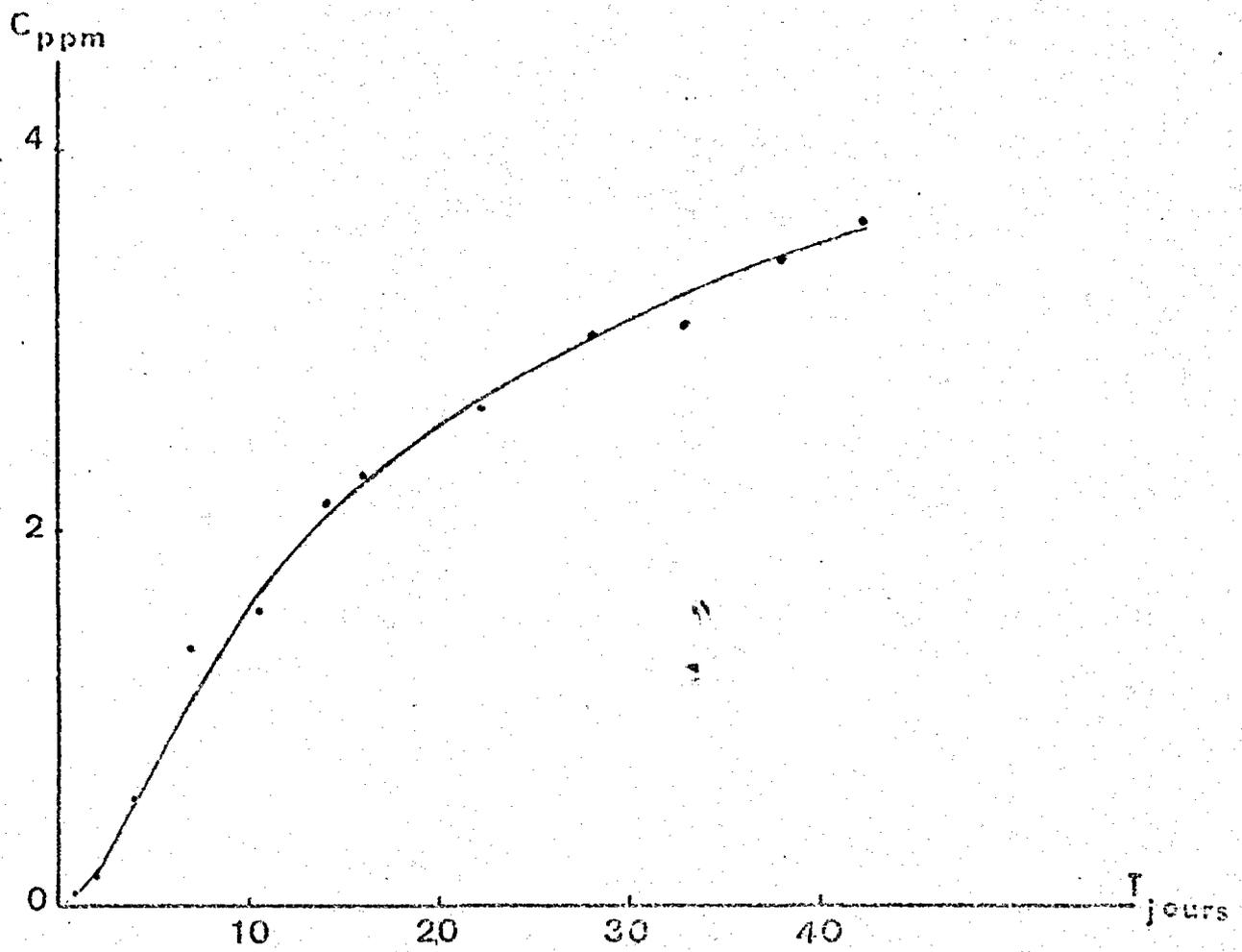


Fig. 2 : Dissolution du plomb provenant du PTE dans l'eau de mer en fonction du temps, à la lumière.

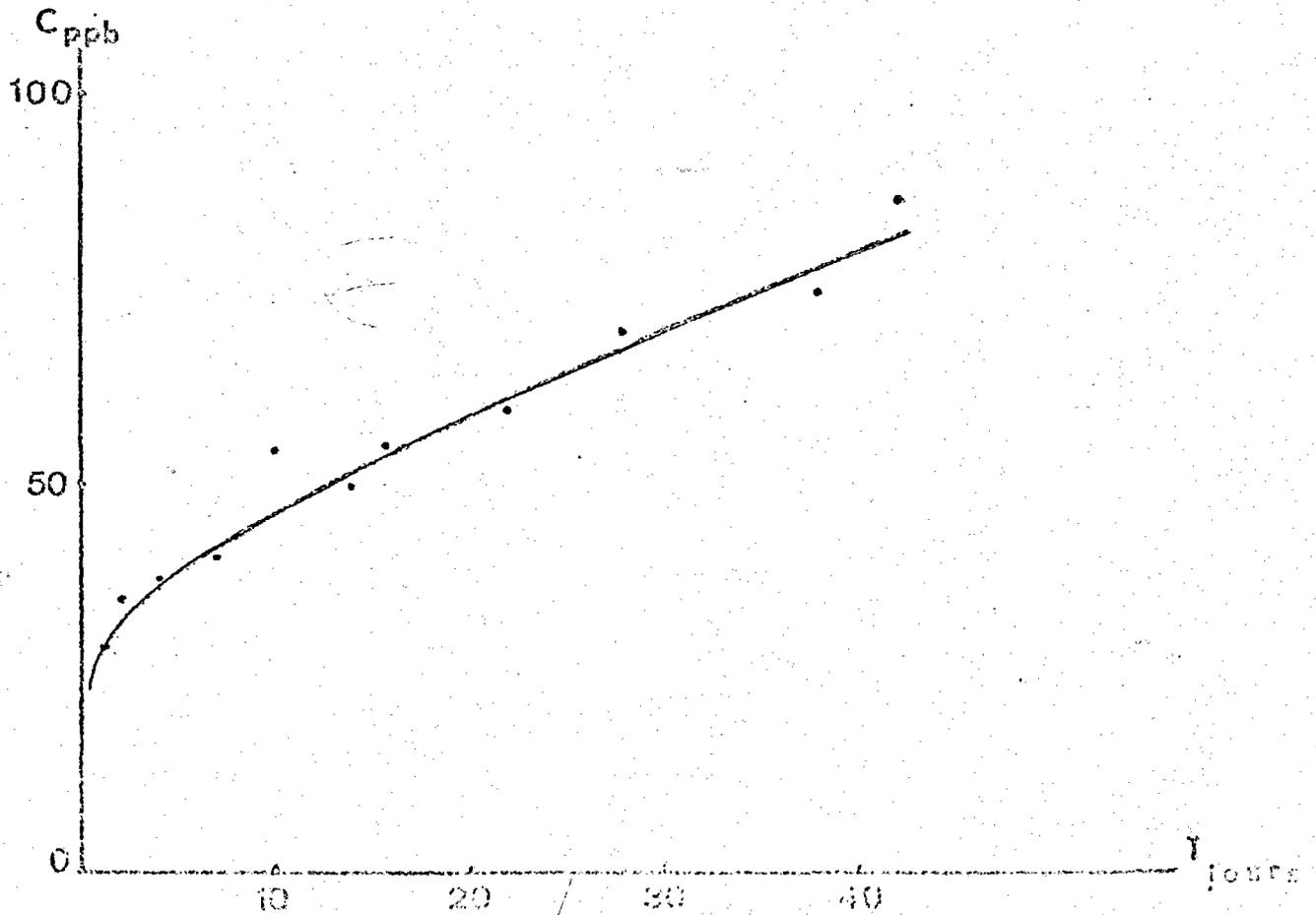


Fig. 3 : Dissolution du plomb provenant du PTE dans l'eau de mer en fonction du temps, à l'obscurité.

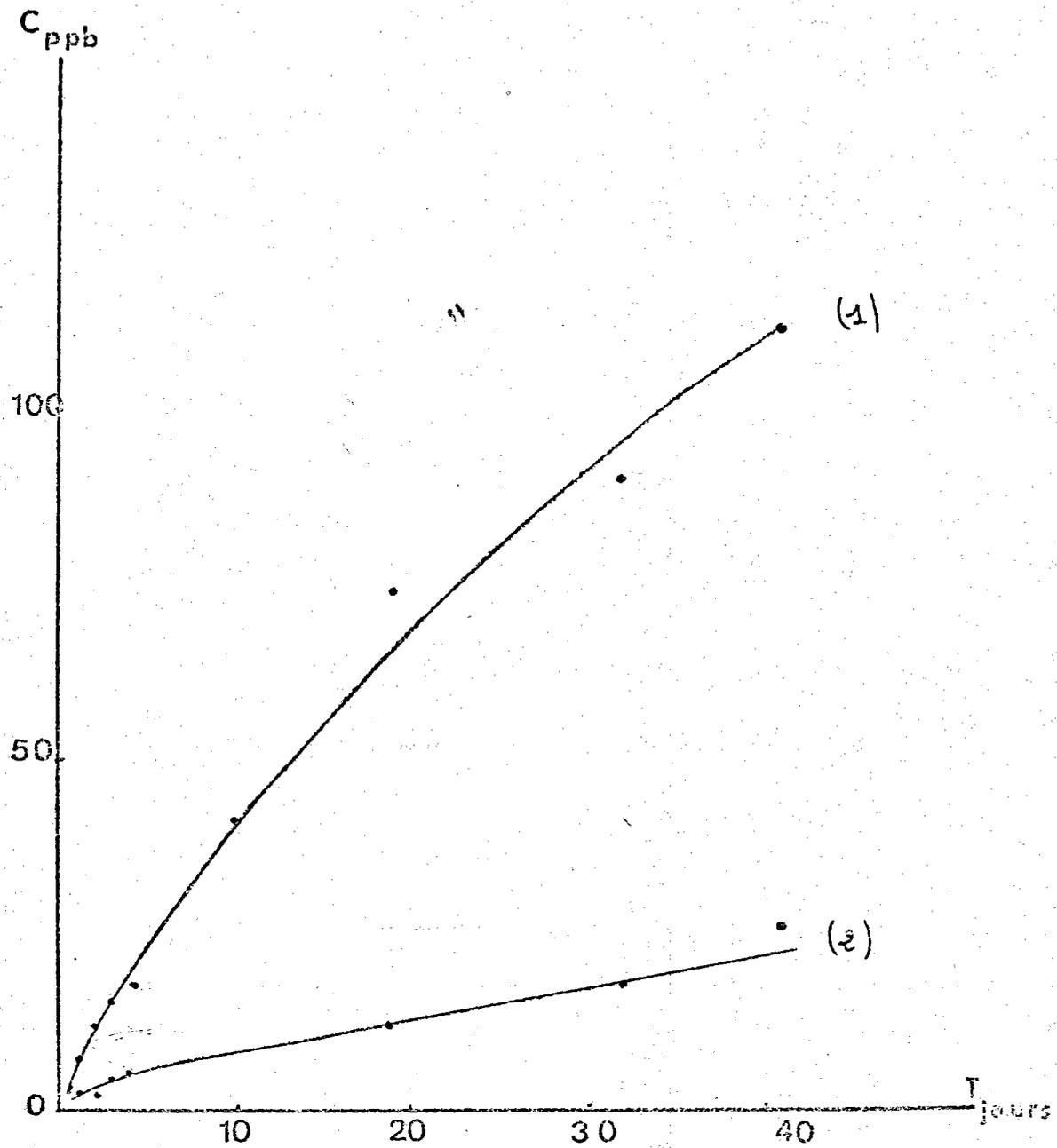


Fig. 4 : Dissolution du plomb provenant du PTM dans l'eau de mer en fonction du temps, à la lumière (1) et à l'obscurité (2).

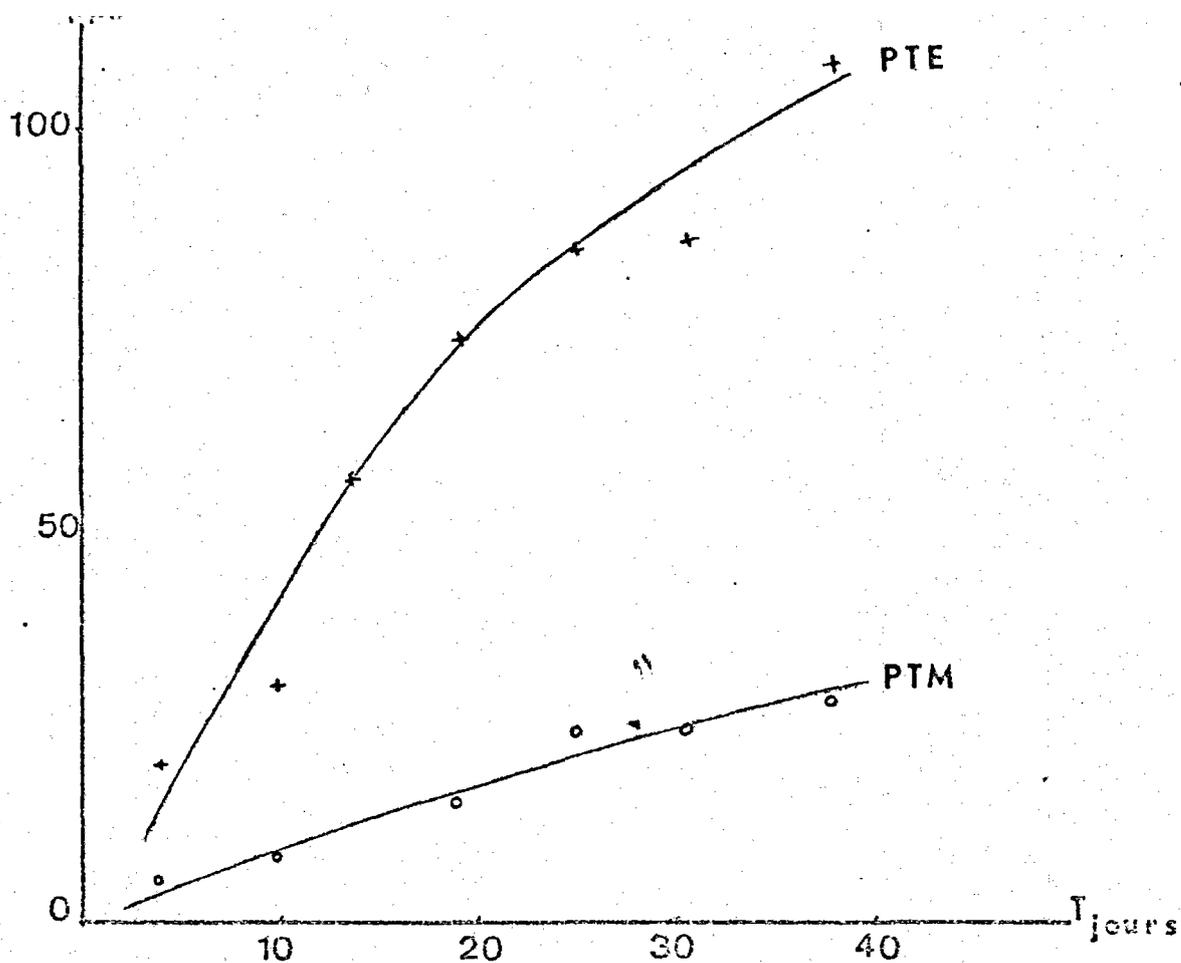


Fig. 5 : Concentration du plomb dans l'eau lors de la dégradation de PTE et PTM dans la phase sédimentaire.

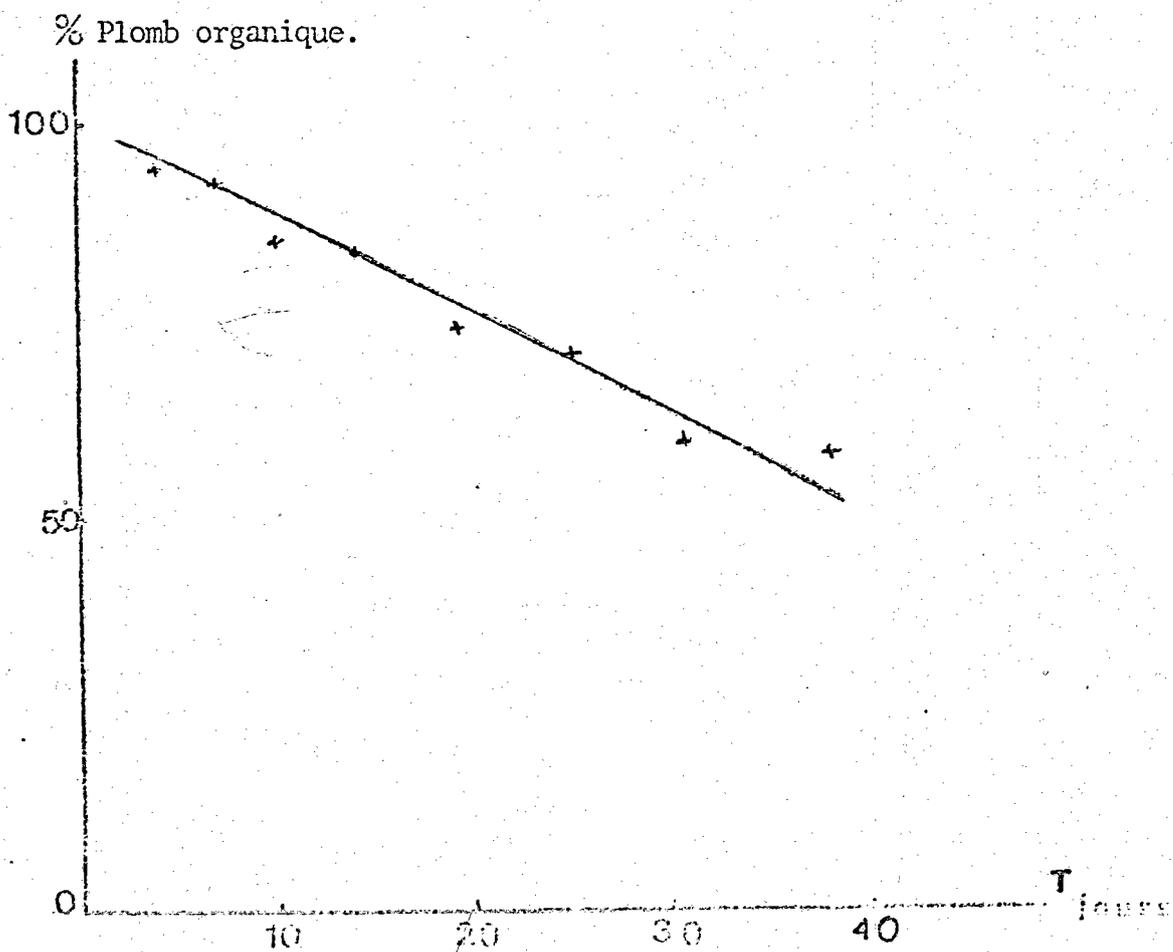


Fig. 6 : % plomb organique restant dans la phase sédimentaire lors de la dégradation du PTE en fonction du temps.

5.5 - Conclusions sur le comportement du PIM et PTE dans le milieu marin.

Les essais réalisés n'ont pas porté sur la détermination et l'analyse des diverses formes chimiques de dégradation naissantes dans le milieu. Nous ne disposons pas pour l'instant d'un appareillage susceptible de doser les produits organiques. En analysant le plomb minéral, nous arrivons cependant à des conclusions intéressantes :

- De par leurs propriétés physico-chimiques, densité supérieure à 1,5 et insolubilité dans l'eau, les produits PTE et PIM introduits dans une masse d'eau, atteignent rapidement la phase sédimentaire. En aucun cas, ces produits ne se dispersent instantanément dans la masse d'eau.

- La dissolution de ces produits dans l'eau sera d'autant plus faible que ceux-ci seront piégés dans la masse sédimentaire du fond. La nature du fond marin jouera un rôle déterminant dans la dégradation des produits. Dans le cas d'un fond rocailleux, il se formera une nappe de produits insolubles très concentrée pouvant éventuellement se déplacer sur le fond sous l'action des courants ; dans le cas d'une plaine sablonneuse ou d'une phase sédimentaire relativement dense, les produits vont en partie pénétrer au sein de la couche sédimentaire. Les produits resteront fixés à l'interface eau - sédiment et vont se dégrader lentement en donnant des dérivés de dégradations qui sont vraisemblablement restés adsorbés au sédiment ou précipités (sels de plomb) sur celui-ci. Dans le cas d'un sédiment peu dense, les produits vont entièrement pénétrer la couche sédimentaire. La dégradation s'effectuera, non plus à l'interface, mais au sein de la masse sédimentaire. Quelque soit le cas, le volume d'eau et la surface sédimentaire touchés resteront relativement faibles.

- Nous avons vu aussi, que la lumière a une action très bénéfique sur la dégradation du PTE et du PTM. Dans le cas du PTE, la vitesse de dégradation du plomb organique à l'état de plomb minéral est considérablement accélérée. Il est donc bien évident, que lors d'une pollution accidentelle, la profondeur jouera un rôle important. La dégradation sera d'autant plus rapide que les produits reposeront sur un fond peu profond et bien éclairé. Dans un milieu turbide, peu propice au passage des rayons U.V., la dégradation sera lente. Notons d'autre part que des critères tels que la teneur en oxygène dissous, la pression, la température, peuvent activer ou freiner les processus de dégradation.

- Nous avons obtenu ces résultats en milieu statique et fermé en laboratoire. De plus nous n'avons pu contrôler que le plomb minéral. Afin d'étudier les mécanismes de dégradation dans le milieu marin du PTE et PTM à l'état de plomb minéral, il est indispensable de développer un outil analytique permettant de mesurer les formes alkylées formées au cours de la dégradation. De plus, dans le PTE et PTM utilisés dans l'industrie outre le plomb tétra éthyl et le plomb tétra méthyl proprement dit, sont présents aussi des composés adjuvants (dichloro éthane - dibromo éthane) dont le comportement en milieu marin est aussi très mal connu (solubilité, dérivés chlorés et bromés formés).

6 - POURSUITE DU TRAVAIL.

Ces tests préliminaires sont essentiellement qualitatifs. Toutes les analyses ont porté sur des mesures de plomb minéral. Les techniques d'absorption atomique ne permettent pas en effet d'analyser et de différencier des composés organiques. Afin d'étudier les processus de dégradation du PTE et caractériser de manière qualitative et quantitative les di-

vers produits de dégradation attendus $\text{Et}_3 \text{Me Pb}$; $\text{Et}_2 \text{Me Pb}$; $\text{Et}_1 \text{Me}_3 \text{Pb}$; $\text{Me}_4 \text{Pb}$, (ainsi que d'autres produits dérivés bromés, chlorés, pouvant apparaître du fait de la présence de quantités non négligeables de dichloro éthane et dibromo éthane entrant dans la composition des PTE et PTM commerciaux), il est indispensable d'avoir recours à d'autres techniques analytiques. Parmi celles-ci, citons :

- la chromatographie en phase gazeuse à détection à capture d'électrons ou d'ionisation de flamme, valable, surtout pour le dosage de micro-traces (ordre du ng exprimé en Pb).
- le couplage chromatographie - absorption atomique = une colonne chromatographique classique permet de séparer les constituants ; la détection se fait au moyen d'un four en silice sans flamme - (dosage de l'ordre du μg exprimé en Pb).

Cette technique de couplage a déjà fait l'objet de plusieurs applications : dosage d'organo-métalliques (dérivés de As, Se, Pb, Hg, Sn) dans l'air, l'eau, les matériaux biologiques (voir annexe II).

Il est donc possible d'envisager l'application de telles techniques pour différencier les divers alkyls plomb formés lors d'une dégradation ou inversement de suivre leur formation lors des réactions de méthylation dans les phases sédimentaires.

Un tel système analytique présente l'avantage de pouvoir séparer les divers composés alkylés, et les doser soit à l'état de micro-traces (< ng Pb) en utilisant le détecteur à capture d'électrons, soit de l'ordre du μg exprimé en Pb en utilisant la technique du four comme moyen de détection.

Programme de travail à venir :

- mise en fonctionnement d'un outil analytique capable d'identifier et de doser les diverses formes organo-métalliques.
- recherche et contrôle des dérivés de dégradation du PTE et PIM en milieu marin.
- étude des mécanismes de dégradation.

BIBLIOGRAPHIE.

J.M. WOOD. Science, 183, (1974), 1049-1052.

S. JENSEN, A. JERNELOV. Nature, (1969), 223, 753.

C.A. BACHE et coll. Science, (1971), 172, 951.

P.T.S. WONG, Y.K. CHAU, P.L. LUXON. Nature, Vol. 253, n° 5489, pp. 263-264, (1975).

Y.K. CHAU, P.T.S. WONG et al. Science, Vol. 192, pp. 1130-31, (1976).

CANTUTI et CANTONI. Journal of chromatography, 33, (1968), 641-647.

J.T. COKER. Analytical chemistry, Vol. 47, n° 3, Mars 1975.

Y.K. CHAU, GOULDEN. Analytica chimica acta, 85, (1976), 421-424.

G.R. SIROTA and J.F. UTHE. Analytical chemistry, Vol. 49, n° 6, May 1977.

CHRIS J. CAPPON. Analytical chemistry, Vol. 49, n° 3, (1977).

BOLANOWSKA, WANDA. (1968), Distribution and excretion of triethyllead in rat
British J. Indust. Med., Vol. 25, p. 203-208.

BOLANOWSKA, WANDA et H. GAREZYNSKI. (1968), Metabolism of tetraethyl lead in
rabbits. Medycyna Pracy, Vol. 19, n° 3, p. 235-243.

BOLANOWSKA, WANDA and Justyna M. WINIEWSKA. Knypl. (1971), Dealhylation of tetraethyllead in the homogenates of rat and rabbit tissues. Biochem. Pharmacol., Vol. 20, p. 2108-2110.

PANEIH et Coll. Z. Elektrochem. 37, 577, (1931).

SIMONS, MAC NAMEE, HURD. J. Phys. Chem., 36, 939, (1932).

MEINERT. J. Am. Chem. Soc., 55, 979, (1933).

Documents OCTEL.

ANNEXE I

TOXICITE DES PRODUITS

PRECAUTION A PRENDRE

RISQUES

Risques d'incendie [1, 3].

Le plomb tétraméthyle et le plomb tétraéthyle sont des liquides inflammables (points d'éclair : 38 et 93 °C en coupelle fermée).

En outre, ils peuvent réagir vivement avec certains produits (cf. propriétés chimiques).

Les composés antidétonants que l'on trouve dans le commerce et qui contiennent de 50 à 65 % de ces composés alkylés du plomb sont également inflammables.

Les agents d'extinction préconisés sont l'eau pulvérisée, les poudres, les mousses et l'anhydride carbonique.

En raison de la toxicité du plomb tétraméthyle, du plomb tétraéthyle et de leurs produits de combustion, les personnes chargées de la lutte contre l'incendie seront équipées d'appareils respiratoires autonomes.

Pathologie - Toxicologie [1, 7, 13, 14, 15, 16].

Le plomb tétraméthyle et le plomb tétraéthyle peuvent provoquer des intoxications par inhalation mais surtout par pénétration transcutanée, plus rarement par voie digestive.

En raison de leur affinité pour les graisses, ils se fixent sur les lipides cérébraux et provoquent une encéphalopathie.

Les signes d'alarme ont une particulière importance : insomnie, parfois troubles digestifs, plus rarement hypotension, accélération ou ralentissement du rythme cardiaque, hypothermie.

L'encéphalopathie se manifeste souvent brutalement de la manière suivante : confusion mentale hallucinatoire, troubles neurologiques (tremblements, hyperréflexie, mydriase) avec atteinte profonde de l'état général. Contrastant avec la gravité de l'intoxication, les recherches biologiques sont à peu près négatives. Seules la plombémie et la plomburie viennent confirmer le diagnostic. Le pronostic est sévère.

Certaines manifestations toxiques peuvent exister isolément rendant le diagnostic difficile. Très trompeuses sont les formes dépressives et les formes cutanées caractérisées par les symptômes suivants : phlyctènes, desquamation, ulcérations, troubles trophiques des ongles. Plus évocateurs sont les cas où, à côté des troubles psychiques, des signes de saturnisme classique apparaissent.

La valeur limite de concentration du plomb tétraméthyle dans l'air a été fixée par les hygiénistes américains, en 1974, à 0,15 mg/m³ ; celle du plomb tétraéthyle a été fixée à 0,1 mg/m³.

1. PRECAUTIONS DE SECURITE POUR LA MANIPULATION

1.1. GENERALITES

Les règles qui suivent doivent être observées pour assurer la sécurité de toutes les personnes qui manipulent un Composé, ou un Composé Dilué dans les laboratoires. Seuls les chimistes ou les laborantins spécialement agréés et reconnus aptes physiquement peuvent manipuler ces liquides (voir le Manuel Section 5 ou le Livret 20).

Toutes les fois que c'est possible, le travail doit être effectué dans une hotte à fumées convenablement conçue. La Figure 1 montre les principales caractéristiques d'une hotte à fumées bien disposée pour la manipulation de Composé ou de Composé Dilué. La hotte à fumées devra être construite en matériaux non absorbants : l'extérieur en métal et en verre, l'intérieur en métal ou en céramique. Le ventilateur aspirant devra faire entrer l'air dans la hotte à une vitesse de 30 m/min, au moins, quand le châssis avant est ouvert jusqu'à une hauteur de 600 mm. Le déflecteur devra être disposé pour donner un courant d'air horizontal. Tous les bords du plan de travail devront être surélevés d'au moins 6 mm, pour retenir les petits débordements. Les portes du compartiment devront comporter une grille de ventilation à la partie basse.

Si l'on ne dispose pas de hotte à fumées, l'opérateur devra porter un appareil respiratoire avec masque complet, et travailler de préférence en plein air (voir le Manuel, Section 5, ou le Livret 20). Cette façon de faire devra être considérée comme provisoire, en attendant l'installation d'une hotte à fumées.

- NE JAMAIS LAISSER LE COMPOSE VENIR AU CONTACT DE LA PEAU.
- NE JAMAIS PRELEVER LE COMPOSE (OU LE COMPOSE DILUE) PAR ASPIRATION A LA PIPETTE.
- NE PAS RESPIRER LES VAPEURS.
- PORTER DES GANTS SOUPLES EN P.V.C.
- PORTER UN TABLIER EN P.V.C. OU EN CAOUTCHOUC.
- APRES AVOIR MANIPULE DU COMPOSE, OU DU COMPOSE DILUE, SE LAVER LES MAINS A FOND, A L'EAU ET AU SAVON.

1.2. COMMENT TRAITER LES RESIDUS ET LES DEBORDEMENTS

De petites quantités de résidus (disons: moins de 20 ml) peuvent être décomposées sur un plateau, dans la hotte à fumées. Le réactif à utiliser de préférence pour la décomposition est une solution à 10% en volume de chlorure de sulfuryle dans du pétrole; on devra y ajouter 0,1% de nitrobenzène, pour lui donner plus de stabilité. Cette solution devra être conservée dans une bouteille à bouchon ordinaire, à l'abri de la lumière pour éviter la décomposition. Son action sera accélérée si on y ajoute 0,1% de pyridine, immédiatement avant usage; cette addition est essentielle pour les Composés contenant du TML. Le chlorure de sulfuryle ne doit pas être utilisé seul, ou en concentrations supérieures à 10%. A sa place, on peut aussi employer une solution à 10%, en volume, de brome dans du tétrachlorure de carbone. Le brome en excès peut être éliminé par ébullition.

On détruira les quantités importantes de résidus par dilution avec dix fois leur volume de pétrole, et on les brûlera ensuite (voir le Manuel, Section 6, ou le Livret 20). Avoir toujours sous la main une réserve de pétrole.

NE JAMAIS VERSER DE SOLUTION CONTENANT DU CHLORURE DE SULFURYLE OU DU BROME DANS LA BOUTEILLE AUX RESIDUS. AVOIR TOUJOURS SOUS LA MAIN DES CHIFFONS ABSORBANTS ET DU "SPILSORB" OU DU "DRESSER-DRI", EN CAS DE DEBORDEMENTS.

Après emploi, ces matériaux devront être placés dans une poubelle portant une étiquette appropriée et munie d'un couvercle; cette poubelle sera gardée dans la hotte à fumées pour cet usage. Les absorbants devront être détruits par la suite, en les incinérant.

NE JAMAIS JETER DES MATIERES ABSORBANTES CONTENANT UN DECONTAMINANT DANS LA POUBELLE AUX RESIDUS.

1.3. DECONTAMINATION DE L'APPAREILLAGE

Tous les ustensiles en verre qui ont été utilisés pour la manipulation du Composé ou du Composé Dilué devront être décontaminés après usage en les plongeant pendant une heure dans une solution de chlorure de sulfuryle dans du pétrole. La solution de chlorure de sulfuryle utilisée peut être évacuée par les tuyaux de vidange, avec beaucoup d'eau. Une autre méthode de décontamination consiste à rincer les récipients au pétrole, et à les traiter ensuite avec une solution de brome dans du tétrachlorure de carbone. Quel que soit le traitement adopté, les récipients devront être ensuite lavés avec de l'eau contenant un détergent approprié (Teepol ou Lissapol M par exemple).

Pour décontaminer la verrerie, on peut aussi se servir d'autres agents oxydants, comme une solution aqueuse de permanganate de potassium, ou de l'acide nitrique dilué.

NE PAS SE SERVIR DE PERMANGANATE DE POTASSIUM SEC, NI D'ACIDE NITRIQUE CONCENTRE; ON RISQUERAIT DE PROVOQUER UNE EXPLOSION.

Certains matériaux absorbants tels que le caoutchouc ou le papier filtre (voir le Manuel, Section 5, ou le Livret 20) ne peuvent être décontaminés, et doivent être jetés dans la poubelle à résidus, pour destruction ultérieure.

- NE JAMAIS LAISSER LE COMPOSE VENIR AU CONTACT DE LA PEAU.
- NE JAMAIS PRELEVER LE COMPOSE (OU LE COMPOSE DILUE) PAR ASPIRATION A LA PIPETTE.
- NE PAS RESPIRER LES VAPEURS.
- PORTER DES GANTS SOUPLES EN P.V.C.
- PORTER UN TABLIER EN P.V.C. OU EN CAOUTCHOUC.
- APRES AVOIR MANIPULE DU COMPOSE, OU DU COMPOSE DILUE, SE LAVER LES MAINS A FOND, A L'EAU ET AU SAVON.

1.2. COMMENT TRAITER LES RESIDUS ET LES DEBORDEMENTS

De petites quantités de résidus (disons: moins de 20 ml) peuvent être décomposées sur un plateau, dans la hotte à fumées. Le réactif à utiliser de préférence pour la décomposition est une solution à 10% en volume de chlorure de sulfuryle dans du pétrole; on devra y ajouter 0,1% de nitrobenzène, pour lui donner plus de stabilité. Cette solution devra être conservée dans une bouteille à bouchon ordinaire, à l'abri de la lumière pour éviter la décomposition. Son action sera accélérée si on y ajoute 0,1% de pyridine, immédiatement avant usage; cette addition est essentielle pour les Composés contenant du TML. Le chlorure de sulfuryle ne doit pas être utilisé seul, ou en concentrations supérieures à 10%. A sa place, on peut aussi employer une solution à 10%, en volume, de brome dans du tétrachlorure de carbone. Le brome en excès peut être éliminé par ébullition.

On détruira les quantités importantes de résidus par dilution avec dix fois leur volume de pétrole, et on les brûlera ensuite (voir le Manuel, Section 6, ou le Livret 20). Avoir toujours sous la main une réserve de pétrole.

NE JAMAIS VERSER DE SOLUTION CONTENANT DU CHLORURE DE SULFURYLE OU DU BROME DANS LA BOUTEILLE AUX RESIDUS. AVOIR TOUJOURS SOUS LA MAIN DES CHIFFONS ABSORBANTS ET DU "SPILSORB" OU DU "DRESSER-DRI", EN CAS DE DEBORDEMENTS.

Après emploi, ces matériaux devront être placés dans une poubelle portant une étiquette appropriée et munie d'un couvercle; cette poubelle sera gardée dans la hotte à fumées pour cet usage. Les absorbants devront être détruits par la suite, en les incinérant.

NE JAMAIS JETER DES MATIERES ABSORBANTES CONTENANT UN DECONTAMINANT DANS LA POUBELLE AUX RESIDUS.

1.3. DECONTAMINATION DE L'APPAREILLAGE

Tous les ustensiles en verre qui ont été utilisés pour la manipulation du Composé ou du Composé Dilué devront être décontaminés après usage en les plongeant pendant une heure dans une solution de chlorure de sulfuryle dans du pétrole. La solution de chlorure de sulfuryle utilisée peut être évacuée par les tuyaux de vidange, avec beaucoup d'eau. Une autre méthode de décontamination consiste à rincer les récipients au pétrole, et à les traiter ensuite avec une solution de brome dans du tétrachlorure de carbone. Quel que soit le traitement adopté, les récipients devront être ensuite lavés avec de l'eau contenant un détergent approprié (Teepol ou Lissapol M par exemple).

Pour décontaminer la verrerie, on peut aussi se servir d'autres agents oxydants, comme une solution aqueuse de permanganate de potassium, ou de l'acide nitrique dilué.

NE PAS SE SERVIR DE PERMANGANATE DE POTASSIUM SEC, NI D'ACIDE NITRIQUE CONCENTRE; ON RISQUERAIT DE PROVOQUER UNE EXPLOSION.

Certains matériaux absorbants tels que le caoutchouc ou le papier filtre (voir le Manuel, Section 5, ou le Livret 20) ne peuvent être décontaminés, et doivent être jetés dans la poubelle à résidus, pour destruction ultérieure.

ANNEXE II

COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE - ABSORPTION ATOMIQUE

(principe, application à l'analyse des organo-métalliques,
dans les essences, l'air, les matériaux biologiques...).

ANALYSE DE PTE ET PTM
 DANS LES ESSENCES PAR
 GC/A.A. flamme -
 (d'après D.T. COKER - 1975).

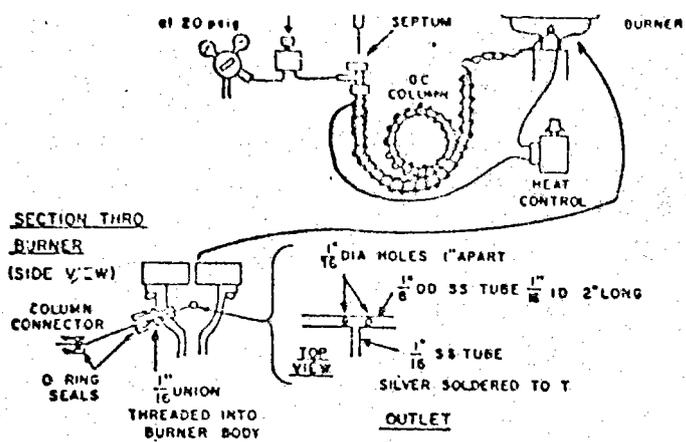


Figure 1. Layout of equipment

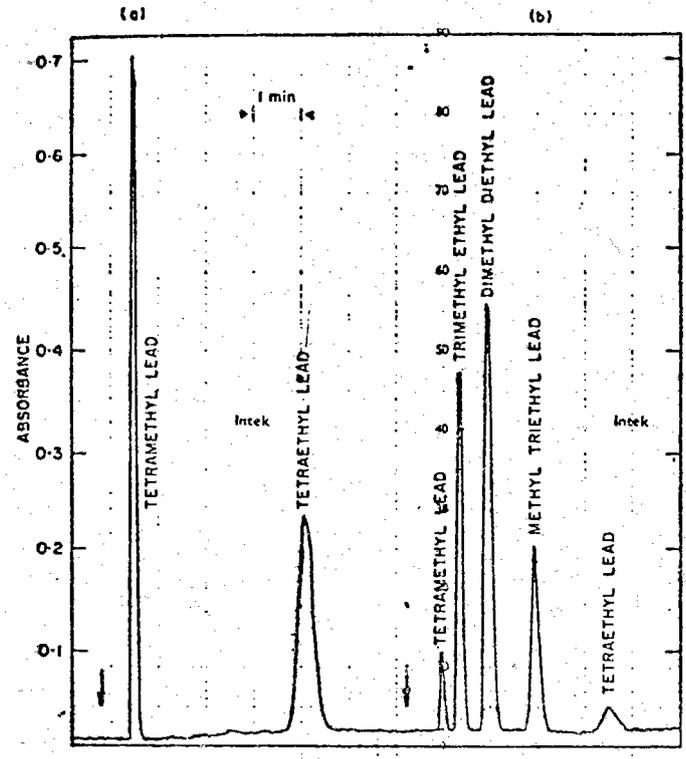


Figure 2. 5- μ l injection of gasolines containing (a) 0.40 g/l. Pb as TML and TEL; (b) 0.40 g/l. Pb as mixed alkyls, TML to TEL.

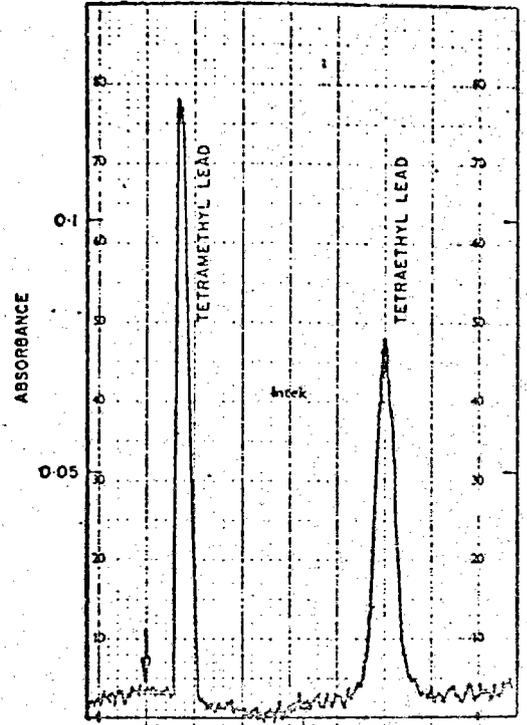


Figure 3. 100- μ l injection of gasoline containing 3 ppm (wt vol) lead as TML and 3 ppm (wt vol) of lead as TEL

Table I. Comparison of GC/AAS and XRF Results on Gasolines Blended to 0.60 g/l. Pb^a

GC/AAS		Total Pb, g/l.	XRF Total Pb, g/l.
Pb (g/l.) as			
TEL	TML		
0.59	0.01	0.60	0.63
0.57	0.01	0.58	0.54
0.61	0.01	0.62	0.61
<0.01	0.57	0.57	0.56
0.60	<0.01	0.60	0.57
0.58	<0.01	0.58	0.59
0.57	0.01	0.58	0.60
<0.01	0.59	0.59	0.56
<0.01	0.58	0.58	0.55
<0.01	0.59	0.59	0.56

^a Av: 0.59 and 0.58, respectively. T test = 1.17. (90% significance factor = 1.73).

Table II. Ten Consecutive Repeat Analyses of a Gasoline Containing 0.20 g/l. Pb each as TML and TEL

TML	TEL
0.205	0.207 g/l Pb
0.200	0.209
0.200	0.205
0.202	0.205
0.205	0.205
0.195	0.193
0.200	0.191
0.198	0.198
0.200	0.191
0.198	0.193
Av: 0.200	0.200
Range: 0.195-0.205	0.191-0.209
Repeatability (10 repeats)	0.023
0.010	
Repeatability (1st 5 repeats)	0.0072
(2nd 5 repeats)	0.0082

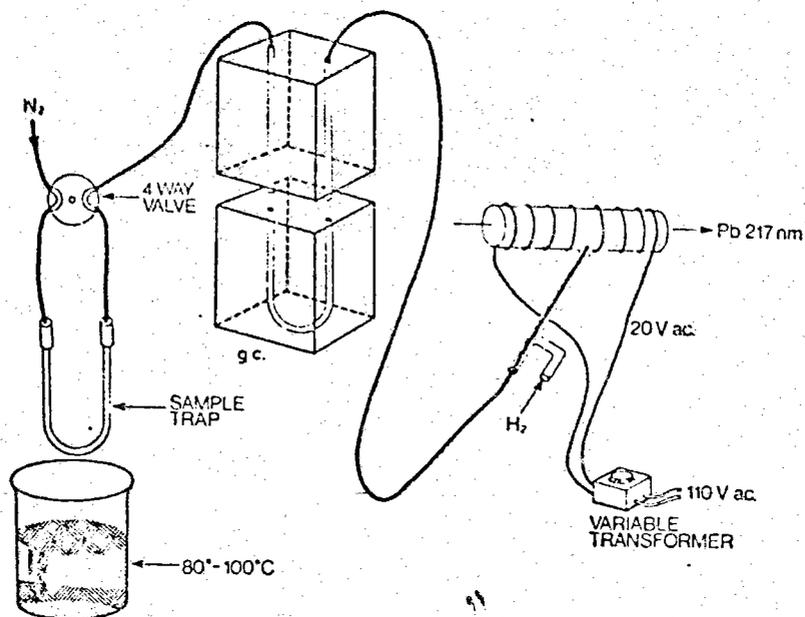


Fig. 1. Schematic diagram showing the interfacing of the g.c.-a.a.s. system.

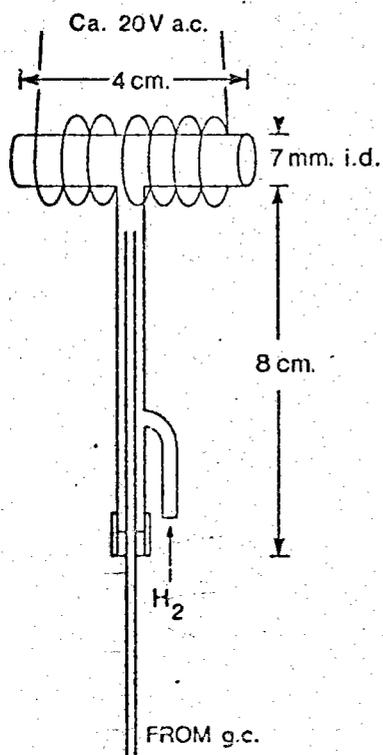


Fig. 2. Silica furnace.

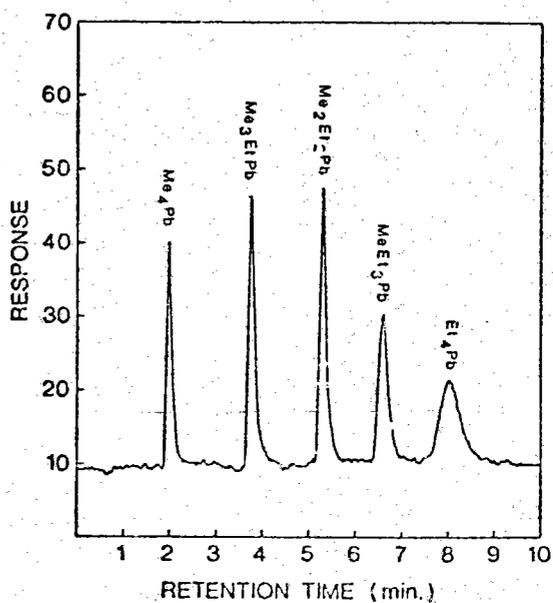


Fig. 3. Recorder tracings for a mixture of five tetraalkyllead compounds. Each peak represents ca. 5 ng of the compound expressed as lead.

COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE - ABSORPTION ATOMIQUE (Four en silice).

ANALYSE D'ALKYLS PLOMB DANS L'AIR.

(d'après Y.K. CHAU - 1976).

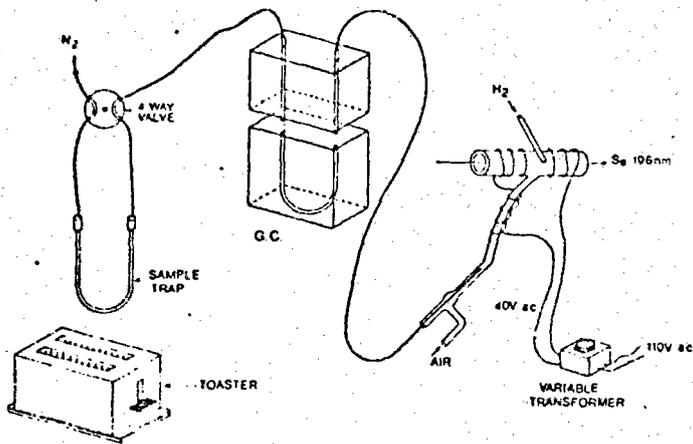


Figure 1. Schematic diagram of the GC-AAS setup

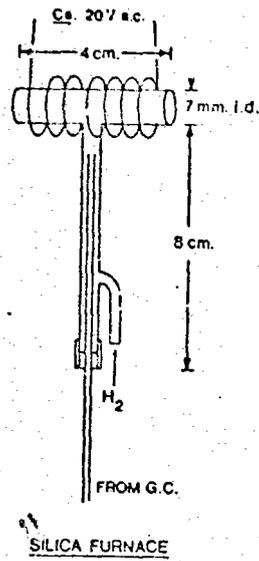


Fig. 2. Silica furnace for Pb analysis.

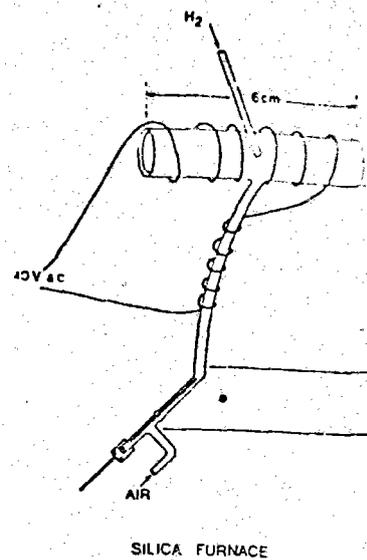


Fig. 3. Silica furnace for Se analysis

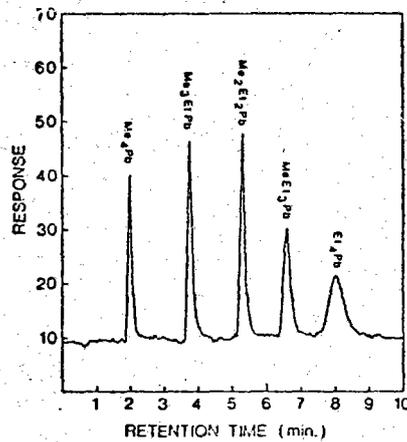


Fig. 4. Recorder tracings of tetraalkyllead compounds. Each peak represents approximately 5 ng of the compound expressed as Pb.

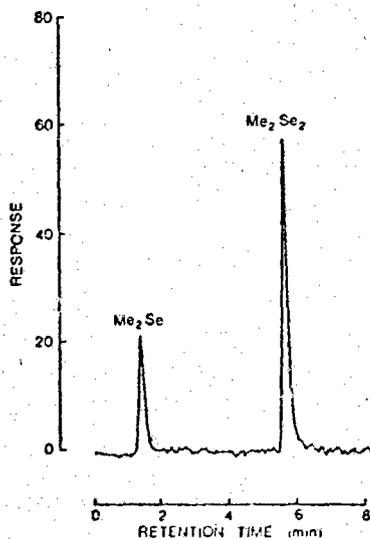


Fig. 5. Recorder tracings of dimethyl selenide (10 ng Se) and dimethyl diselenide (16 ng Se).

COUPLAGE CHROMATOGRAPHIE - ABSORPTION ATOMIQUE - SCHEMAS DES FOURS EN SILICE
 POUR L'ANALYSE D'ALKYLS PLOMB ET D'ALKYLS SELENIUM - (d'après Y.K. CHAU - 1975)

Table I. Sample Preparation

Preparation	Samples
Whole sample	Blood, grain, sediment, urine, water
Aqueous homogenate	Feces, fish, sediment, soft tissue
Alkaline digest	Blood, feces, fish, grain, hair, soft tissue

Table II. Gas Chromatography

Column: Coiled glass, 1.22-m length, 4-mm i.d.
 Packing: 1.5%, OV-17 + 1.95%, QF-1 on 80/100 Chromosorb W-HP (Alltech Associates)

Instrument settings:

Temperature, °C:	Inlet	Column	Detector
MeHg, EtHg	130	110	150
PhHg	185	180	185

Carrier flow rate: 120 cm³/min, nitrogen

Detector settings:

Sensitivity: 3×10^{-9} A full-scale (AFS)

Suppression current: $1-2 \times 10^{-7}$ A

Potential: 5 V

Retention times, min

MeHgBr: 0.6 EtHgBr: 1.6 PhHgBr: 2.0

Table III. Analytical and Recovery Data

Sample	Added MeHgCl ^a (ng/g)	Mean ^b (ng/g)	% Mean deviation	% Relative accuracy ^c	% Recovery (average)
Blood	139.2	141.4	1.3	1.6	79.8
Feces	12.7	12.4	4.9	2.4	86.3
Liver	196.1	203.6	2.8	3.8	85.0
	Added HgCl ₂ ^a				
Blood	198.0	194.6	3.4	1.7	83.4
Feces	22.4	21.9	5.6	2.2	88.2
Liver	192.7	190.1	1.3	1.3	81.5

^a Whole sample. All samples were analyzed as alkaline digests. ^b Mean values are the average of three analyses. All have been corrected for recovery. ^c Percent relative accuracy of the mean.

Table IV. GC-AA Intercomparison Study

Sample	ppm Hg		
	GC	AA as MeHg	GC/AA
Fish	1.10	1.06	1.04
Hair	266.2	272.9	0.98
Muscle	0.72	0.70	1.03
	as EtHg		
Blood	0.72	0.77	0.94
Kidney	0.66	0.68	0.97
	as inorganic		
Blood	0.59	0.57	1.04
Fish	0.08	0.07	1.14
Sediment	0.17	0.19	0.89

DETERMINATION DU MERCURE ET COMPOSES ORGANOMERCURIELS DANS LES MATERIAUX BIOLOGIQUES

PAR CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE - (d'après CHRIS J. CAPPON - 1977)

Table I. Recovery of Tetraalkyllead Compounds from Cod Liver Homogenate

Compound	Amount added, $\mu\text{g Pb}$	Amount added, ppb	Total Pb present prior to spike, μg	Total Pb found after spike, μg	Amount of spike found, μg	Recovery %
Tetramethyllead	0.10	20	0.25	0.38	0.13	130
	0.10	20	0.27	0.40	0.13	130
	0.50	100	0.06	0.575	0.515	103
	0.50	100	0.06	0.625	0.565	113
Tetraethyllead	0.10	20	0.14	0.21	0.07	70
	0.10	20	0.16	0.26	0.10	100
	0.50	100	1.056	1.548	0.492	98
	0.50	100	0.053	0.65	0.542	119
	0.50	100	0.045	0.42	0.375	75

Table II. Concentrations of Total Lead and Tetraalkyllead in Various Marine Tissues

Tissue	Concentration total Pb, ppm	Concentration PbR ₄ , ppm	% tetraalkyl of total lead
Frozen cod (liver homogenate)	0.39 ± 0.04	0.037 ± 0.003	9.5
Large, freshly killed cod (liver homogenate)	0.52 ± 0.05	0.010 ± 0.001	24
Small, freshly killed cod, (2 separate lobes analyzed)	A. 0.21 ± 0.04 ^a	0.028	13.3
	B.	0.044	20.9
Lobster digestive gland (homogenate)	0.20 ± 0.02	0.162 ± 0.004	81
Frozen mackerel muscle (homogenate)	0.14 ± 0.02	0.054 ± 0.005	38.6
Flounder meal	5.34 ± 1.02	4.79 ± 0.32	89.7

^a For total lead determination, both lobes blended.

Table III. Extraction of Di- and Tri-Substituted Alkyl Lead Compounds into Benzene Phase

Compound	Percent extraction into benzene phase	
	After 1st extraction	After 2nd extraction
Diethyllead dichloride	7.1	0
Trimethyllead acetate	0.4	0

ANALYSE D'ALKYLS PLOMB DANS LE MATERIEL BIOLOGIQUE -

(d'après G.R. SIROTA - 1977).

Table I. Calibration Curves for GC-AA Analyses of Trace Organometal Gases in Nitrogen

Organo-metal ^a	Concentration range, ng	N	r	Slope, m. (\pm % std error) ^b	Intercept, a (\pm % std error) ^c	RSD, % ^d	Sensitivity ψ , $\mu\text{g}^{-1}\text{e}$	Detection limit, δ , ng ^f	Conditions ^g
Me ₃ As	0-320	30	0.965	606,888 (5.13)	-6,465 (77.2)	33.2	516	5	1800°, G, H ₂
Me ₃ As	0-512	28	0.975	757,800 (4.48)	-20,279 (3.30)	44.3	197	14	1800°, P, H ₂
Me ₃ As	0-384	34	0.995	798,021 (1.83)	+13,317 (19.6)	11.5	327	8	1500°, S, H ₂
Me ₃ As	128-1152	13	0.930	218,456 (12.0)	-18,669 (94.4)	910	7.6	285	1700°, S
Me ₃ As	128-1024	8	0.979	130,726 (8.56)	+5,776 (134)	50.9	13.6	180	1700°, S
Me ₃ As ^h	64-1284	25	0.949	296,958 (6.90)	-56,537 (26.9)	122	9.1	228	Pulsed, 2700°, G
Me ₃ As ⁱ	64-1284	25	0.936	176,777 (7.84)	-39,485 (26.1)	102	8.0	259	Pulsed, 2700°, G
Me ₂ Se	0-391	27	0.987	793,756 (3.27)	+11,468 (32.6)	16.7	297	9	1500°, S, H ₂
Me ₂ Se	0-313	29	0.997	1,285,109 (1.56)	+5,047 (44.4)	7.0	386	7	1800°, G, H ₂
Me ₄ Sn	0-363	29	0.988	508,990 (3.08)	+1,077 (237)	18.6	223	12	1300°, G, H ₂
Me ₄ Sn	61-484	14	0.972	425,829 (7.04)	-19,858 (42.7)	72.3	25.9	83	1500°, S, H ₂

^a Ca. 200-400 ppm gaseous organometal in ultra-pure N₂; typically 0.05 to 1.0 cm³ samples taken for GC-AA run. ^b In units of $\mu\text{V s } \mu\text{g}^{-1}$. ^c In units of $\mu\text{V s}$. ^d Calculated at 0.1 μg metal. ^e See reference (18). ^f See reference (20). ^g Ar gas flow from GC at 20 ml min⁻¹ with ca. 1-2 ml min⁻¹ H₂ added as noted. G = graphite furnace tube alone; S = graphite tube fitted with SiO₂ linear; P = graphite tube coated with pyrolytic carbon. ^h Calculated by Method I, see text. ⁱ Calculated by Method II, see text.

Table II. Thermodynamic^a and Kinetic Data Relevant to AA Detection of Selected Organometals

Compound	bp, °C	A ^b	E _a (kcal/mol) ^{b,c}	Decomposition Temp (°C) ^d	Element bp (°C)	Dissociation energy M ₂ (kcal/mol) ^e	Dissociation Energy M-H (kcal/mol) ^f
(CH ₃) ₂ Zn	44	11.2 ^k	47.2 ^k	635	907	7	20
(CH ₃) ₂ Cd	106	11.9 ^h	45.8 ^h	556	765	3	16
(CH ₃) ₂ Hg	93	13.1 ^h	50.1 ^h	553	357	4	9
(CH ₃) ₃ As	52	12.8 ⁱ	54.6 ⁱ	648	(subl) 613	92	65
(CH ₃) ₃ Sb	80	15.2 ^j	57.0 ^j	538	1380	71	
(CH ₃) ₃ Bi	110	14.0 ^j	44.0 ^j	406	1560	45	59
(CH ₃) ₄ Sn	77				2260	47	63
(CH ₃) ₄ Pb	110				1744	24	42
(CH ₃) ₂ Se	55				685	80	73
(CH ₃) ₂ Te	94				1390	63	64

^a Reference (25). ^b $\text{Log}_{10} (k/\text{s}^{-1}) = A - (E_a/2.303 RT)$. ^c E_a \approx M-CH₃ bond dissociation energy. ^d Temperature at which $t_{1/2} = 1$ s, rate constant = 0.693 s⁻¹. $T = E_a / [(0.159 + A)(4.576 \times 10^{-3})] - 273$. ^e For A₂ = 2A, ΔG = dissociation energy - T (31 $\times 10^{-3}$ kcal/mol). ^f H₂ bond energy is 104 kcal/mol. ^g Reference (26). ^h Reference (27). ⁱ Reference (28). ^j Reference (29).

CONSIDERATIONS PHYSIQUES ET CHIMIQUES SUR
L'ANALYSE D'ORGANOMETAUX PAR COUPLAGE
CHROMATOGRAPHIE - ABSORPTION ATOMIQUE (four) -
(d'après G.E. PARRIS et COLL. - 1977)

ANNEXE III

ANALYSE DU PLOMB TOTAL ET PLOMB ORGANIQUE
DANS LES BOUES RESIDUELLES DE FOND DE RESERVOIR

(d'après OCTEL)

1. ANALYSE DU PLOMB TOTAL.

1.1. Méthode polarographique.

Etendue de la méthode : entre 20 et 50 000 ppm de plomb en masse / masse.

REACTIFS

Solution de brome, à 30% Diluer 30 ml de brome AnalaR avec du tétrachlorure de carbone, jusqu'à obtenir 100 ml.

Acide nitrique concentré AnalaR.

Acide chlorhydrique à 1 N, environ

Acide ascorbique, qualité R.P.

MODE OPERATOIRE

Toute la verrerie doit être en Pyrex (Boro-silicate). Immédiatement avant usage, elle devra être lavée à l'acide nitrique, puis à l'eau distillée.

Eliminer après décantation, toute liqueur surnageante qui pourrait se trouver dans l'échantillon, puis rendre celui-ci bien homogène en le broyant avec un pilon dans un mortier. Peser un échantillon représentatif de 1 g et l'introduire dans un bécher de 400 ml. Ajouter 20 ml de solution de brome dans le tétrachlorure de carbone, puis 20 ml d'acide nitrique concentré. Couvrir le bécher avec un verre de montre, puis chauffer doucement sur une plaque chauffante jusqu'à ce que le tétrachlorure de carbone et le brome se soient évaporés. Evaporer la solution presque jusqu'à siccité. Refroidir, ajouter un nouveau volume de 10 ml d'acide nitrique concentré et recommencer l'évaporation. Verser alors 10 ml d'acide chlorhydrique concentré et, de nouveau, évaporer jusqu'à siccité. La suite du traitement varie selon la méthode choisie pour le dosage du plomb:

Dosage du plomb

Au résidu obtenu après traitement de l'échantillon à l'acide chlorhydrique concentré, ajouter 100 ml d'acide chlorhydrique 1N et chauffer. Filtrer la solution à travers un papier filtre Whatman no 54 pour enlever la matière insoluble. Le dosage polarographique est pratiqué directement sur cette solution.

Il est nécessaire de réduire à l'état ferreux le fer existant. Pour cela, il est recommandé d'ajouter 50 à 100 mg d'acide ascorbique au mercure de la cellule polarographique avant de placer l'échantillon dans la cellule. Si nécessaire, ajouter de nouvelles petites doses d'acide ascorbique à la solution jusqu'à ce que le fer soit complètement réduit à l'état ferreux, ce qui est indiqué par une solution incolore.

Achever le dosage du plomb en suivant les instructions du Manuel correspondant au type de polarographe employé.

CALCUL

Teneur en plomb de la solution (en μg par ml) = B

Masse de l'échantillon prélevé (en g) = C

Teneur totale en plomb de la boue = $\frac{B \times 100}{C}$ ppm de Pb, masse/masse.

1.2. Méthode spectrophotométrique d'absorption atomique.

ETENDUE DE LA METHODE

La gamme normale d'application de la méthode est de 20 à 5000 ppm de Plomb, en masse/masse. Cette gamme peut être étendue jusqu'à 50 000 ppm, en masse/masse (5% masse/masse) en portant la solution préparée à un litre, au lieu de 100 ml.

APPAREILLAGE NECESSAIRE

Spectrophotomètre d'absorption atomique avec lampe à cathode creuse correspondante.

Récipients gradués, en verre. Toute la verrerie doit être en Pyrex (Boro-silicate). Immédiatement avant usage, elle devra être lavée à l'acide nitrique, puis à l'eau distillée.

REACTIFS

Solution de brome à 30%—Diluer 30 ml de brome AnalaR avec 100 ml de tétrachlorure de carbone AnalaR.

Acide nitrique concentré AnalaR.

Acide chlorhydrique concentré AnalaR.

Acide chlorhydrique 1N environ. Diluer 90 ml d'acide chlorhydrique concentré AnalaR jusqu'à un litre avec de l'eau distillée.

SOLUTION STANDARD DE PLOMB

Peser avec précision 0,1599 g de nitrate de plomb AnalaR préalablement séché, les placer dans un bécher de 400 ml et dissoudre par de l'acide chlorhydrique 1N. Verser la solution, dans un flacon gradué de 1 litre, et diluer jusqu'au volume du flacon avec de l'acide chlorhydrique 1N. Agiter avec soin pour bien mélanger.

1 ml contient 100 μg Pb.

MODE OPERATOIRE

Régler l'appareil et l'utiliser suivant les instructions du fabricant.

Longueur d'onde de réglage = 217 nm.

PREPARATION DES COURBES D'ETALONNAGE

(i) Etalonnage de 0 à 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$ Pb.

Dans cinq flacons gradués de 100 ml, verser respectivement 10, 20, 30, 40 et 50 ml de la solution standard de plomb. Diluer jusqu'au volume avec de l'acide chlorhydrique 1N.

Régler le dispositif de mesure pour lire zéro avec l'acide chlorhydrique 1N utilisé comme blanc, puis, avec la solution standard la plus concentrée, déterminer une plage convenable. Aspirer toute la série de solutions standards, et noter la lecture pour chaque solution.

(ii) Etalonnage de 0 à 10 µg/ml Pb.

Dans cinq flacons gradués de 100 ml, verser 2, 4, 6, 8 et 10 ml de la solution standard de plomb. Diluer jusqu'au volume avec de l'acide chlorhydrique 1N.

Régler le dispositif de mesure pour lire zéro avec l'acide chlorhydrique 1N utilisé comme blanc; puis, avec la solution standard la plus concentrée, déterminer une plage convenable. Aspirer toute la série de solutions standards et noter la lecture pour chaque solution.

Etablir une courbe d'étalonnage par points en notant (en µg/ml) les lectures obtenues avec les solutions standards.

DETERMINATION DE LA CONCENTRATION

Eliminer par décantation tout liquide surnageant qui pourrait se trouver dans l'échantillon, bien mélanger, puis peser un échantillon représentatif de un gramme. Placer cet échantillon dans un bécher de 400 ml, et ajouter 20 ml de la solution de brome dans du tétrachlorure de carbone, puis 20 ml d'acide nitrique concentré. Couvrir le bécher avec un verre de montre, puis chauffer doucement sur une plaque chauffante, jusqu'à ce que le tétrachlorure de carbone et le brome se soient évaporés. Evaporer la solution presque jusqu'à siccité. Refroidir, ajouter 10 ml d'acide nitrique et procéder de nouveau à l'évaporation. Puis ajouter 10 ml d'acide chlorhydrique concentré, et, de nouveau, évaporer jusqu'à siccité. Ajouter 75 ml d'acide chlorhydrique 1N au résidu et chauffer doucement. Filtrer la solution à travers un papier filtre Whatman no 54 pour éliminer la matière insoluble et diluer jusqu'à 100 ml avec de l'acide chlorhydrique 1N, dans un flacon gradué.

Aspirer la solution dans le spectrophotomètre d'absorption atomique et noter les résultats.

CALCULS

Sur la courbe d'étalonnage, la concentration du plomb dans la solution, en µg par ml est

= A

Si la masse de l'échantillon prélevé est, en g

= B

La teneur totale en plomb de la boue est donc

= $\frac{A \times 100}{B}$ ppm Pb, en masse/masse

2. ANALYSE DU PLOMB ORGANIQUE SEUL.

2.1. Méthode polarographique.

Etendue de la méthode : entre 10 et 25 000 ppm en Pb (masse / masse).

REACTIFS

Méthanol—Qualité Réactif.

Solution concentrée d'ammoniaque AnalaR, densité 0,88.

Solution de brome à 30%. Diluer 30 ml de brome AnalaR avec du tétrachlorure de carbone, jusqu'à obtenir 100 ml.

Acide chlorhydrique, 1N environ.

Acide nitrique à 5%. Diluer 50 ml d'acide nitrique concentré AnalaR avec de l'eau distillée, jusqu'à obtenir un litre.

Acide nitrique à 1%. Diluer 200 ml d'acide nitrique à 5% avec de l'eau distillée, jusqu'à obtenir un litre.

MODE OPERATOIRE

Toute la verrerie doit être en Pyrex (Boro-silicate). Immédiatement avant usage, elle devra être lavée à l'acide nitrique, puis à l'eau distillée.

Eliminer par décantation tout liquide surnageant pouvant exister dans l'échantillon, ensuite peser une portion représentative de 20 g de boue, introduite dans un flacon de 200 ml en polyéthylène, muni d'une fermeture à vis. Briser tous les morceaux avec un agitateur ordinaire et ajouter 100 ± 2 ml de méthanol. Ajouter encore 0,25 ml de solution concentrée d'ammoniaque (voir Note 1) et agiter l'échantillon pendant 10 minutes dans un agitateur mécanique. Laisser reposer l'échantillon pendant quelques minutes, puis décanter la solution à travers un papier filtre Whatman no 42.

Au moyen d'une pipette, verser 10 ml du filtrat dans un bécher de 250 ml, ajouter de la solution de brome à 30% en excès, puis ajouter 50 ml d'acide nitrique à 5%.

Introduire un volume de 10 ml de méthanol, comme témoin, dans un second bécher de 250 ml. Ajouter la même quantité de brome que celle qui a servi dans le traitement de l'extrait d'échantillon et ajouter 50 ml d'acide nitrique à 5%. Evaporer les deux solutions jusqu'à environ 25 ml. Procéder ensuite avec l'extrait d'échantillon et avec le réactif 'témoin' comme il est indiqué ci-après.

Refroidir la solution et la verser dans une ampoule à décanter de 250 ml. S'il reste un résidu organique dans le bécher, rincer celui-ci avec 25 ml de tétrachlorure de carbone. Ajouter les lavures à l'ampoule à décanter et agiter pendant une minute.

Laisser les deux couches se séparer et transférer la couche de tétrachlorure de carbone dans une seconde ampoule à décanter contenant 10 ml d'acide nitrique à 5%. Agiter pendant 30 secondes, laisser les couches se séparer et éliminer la couche de tétrachlorure de carbone.

Renouveler l'extraction de la solution dans la première ampoule à décanter, en employant 25 ml de tétrachlorure de carbone.

Transférer la couche de tétrachlorure de carbone dans la seconde ampoule à décanter, et extraire au moyen d'acide nitrique à 5% comme précédemment. Eliminer le tétrachlorure de carbone.

Rassembler les deux solutions aqueuses dans le bécher de 250 ml primitif. Cette solution contiendra le plomb minéral correspondant au plomb organique existant à l'origine. Evaporer la solution jusqu'à siccité.

Prendre le résidu obtenu après la minéralisation et dissoudre ce résidu dans 30 ml, environ, d'acide chlorhydrique approximativement 1N. Filtrer si nécessaire, et laver le résidu avec de l'acide chlorhydrique 1N. Transférer le filtrat et les lavures dans un flacon gradué de 100 ml et diluer jusqu'à la marque avec de l'acide chlorhydrique 1N.

Verser un volume convenable de solution dans la cellule polarographique. Mesurer la hauteur du pic du polarogramme et calculer la teneur en plomb de la solution par référence à une courbe d'étalonnage obtenue en marquant par points la hauteur du pic des polarogrammes d'une série de solutions étalons de plomb dans l'acide chlorhydrique.

Teneur en plomb de la solution d'échantillon (en $\mu\text{g Pb}$ par ml) telle qu'elle est lue sur le polarogramme = Y

Teneur en plomb de la solution de réactif témoin (en $\mu\text{g Pb}$ par ml) telle qu'elle est lue sur le polarogramme = Z

Teneur totale, en plomb organique, de la boue = $\frac{(Y-Z) \times 100 \text{ ppm Pb, en masse/masse}}{2}$

NOTE 1.

Pour des échantillons contenant jusqu'à 1% de plomb total, il convient d'utiliser un volume de 0,25 ml de solution concentrée d'ammoniaque.

2.2. Méthode spectrophotométrique d'absorption atomique.

Un spectrophotomètre d'absorption atomique, avec la lampe à cathode creuse correspondante.

REACTIFS

Méthanol - Qualité réactif.

Solution concentrée d'ammoniaque AnalaR, densité 0,88.

Solution d'Amberlite LA-1: à 25%, volume/volume, dans l'essence de pétrole (coupe 177-210°C).

Solution d'iode à 2,5%, masse/volume, dans du méthanol.

Source d'air comprimé.

Acétylène en bouteille.

SOLUTIONS STANDARDS DE PLOMB

Peser avec précision 0,0799 g de nitrate de plomb AnalaR, préalablement séché, les placer dans un bécher de 250 ml, et dissoudre par 200 ml de méthanol, environ. Verser la solution dans un flacon gradué de 250 ml et diluer jusqu'au volume avec du méthanol. Agiter avec soin pour mélanger.

1 ml contient 200 $\mu\text{g Pb}$.

MODE OPERATOIRE

Régler et utiliser l'instrument conformément aux instructions du fabricant.

Longueur d'onde de réglage = 217 nm.

ETABLISSEMENT DES COURBES D'ETALONNAGE

(i) Etalonnage de 0 à 100 µg/ml Pb

Dans cinq flacons gradués de 100 ml, verser respectivement 10, 20, 30, 40 et 50 ml de la solution standard de plomb. Diluer jusqu'au volume avec du méthanol.

A 25 ml de chaque solution standard, ajouter 2 ml de méthanol et 2 ml de solution d'Amberlite LA-1 à 25% dans l'essence de pétrole (coupe 177-210°C).

Régler le dispositif de mesure pour lire zéro quand on emploie le méthanol comme blanc; puis avec la solution standard la plus concentrée, déterminer une plage convenable. Aspirer toute la série de solutions standards et noter la lecture pour chaque solution.

Etablir une courbe d'étalonnage par points en notant (en µg/ml) les lectures obtenues avec les solutions standards.

(ii) Etalonnage de 0 à 10 µg/ml Pb

Dans cinq flacons gradués de 100 ml, verser respectivement 1, 2, 3, 4 et 5 ml de la solution standard de plomb. Diluer jusqu'au volume avec du méthanol.

A 25 ml de chaque solution standard, ajouter 2 ml de solution d'Amberlite LA-1 dans l'essence de pétrole (coupe 177-210°C).

Régler le dispositif de mesure pour lire zéro quand on emploie le méthanol comme blanc; puis, avec la solution standard la plus concentrée, déterminer une gamme convenable. Aspirer toute la série de solutions standards et noter la lecture pour chaque solution.

Etablir une courbe d'étalonnage par points en notant (en µg/ml) les lectures obtenues avec les solutions standards.

DETERMINATION DE LA CONCENTRATION

(i) Extraction des composés organiques du plomb:

Eliminer par décantation tout liquide surnageant qui pourrait se trouver dans l'échantillon; puis peser une portion représentative de 20 g de boue, introduite dans un flacon de 200 ml en polyéthylène muni d'une fermeture à vis. Briser tous les morceaux avec un agitateur ordinaire, et ajouter 100 ml de méthanol. Ajouter encore 0,25 ml de solution concentrée d'ammoniaque (voir Note 1) et agiter l'échantillon pendant dix minutes dans un agitateur mécanique. Laisser reposer l'échantillon pendant quelques minutes, puis décanter la solution à travers un papier filtre Whatman no 42 pour l'introduire dans une bouteille de verre.

(ii) Dosage du plomb

A 25 ml de l'extrait, ajouter 2 ml de la solution d'iode à 2,5% dans du méthanol, et laisser reposer la solution pendant 10 minutes. Ajouter 2 ml de solution d'Amberlite LA-1 à 25% dans l'essence de pétrole. Aspirer cette solution dans le spectrophotomètre d'absorption atomique et noter la lecture.

CALCULS

Sur la courbe d'étalonnage, lire la concentration de plomb dans l'extrait en µg par ml = A.

Donc la teneur totale en plomb organique de la boue est, en ppm

$$\text{ppm} = \frac{A \times 100}{20}$$

$$= A \times 5 \text{ ppm Pb, en masse/masse.}$$

ANNEXE IV

INDUSTRIE DU PLOMB EN FRANCE

Contamination par le plomb provenant du plomb tétra ethyl

LIVRAISONS DE PLOMB EN FRANCE - ANNEE 1971

Tonnage annuel
en plomb contenu

1 - Sans risque normal de contact avec les aliments

11 - Propriété essentielle : Inertie chimique

111 - Accumulateurs	97 000
112 - Génie chimique	4 000
113 - Câbles électriques et téléphoniques	41 000
114 - Bâtiment	22 000
115 - Peintures anticorrosives	4 000
116 - Fils de plomb ou plomb étain	500
117 - Tôles plombées	2 000

12 - Propriété essentielle : densité

121 - Lests et balourds	2 000
122 - Munitions pour armes de guerre	500
123 - Antivibration	100
124 - Inéonisation	400
125 - Protection contre les rayonnements	1 000

13 - Propriété essentielle : bas point de fusion

131 - Caractères d'imprimerie et planches à graver	6 500
132 - Instruments de musique	
133 - Alliages pour objets moulés	2 500
134 - Joaillerie de fantaisie	
135 - Traitement thermique des aciers	NC
136 - Soudure	4 500
137 - Frittage	NC
138 - Alliages à bas point de fusion	NC

14 - Propriété essentielle : ductibilité

141 - Plomb de scellement	NC
142 - Décollage de bronzes, laiton et aciers	200
143 - Additifs aux lubrifiants	NC
144 - Métaux anti-friction	500
145 - Plombage de pistons	NC
146 - Garniture de freins	500
147 - Démoulage du béton	NC

15 - Propriété essentielle : indice de réfraction des silicates

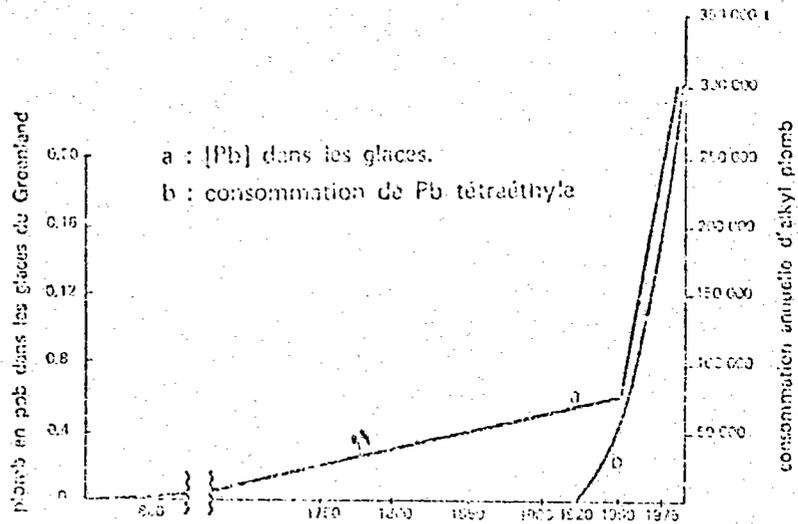
151 - Cristallerie d'art et cristallerie technique	3 150
152 - Carreaux de céramique et objets d'art en porcelaine, céramique, etc.	1 700

16 - Propriété essentielle : coloration des sels

161 - Pigments	3 300
----------------------	-------

17 - Propriété essentielle : toxicité des sels	
171 - Insecticides agricoles	NC
172 - Peintures antisalissures	NC
173 - Fongicides, biocides, etc	NC
18 - Divers	
181 - Technologie industrielle : joints et mastics	NC
182 - Siccatifs	100
183 - Ciments spéciaux	11
184 - Piezo-électricité et isolants	70
185 - Pyrotechnie	4
186 - Galvanisation	NC
187 - Sculpture et joints de vitraux	NC
188 - Miroiterie	35
189 - Stabilisants pour matières plastiques	3 400
1810 - Raffinerie de pétrole	NC
2 - Contacts possibles avec les aliments ou risque d'ingestion	
21 - Propriétés essentielles : inertie chimique	
211 - Capsules de surbouchage et tubes souples	7 000
212 - Feuilles minces d'emballage	NC
213 - Stockage et distribution d'eau	0
22 - Propriété essentielle : bas point de fusion	
221 - Soudures	2 000
222 - Poterie d'étain	NC
23 - Propriétés essentielles : indice de réfraction	
231 - Cristallerie domestique	1 400
232 - Émaux pour porcelaine, faïences, céramiques	1 000
24 - Propriétés essentielles : densité	
Plomb de chasse	10 500
25 - Divers	
251 - Objets courants	0
252 - Stabilisants pour matières plastiques	0
Total des rubriques NC pour lesquelles les éléments d'appréciation manquent	9 130
Plomb tétraéthyle (pour mémoire)	11 000
Total général	243 000

NC : Rubriques pour lesquelles manquent les éléments d'appréciation du tonnage — le total de ces rubriques est estimé à 9 130 t.



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'industrie Nord depuis le début de sa fabrication industrielle en 1920. D'après Dall. *Field Mus. Nat. History*, 41, 1970 p. 10.

- 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 (*)

Emission de plomb	Contamination due à la métallurgie du plomb			Contamination due à l'usage du plomb tétra-éthyle comme antidétonant				Contamination du plomb dans les glaces du Groenland (en 10^{-3} t/an)
	Plomb raffiné (en 10^5 t/an)	Fraction convertie en aérosols (en % du total produit)	Production annuelle d'aérosols par les fonderies (en 10^3 t/an)	Plomb brûlé dans les carburants (en 10^5 t/an)	Fraction convertie en aérosols (en % du total brûlé)	Production annuelle d'aérosols par suite de l'usage de carburants au Pb (en 10^3 t/an)	Production totale d'aérosols constitués par du plomb particulaire (en 10^3 t/an)	
2500	0	0	0	0	0	0	0	0,0004
800	?	?	?	0	0	0	0	0,002
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 Marozzini et coll., 1969 et Patterson, 1971.

Estimated Lead Aerosol Production During Four Years in the Time Period 1750 to 1966^a

Year	Estimated Amount (g × 10 ¹⁰)
1753	0.2
1815	0.4
1933	1
1966	10

^a From *Impingements of Man on the Oceans*. Wiley-Interscience, London, 1972 (Chapter on Lead, by Patterson).

10³ Tons of Lead Smelted or Burned as Alkyl Lead per Year 1750 to 1966^a

Year	Northern Hemisphere			Southern Hemisphere
	Primary Smelting	Secondary Smelting	Burned Alkyl Lead	Primary Smelting
1750	60			40
1800	90			50
1860	220			
1889	400			
1890	520			40
1900	750	0		80
1910	940	60		100
1920	880	200	0	110
1930	1200	400	4	170
1940	1300	400	36	230
1950	1300	550	110	240
1960	1900	600	180	360
1966	2400	700	310	250

^a From Murozumi et al. (1969).

MOTOR FUEL ANTI-KNOCK COMPOUNDS CONTAINING LEAD ALKYL

Common Synonyms

Oily liquid

Dyed red, orange or blue

Sweet fruity odor

Sinks in water.

AVOID CONTACT WITH LIQUID AND VAPOR. Keep people away.
Wear goggles, self-contained breathing apparatus, and rubber overclothing
(including gloves).
Stop discharge if possible.
Call fire department.
Stay upwind and use water spray to "knock down" vapor.
Isolate and remove discharged material.
Notify local health and pollution control agencies.

Fire

Combustible.
POISONOUS GASES ARE PRODUCED IN FIRE.
Container may explode when heated.
Wear goggles, self-contained breathing apparatus, and rubber overclothing
(including gloves).
Combat fires from behind barrier or protected location.
Flood discharge area with water.
Extinguish with water, dry chemical, foam or carbon dioxide.
Cool exposed containers with water.



Exposure

CALL FOR MEDICAL AID.

LIQUID
POISONOUS IF SWALLOWED OR IF SKIN IS EXPOSED.
Will burn eyes.
Remove contaminated clothes and shoes.
Flush affected areas with plenty of water.
IF IN EYES, hold eyelids open and flush with plenty of water.
IF SWALLOWED and victim is **CONSCIOUS,** have victim drink water
or milk.
IF SWALLOWED and victim is **UNCONSCIOUS OR HAVING CON-**
VULSIONS, do nothing except keep victim warm.

Water Pollution

Effect of low concentrations on aquatic life is unknown.
May be dangerous if it enters water intakes.
Notify local health and wildlife officials.
Notify operators of nearby water intakes.

TETRAMETHYL LEAD

TML

Common Synonyms

Lead tetramethyl

Oily liquid

Colorless

Fruity odor

Sinks in water. Poisonous, flammable vapor is produced.

AVOID CONTACT WITH LIQUID AND VAPOR. Keep people away.
Wear goggles, self-contained breathing apparatus, and rubber overclothing (including gloves).
Stop discharge if possible.
Call fire department.
Stay upwind and use water spray to "knock down" vapor.
Isolate and remove discharged material.
Notify local health and pollution control agencies.

Fire

Combustible.
Containers may explode in fire.
Vapor may explode if ignited in an enclosed area.
Wear goggles, self-contained breathing apparatus, and rubber overclothing (including gloves).
Combat fires from behind barrier or protected location.
Extinguish with water, dry chemicals, foam, or carbon dioxide.
Cool exposed containers with water.



Exposure

CALL FOR MEDICAL AID.

VAPOR
POISONOUS IF INHALED.
Irritating to eyes.
Move to fresh air.
If breathing has stopped, give artificial respiration.
If breathing is difficult, give oxygen.

LIQUID
POISONOUS IF SWALLOWED OR IF SKIN IS EXPOSED.
Will burn eyes.
Remove contaminated clothing and shoes.
Flush affected areas with plenty of water.
IF IN EYES, hold eyelids open and flush with plenty of water.
IF SWALLOWED and victim is **CONSCIOUS,** have victim drink water or milk.

Water Pollution

Effect of low concentrations on aquatic life is unknown.
May be dangerous if it enters water intakes.
Notify local health and wildlife officials.
Notify operators of nearby water intakes.

TETRAETHYL LEAD

TEL

Common Synonyms

TEL
Lead tetraethyl

Oily liquid Colorless, but generally dyed red Fruity odor

Sinks in water. Poisonous, flammable vapor is produced.

AVOID CONTACT WITH LIQUID AND VAPOR. Keep people away.
Wear goggles, self-contained breathing apparatus, and rubber overclothing (including gloves).
Stop discharge if possible.
Call fire department.
Stay upwind and use water spray to "knock down" vapor.
Isolate and remove discharged material.
Notify local health and pollution control agencies.

Fire

Combustible.
POISONOUS GASES ARE PRODUCED IN FIRE.
Containers may explode in fire.
Vapor may explode if ignited in an enclosed area.

Wear goggles, self-contained breathing apparatus, and rubber overclothing (including gloves).
Combat fires from behind barrier or protected location.
Flood discharge area with water.
Extinguish with water, dry chemical, foam, or carbon dioxide.
Cool exposed containers with water.



EXPOSURE

CALL FOR MEDICAL AID.
VAPOR
POISONOUS IF INHALED OR IF SKIN IS EXPOSED.
Irritating to eyes.

Move to fresh air.
If breathing has stopped, give artificial respiration.
If breathing is difficult, give oxygen.

LIQUID
POISONOUS IF SWALLOWED OR IF SKIN IS EXPOSED.
Will burn eyes.

Remove contaminated clothing and shoes.
Flush affected areas with plenty of water.
IF IN EYES, hold eyelids open and flush with plenty of water.
IF SWALLOWED and victim is **CONSCIOUS,** have victim drink water or milk and have victim induce vomiting.
IF SWALLOWED and victim is **UNCONSCIOUS OR HAVING CONVULSIONS,** do nothing except keep victim warm.

Water Pollution

HARMFUL TO AQUATIC LIFE IN VERY LOW CONCENTRATIONS.
May be dangerous if it enters water intakes.
Notify local health and wildlife officials.
Notify operators of nearby water intakes.