

1982

Etude du comportement géochimique  
des organo-étains dans l'eau de mer

BLANCHARD G.

MARTIN G.

CHANY P.

BASLE M.

[n. p., 17 p.]

Contrat CNEOXO/ENSCR. 81/6557

BILAN DES TRAVAUX EFFECTUES

ETUDE DU COMPORTEMENT GEOCHIMIQUE DES ORGANO-ETAINS  
DANS L'EAU DE MER

---

G. BLANCHARD      P. CHANY  
G. MARTIN          M. BASLE

(Laboratoire C.N.G.E - E.N.S.C.R.)

Travaux réalisés dans le cadre du contrat CNEXO - ENSCR n° 81/6557

## 1ère PARTIE : ANALYSE DES DIFFÉRENTES FORMES ORGANIQUES DE L'ÉTAIN

---

### I - SEPARATION, IDENTIFICATION ET DOSAGE DE CERTAINS ORGANO-ÉTAINS (ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE)

Les différentes techniques analytiques actuellement utilisées sont surtout :

- la colorimétrie (1) (2) basée sur la formation d'un complexe organo-étain-dithizone en milieu basique, l'analyse de ce complexe se faisant par u.v, visible ou absorption atomique.

- la polarographie (3)

Ces deux méthodes n'aboutissent pas à l'identification des différentes formes des composés alkylés à base d'étain mais nous donne un résultat global.

- la chromatographie en phase gazeuse et chromatographie liquide haute performance

- la spectrophotométrie d'absorption atomique

Nous nous sommes particulièrement attachés à l'étude de ces deux dernières.

#### I - 1 Par chromatographie en phase gazeuse

Il s'agit certainement de la méthode de séparation la plus étudiée. Les composés organostanniques sont généralement assez stables thermiquement pour ne pas subir de réactions de décomposition aux températures utilisées.

Les conditions d'analyse chromatographique de l'oxyde de tributylétain ont été réalisées sur des colonnes SE 30 ou carbowax lors de travaux antérieurs (4), mais l'analyse n'a pu être poursuivie sur ce type de colonne suite à une décomposition du produit, de nature inconnue, en son sein. Cette décomposition susceptible d'être catalysée par le métal de la colonne a entraîné le choix d'une colonne en verre avec pour phase de l'apiezon L (2), mais cette recherche n'ayant pu être poursuivie très longtemps n'a donné aucun résultat précis.

Certains composés peuvent réagir avec la phase stationnaire aussi le choix de cette dernière est-il important. Ainsi l'hydrure de triméthylétain  $(\text{CH}_3)_3\text{Sn H}$  est élué sans décomposition sur apiezon L, sur silicone SE 301 mais avec le squalane il se décompose en donnant de l'hydrogène et du tétraméthylétain (5). Ces techniques utilisent généralement l'hydrogène comme gaz vecteur mais l'azote et l'hélium peuvent également être utilisés.

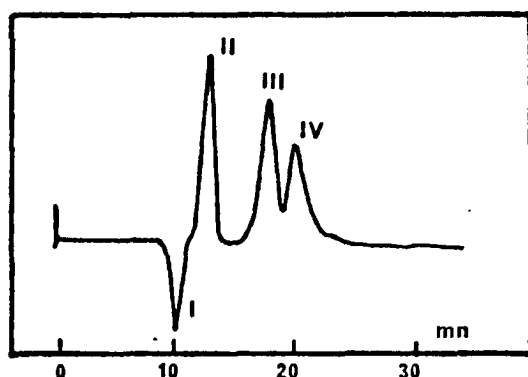
Divers types de détecteurs ont été utilisés, citons surtout la cellule à conductibilité thermique (ou catharomètre) ; le détecteur à photométrie de flamme (F P D) employé par Aue et Flinn (8) et par Blair et ces collaborateurs (6), ces derniers ayant développé une technique capable d'identifier les composés méthylés à base d'étain dans les échantillons aqueux ; le détecteur à capture d'électrons (E C D) (7) et le détecteur à ionisation de flamme (F I D) utilisé par Braman et Tompkins (9). Ceux-ci décrivent une technique utilisant un piège par le froid (azote liquide) des organoétains volatilisés après traitement avec une solution de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). La détection se fait après désorption du piège. Cependant la réponse du détecteur est troublée par suite du dépôt de  $\text{SnO}_2$ , ce qui nécessite un nettoyage fréquent si l'on veut éviter une baisse de seuil de sensibilité.

#### I - 2 Par chromatographie liquide haute performance

L'application de l'H P L C aux organo-étains n'est pas encore très développée. Néanmoins les composés organo-stanniques sont des produits pour lesquels la H P L C peut être de grand intérêt, plusieurs d'entre eux en particulier les principaux éléments présents dans l'eau de mer possèdent un point d'ébullition élevé et sont difficilement vaporisables.

Jessen, Tauqbøl et Greibrokk (10) ont étudié les conditions de séparation des dérivés méthylés de  $\text{Sn Cl}_4$ . Ils éluèrent ces produits dans les quatre solvants suivants : acétonitrile, benzène, tétrachlorure de carbone, toluène. Les colonnes utilisées étaient soit composées d'un adsorbant à base de silice, soit au pyrocarbone, soit de type styragel. Des expériences ils tirèrent les conclusions suivantes : des adsorbants à base de silice adsorbent fortement  $\text{SnCl}_4$ , après saturation la colonne peut séparer quelques halogénures de méthyl étain mais cela entraîne une dégradation de la colonne. D'autre part, les colonnes au pyrocarbone bien que ne présentant pas de réaction avec les produits ont une résolution trop

faible. De cette étude il ressort que pour séparer  $\text{Me}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ,  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{MeSnCl}_3$  et  $\text{SnCl}_4$  une colonne de type styragel semblait être en 1979 la mieux adaptée. De même le méthoxyde de tributyl étain et le chlorure de tributylétain furent bien séparés par une colonne de ce type. Des différents solvants utilisés  $\text{CCl}_4$  et  $\text{C}_6\text{H}_6$  donnèrent les meilleurs résultats.



- I =  $\text{Me}_4\text{Sn}$
- II =  $\text{Me}_3\text{SnCl}$
- III =  $\text{Me}_2\text{SnCl}_2$
- IV =  $\text{MeSnCl}_3$

Séparation de chlorure de méthyl sur colonne D : éluant  $\text{CCl}_4$  à 1ml/mn

Quelques autres colonnes ont été utilisées. Une colonne de type "lichrosorb  $\text{C}_2$  à phase inverse" a permis de séparer (11)  $\text{C}_3\text{Sn}^+$ ,  $\text{Bu}_3\text{Sn}^+$ ,  $\text{Pr}_3\text{Sn}^+$  ; la phase mobile étant du méthanol.

Dressler, Burtl, Vespalec (12) ont utilisé pour le dosage du T B T O dans les plastiques une colonne remplie avec 5 % 1, 2, 3 tris (2 cyanoethoxy) propane sur chromosorb G. Le T B T O était extrait dans l'heptane puis élué.

Que l'on opère en chromatographie d'adsorption ou de partage le choix du détecteur est très important. Pour une colonne donnée c'est en effet la sensibilité du détecteur qui déterminera la quantité minimale analysable. Pour les organo-étains quelques détecteurs furent utilisés. Pour le dosage du T B T O Dressler utilisa une "capacitance detector" (12) avec lequel la quantité minimum pouvant être déterminée était de  $2 \cdot 10^{-6}$  g par injection de 30  $\mu\text{l}$ .

En H P L C le détecteur a ultra-violet est très utilisé mais il ne permet pas de déceler les très faibles concentrations (nanogrammes). On peut aussi utiliser l'absorption atomique comme détecteur (11).

### I - 3 Par spectrophotométrie d'absorption atomique

Cette méthode a reçu ces dernières années de nombreuses applications, entre autre dans le domaine de la chimie des métaux du fait de sa spécificité, sa sensibilité et sa simplicité dans les opérations précédant le dosage de l'élément.

L'étain, dans certaines conditions de pH, peut ainsi être détecté sous forme d'hydrure  $\text{SnH}_2$ . La réduction de l'élément à doser est effectuée par le borohydrure de sodium ( $\text{Na BH}_4$ ) dans une chambre à réaction munie d'un dispositif d'agitation. L'hydrure formé est entraîné par un gaz inerte (azote) vers un four à quartz.

Dans les divers organostanniques, l'étain se trouve le plus souvent dans un état d'oxydation Sn IV, or pour former l'hydrure il est nécessaire que l'étain se trouve sous sa forme stanneux Sn II. Ceci peut être réalisé en ajustant le pH de la solution à 1 - 1,5 par addition d'une solution d'acide chlorhydrique.

Les échantillons doivent se présenter sous forme de solutions. Les mesures se font par rapport à des étalons par une courbe d'étalonnage. Lorsque la composition de la solution à doser est complexe et fait craindre des perturbations non prévisibles on utilise la méthode des ajouts.

Plusieurs méthodes utilisant cette technique ont été mises au point pour doser l'étain total.

- Allan (13), Gatehouse et Willis (14) utilisant une flamme air-acétylène annoncent une sensibilité de l'ordre de 5 ppm pour une absorption de 1 % en prenant la raie de résonance à 286,3 nm. Plus tard Allan démontre que la raie de résonance située à 224,6nm est plus sensible et qu'une flamme air-hydrogène convient mieux et permet d'atteindre une sensibilité de l'ordre de 0,4 ppm.

- Capacho, Delago et Manning (15) obtiennent une sensibilité de 0,1 ppm pour une flamme air - hydrogène à 224,6 nm.

- Kahn et Schallis (16) rapportent qu'une flamme argon-hydrogène permet d'atteindre une détection limite de 0,02 ppm.

- Récemment Hodge, Seidel et Goldberg (17) ont atteint une sensibilité de 0,4 ng en étain total en utilisant une méthode plus sophistiquée, par réduction et piégeage d'organo-étains sous forme halogénée.

La principale difficulté rencontrée lors de ces différentes recherches provient de la tendance de l'étain à former des oxydes réfractaires que la température des flammes même très chaudes n'arrive pas à dissocier ce qui diminue d'autant l'absorption puisque seuls les atomes à l'état libre participent au phénomène.

#### I - 4 Couplage entre la chromatographie et l'absorption atomique

La spectrophotométrie d'absorption atomique est alors utilisée comme détecteur spécifique de la chromatographie.

- CPG - AAS : ce système, appliqué à la détermination d'éléments tels que As, Se, Sn, est optimisé en faisant varier la température d'atomisation. En effet, plus les combinaisons chimiques sont stables et plus la température de la flamme doit être élevée, mais la grande majorité des problèmes analytiques est résolue par le mélange air-acétylène qui donne une flamme stable, facile à utiliser, atteignant 2 600°K. Les limites de détection trouvées par Parris, Blair et Brinckman (18) sont pour l'arsenic et le selenium et l'étain introduits sous forme de triméthyl Arsenic, Diméthyl selenium et tetraméthyl étain respectivement de 5 ng, 7 ng et 12 ng.

- HPLC - GFAA : une étude comparative entre le détecteur à ultra-violet et l'absorption atomique four (11) met en évidence la grande sensibilité de cette dernière. Alors que le détecteur u.v. ne donnait aucun résultat, l'absorption atomique détectait des concentrations de l'ordre de quelques dizaines de ng.

Remarque : Il est aussi possible de coupler la chromatographie en phase gazeuse avec la spectrométrie de masse (19) ce qui permet l'identification des substances éluées en C P G.

## II - ANALYSE DE L'ETAIN DANS LES SEDIMENTS (RESULTATS DE NOS PREMIERS ESSAIS)

Les métaux tels que l'étain, peu solubles dans l'eau, se retrouvent fréquemment adsorbés ou précipités dans les sédiments. Les concentrations y sont alors très importantes. C'est pourquoi, dans un premier temps, nous nous sommes intéressés au dosage de l'étain dans les sédiments.

### II - 1 Techniques analytiques choisies

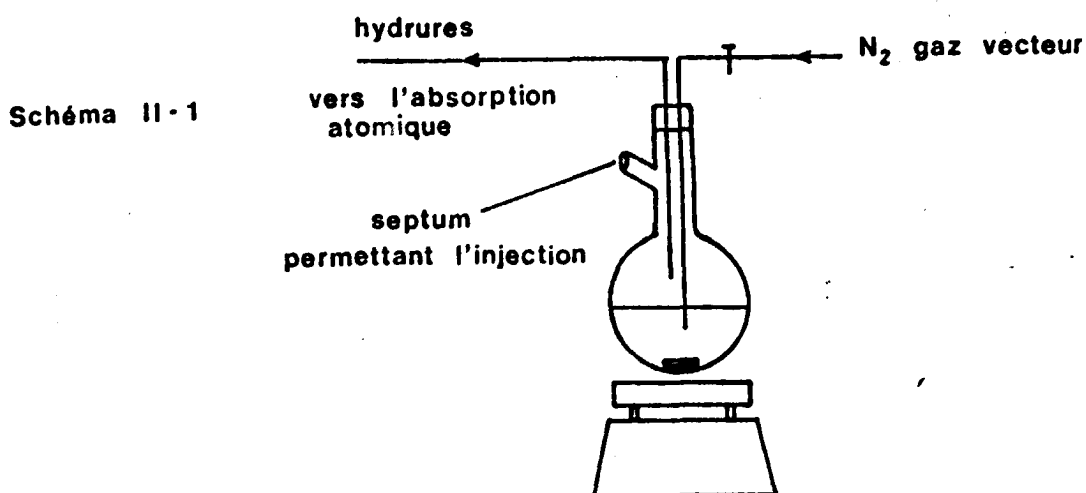
#### II - 1 - 1 Méthode dite "des hydrures" dosage de l'étain total

Cette technique consiste à doser l'étain par spectrophotométrie d'absorption atomique après avoir transformé tout l'étain Sn (II)

en hydrures d'étain volatile.

Il est indispensable dans un premier temps de transformer l'étain organique en étain minéral. Pour cela, le sédiment brut est lyophilisé puis tamisé sur tamis de norme AFNOR d'une porosité de 63 nm. Un gramme de sédiment sec est alors minéralisé à reflux par de l'acide nitrique concentré. En fin de minéralisation, nous évaporons à sec et reprenons les résidus par de l'acide chlorhydrique 0,5 N. Après filtration les fractions sont ajustées à 50 ml par de l'HCl 0,5 N.

Dans un réacteur (schéma II-1), nous introduisons des volumes compris entre 1 et 5 ml de ces solutions et nous complétons à 20 ml par de l'acide chlorhydrique 0,5 N.



Nous injectons alors une solution concentrée de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$  à 40 g/l) dans le réacteur, à pH = 1 - 1,5 l'étain Sn II de la solution est alors transformé en hydrure d'étain  $\text{SnH}_2$  volatil, qui sous agitation est entraîné par un courant d'azote vers le four en quartz ou a lieu l'atomisation de l'étain. Ce four en quartz de diamètre 1 cm et de longueur 11 cm, est placé dans la flamme air-acétylène du spectrophotomètre d'absorption atomique.

A la longueur d'onde choisie ( $\lambda = 254,7$  nm) nous obtenons des pics dont la hauteur est proportionnel à la concentration en étain total entre 0 et 10 ppb. Les absorbances alors observées sont de l'ordre de 100 pour 5 ppb. Cette méthode nous permet donc d'avoir une bonne précision tout en travaillant sur de faibles volumes d'échantillon.

#### II - 1 - 2 Séparation des formes organiques de l'étain.

Afin de séparer les différentes formes de l'étain nous nous sommes basés sur les travaux conduits par Hodge, Seidel et Golberg (17). Nous avons alors essayé de piéger les formes organiques de l'étain sur des supports tels que des billes de verre (80-100 mesh), du charbon actif (80-100 mesh) Gas-chrom Q (80-100 mesh) Chromosorb WAW (80-100 mesh)



Volaspher A<sub>2</sub> (80-100 mesh), Porapak Q (150-200 mesh) tamis moléculaire et Tenax G.C. (60-80 mesh).

Le principal obstacle rencontré lors de la mise en pratique de cette technique se situe au niveau de la désorption du piège qui doit être instantanée afin d'obtenir une bonne reproductibilité lors du dosage de l'étain.

Parallèlement nous avons réalisé la séparation de quelques organo-étains par chromatographie en phase gazeuse sur colonne OV 1.

## II - 2 Premiers résultats et observations

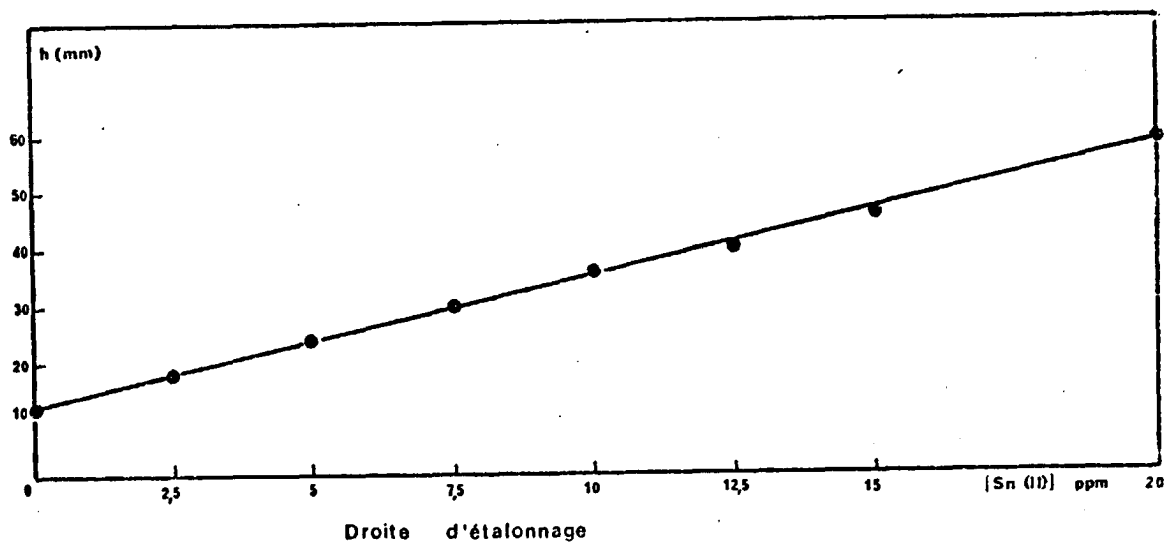
### II - 2 - 1 Courbe d'étalonnage obtenue par la méthode "des hydrures" d'étain

Dans l'acide chlorhydrique 0,5 N nous avons préparé des solutions d'étain comprises entre 1 et 20 ppb. Nous obtenons alors les valeurs rassemblées dans le tableau II-2.

Concentration	2,5	5	7,5	10	12,5	15	20	Blanc HCl
Absorbance	76	82	95	105	140	147	170	40
Hauteur du pic en mm	18	24	30	36	40	46	58	12

Tableau II-2 : Solutions étalons

De ces valeurs, il nous est possible de tracer la droite d'étalonnage  $h \text{ (mm)} = f(\text{conc. en ppb Sn})$ .



## II - 2 - 2 Premiers résultats obtenus

Nous avons alors testé notre technique analytique sur quelques échantillons de sédiments marins prélevés dans la rade de Brest. (De ces échantillons pris comme tests nous ne chercherons pas à tirer des conclusions quant à la pollution par l'étain).

Echantillon	Absorbance	h(mm)	Concentration en ppm de Sn par rapport au résidu sec
1	58	18	1,25
2	60	20	1,75
3	78	26	3,00
4	68	24	2,50
5	61	21	1,90

## II - 2 - 3 Observations

Nous pouvons remarquer que pour la longueur d'onde choisie nous obtenons une faible valeur d'absorbance pour le blanc. Des nombreux essais effectués nous pouvons observer une grande stabilité ainsi qu'une bonne reproductibilité des mesures. De plus cette méthode permet une grande précision dans les dosages puisque la limite de détection est de l'ordre de 10 ng par gramme de résidu sec.

## II - 2 - 4 Bilan de la séparation des organo-étains

Les premiers essais de désorption des organo-étains piégés sur différents supports (voir § II-1-2) ont été réalisés à l'aide d'un bain marie thermostaté à 100°C. Il s'avère que cette méthode n'est pas efficace. Il faudrait un appareillage permettant une montée en température quasi instantanée jusqu'à 250°C, ceci afin que la désorption soit très rapide.

Les premiers tests effectués sur la colonne OV1, nous ont permis de séparer quelques chlorures d'organo-étain et nous avons obtenu les temps de rétention suivants :

tr ( $\text{Me}_3\text{SnCl}$ ) = 2 minutes

tr ( $\text{Bu}_3\text{SnCl}$ ) = 10 minutes 32 secondes

tr ( $\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ ) = 9 minutes 32 secondes

Les conditions de chromatographie étant les suivantes :  
Colonne inox de 2 m contenant de la phase OV1 (2 %) sur  
chromosorb WAW (80-100 mesh) températures de l'injecteur : 225°C, du  
détecteur : 200°C.

La programmation de température du four est de 15°C/mn de  
100°C à 200°C.

Le gaz vecteur est de l'azote, la perte de charge initiale  
étant de 1,1 bar.

### II - 3 Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre au point une méthode  
d'analyse de l'étain total dans les sédiments, d'effectuer une bonne  
approche des problèmes de séparation et du dosage des différents organo-  
étains.

Actuellement, nous essayons de mettre au point une technique  
analytique plus fine afin de permettre des analyses d'étain dans l'eau  
de mer où les concentrations sont très faibles.

## Seconde PARTIE : PHOTOLYSE DE QUELQUES COMPOSES ORGANOSTANNIQUES

---

### I - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

#### I - 1 Photolyse du TBTO

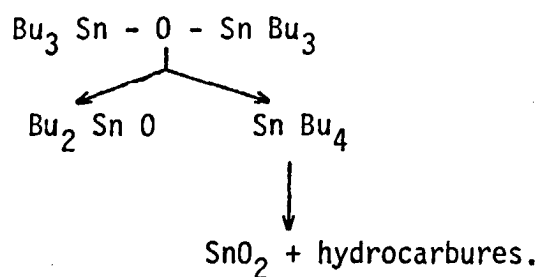
Plusieurs équipes de chercheurs ont étudié l'action des radiations UV sur le T B T O.

Nishimoto et Fuse (20) ont étudié la stabilité aux UV d'une série d'organo-étains dont le T B T O, ils ont constaté lors de leurs expériences que des dérivés organo-étains possèdent une stabilité aux radiations UV particulièrement grande.

Bokrang et Plum (21) ont observé lors de l'irradiation par les U.V. une décomposition importante du T B T O en D B T O.

Ces travaux ont été complétés en particulier par ceux de Klötzer et Thust (22).

Ils ont réalisé au sein d'un milieu organique la photolyse du T B T O marqué au  $C^{14}$ , ils ont alors proposé le schéma de dégradation suivant :



La décomposition s'effectuait par une irradiation uv de longueur d'onde proche du visible. Deux paramètres influençant la décomposition ont été étudiés : la température et l'intensité du rayonnement. Des mesures de la vitesse de décomposition en fonction de ces deux facteurs les auteurs ont pu déterminer que l'intensité du rayonnement fixe l'importance du taux de décomposition : il est d'autant plus grand que l'intensité est forte. Bien que l'influence de la température sur le taux de décomposition soit moins importante, celui-ci augmente avec la température.

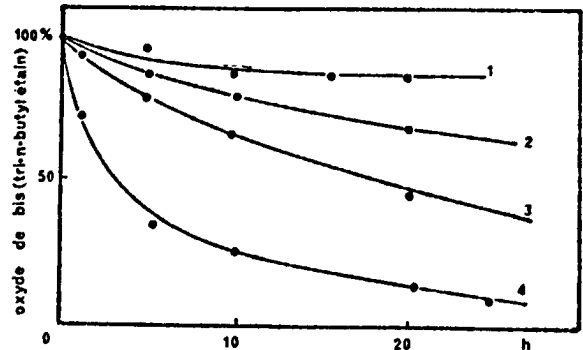
Influence de l'intensité d'irradiation :

Radioactivité spécifique :

0,6 mCi/mmole - 45°C

Intensité d'irradiation :

- 1 - 2 mW/cm<sup>2</sup>
- 2 - 4 mW/cm<sup>2</sup>
- 3 - 6 mW/cm<sup>2</sup>
- 4 - 7,5 mW/cm<sup>2</sup>



Influence de la température :

Radioactivité spécifique :

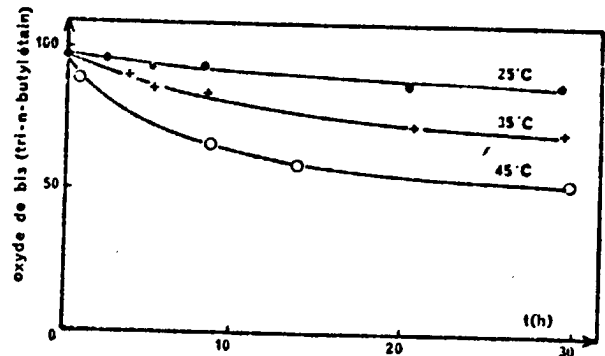
0,6 mCi/mmole

Intensité d'irradiation :

6 mW/cm<sup>2</sup>

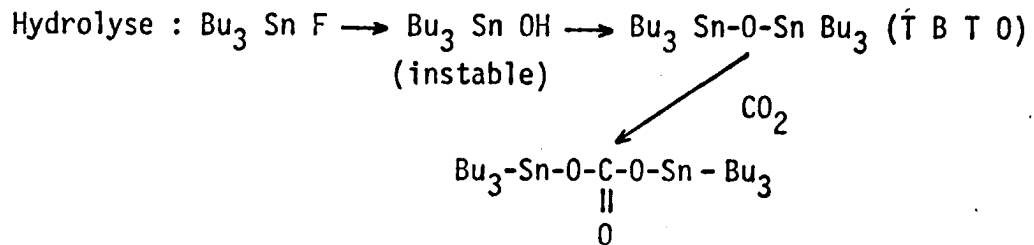
Température étudiée :

25°C - 35°C - 45°C

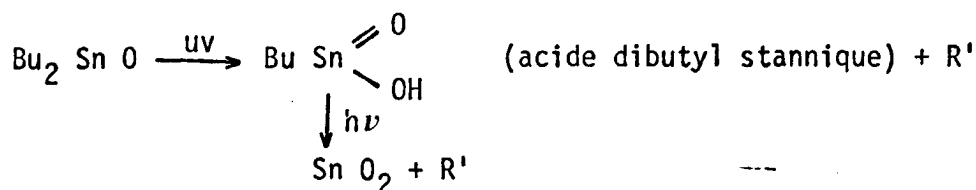
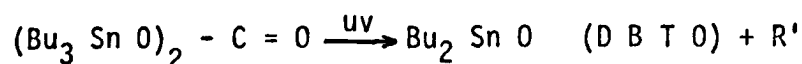


### I - 2 Photolyse du fluorure de tributylétain

Le cas de Bu<sub>3</sub> Sn F est particulier, en effet en milieu marin (pH 8,1 - 8,4) il s'hydrolyse et se transforme en carbonate de tributylétain qui sous l'influence des radiations U.V. se décompose. Sheldon propose le mécanisme de dégradation suivant (23) :



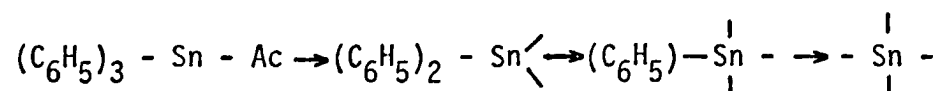
Décomposition :



La nature de R' ne nous est pas connue. On considère que le processus de dégradation sous l'influence des radiations uv est de type radicalaire.

### I - 3 Photolyse de l'acétate de triphénylétain

Les travaux de Van der Kerk (24) ont conduit à proposer que lors de la décomposition photolytique de l'acétate de triphénylétain il y avait élimination successive des groupements phényles :



Les travaux de Chapman et Price (25) ont montré que les dérivés monophénylétain et diphenylétain ainsi que l'étain inorganique se trouvent sous forme d'hydroxydes ou d'oxydes hydratés. Ils ont de plus remarqué que la vitesse de dégradation est plus importante avec de faibles longueurs d'ondes.

### I - 4 Influence de l'environnement sur la photolyse

Dans les trois études précédentes les auteurs se sont particulièrement attachés à étudier le mécanisme de la dégradation ; ils n'étudièrent que l'influence de la température et de l'intensité de l'irradiation. Pourtant la photodégradation d'un composé est assujettie à l'environnement et à des facteurs comme par exemple la nature du solvant, la quantité d'oxygène dissous, la salinité, le pH peuvent influencer sur la décomposition. Ceci a été mis en évidence pour de nombreux produits.

Dans le cas des organo-étains, Kloetzer et Thust (22) ont étudié l'influence de la matrice sur la vitesse de décomposition du T B T O. Ils ont constaté que les matrices minérales telles que l'oxyde d'aluminium ou le silicate de magnésium n'ont aucune influence. Par contre les polysaccharides et la cellulose accélèrent la photolyse. Ils ont noté de plus que la présence de chlorure ferrique  $\text{Fe Cl}_3$  dans la matrice de cellulose favorise la dégradation.

## II - ETUDES ACTUELLEMENT EFFECTUEES

### II - 1 Photolyse des organo-étains

Après notre travail de recherche bibliographique, nous avons mis en oeuvre la dégradation photolytique du T B T O et de  $\text{Bu}_3 \text{Sn Cl}$ . Des flacons contenant des solutions de ces deux produits sont exposés à la lumière naturelle. Nous avons fait varier parallèlement le pH (pH= 4, 7, 10) et la matrice saline de l'eau :

- eau permutée
- eau permutée + 35 g/l NaCl
- eau permutée + sels minéraux.

Rapidement nous avons constaté l'apparition d'un trouble et d'un dépôt blanchâtre sur les parois des flacons ainsi que sur le fond de celui-ci. Ce dépôt apparaît plus rapidement et en quantité légèrement supérieure en milieu basique. De plus  $\text{Bu}_3 \text{Sn Cl}$  semble se dégrader plus rapidement que le T B T O. Cela a été confirmé par les expériences suivantes. Les composés organo-stanniques en solution dans l'eau permutée ont été exposés pendant 24 heures à des rayonnements U.V. Rien de notable n'a pu être constaté dans le flacon contenant le T B T O, au contraire nous avons observé la présence d'un précipité blanc dans le cas de  $\text{Bu}_3 \text{Sn Cl}$ . Nous essayons actuellement d'identifier ce précipité par rayon X.

### II - 2 Etudes chromatographiques

Simultanément nous avons étudié les spectres UV du T B T O, du T B T F et de  $\text{Bu}_3 \text{Sn Cl}$ , qui sont les composés les plus fréquemment rencontrés dans les peintures antifouling, en vue de l'utilisation d'un détecteur à ultra violet lors de l'analyse par chromatographie en phase liquide de ces différents composés. L'eau et le méthanol furent essayés comme solvant ainsi qu'un mélange : 50 % eau, 50 % méthanol. Le choix du méthanol a été déterminé par une étude bibliographique, Brinckman (11) l'utilisant comme phase mobile de l'HPLC pour la séparation d'organoétains. Les maximums d'absorption en U.V. se situent dans le cas du méthanol entre 210 et 220 nm tandis qu'avec l'eau ils se trouvent entre 205 et 210 nm. Notre détecteur UV de l'appareil de HPLC ne permettant de compensation l'interaction du méthanol lors de l'enregistrement est à craindre.

Des premiers essais de chromatographie liquide haute performance ont été effectués sur le T B T O. La colonne choisie est de type RP 8, cette colonne permet l'injection de solutions aqueuses évitant ainsi les extractions qui pourraient entraîner des erreurs. Le détecteur jusqu'à présent utilisé est un détecteur UV à 215 nm. Jusqu'à présent nous n'avons

pas pu mener de nombreux essais, mais nous envisageons de déterminer les possibilités de séparation et de rechercher le détecteur donnant le meilleur seuil de sensibilité.

Parallèlement à l'étude par HPLC, nous testons la méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse sur Porapak Q qui, après conditionnement, permet l'injection directe d'eau contenant des traces de composés organiques. Le but visé est l'analyse des molécules organiques pouvant provenir de la dégradation des organoétains.

### II - 3 Etudes toxicologiques

Nous avons également commencé l'étude de la toxicité des organo-étains. Cette étude s'effectue sur une souche bactérienne dénitrifiante en discontinu. Après injection du toxique à différentes concentrations, nous avons suivi l'évolution de la fonction bactérienne en évaluant la disparition des nitrates en fonction du temps. Les premières expériences effectuées sur le T B T O ont montré le caractère inhibiteur de nitrification de ce composé. Cette inhibition étant proportionnelle à la concentration de toxique injecté. Actuellement nous étudions la toxicité de  $Bu_3SnCl$ ,  $Bu_3SnF$  ainsi que des produits résultant de la dégradation photolytique.



## ETUDES ENVISAGEES

---

Nous nous proposons d'étudier les facteurs pouvant influencer sur la photodégradation à savoir :

- pH
- teneur en oxygène dissous
- température
- présence de photosensibilisateurs

Ces travaux seront menés simultanément sur différents types d'eau :

- eau permutée
- eau permutée + 35 g/l Na Cl
- eau de mer artificielle
- eau de mer naturelle filtrée

Des solutions seront exposées à la lumière naturelle, d'autres seront soumises à une irradiation ultra-violette à des longueurs d'ondes variables et durant des temps d'exposition déterminés. Des échantillons seront conservés à l'obscurité comme témoins.

Après prélèvement les gaz seront identifiés par chromatographie en phase gazeuse (C P G), la solution par C P G ou chromatographie haute performance et le résidu solide par RX.

De plus, nous étudierons la toxicité de quelques organoétains et plus particulièrement celle du T B T O et de son premier produit de dégradation le D B T O. Pour cela nous déterminerons l'influence de ces produits sur le comportement d'une souche bactérienne dénitrifiante.

## B I B L I O G R A P H I E

---

- (1) L. Chromy, K. Uhacz : antifouling paints based on organotin compounds  
J. Oil Col. Chem. Assoc. 1968, 51, 494-498:-
- (2) H. Fleurance, D. Legay : Degradation sous l'influence des U.V. et en milieu aqueux du T B T O - Rapport de recherche ENSCR 1981.
- (3) H. Mehner, H. Jehring, H. Kaiegsman, Untersuchungen an zinn verbindungen XIII, J. of organometal. Chem. 1968, 15, 107-115.
- (4) J.C. Saccavini, Degradation thermique de l'oxyde de tributyletain, Rapport DEA Rennes, 1978.
- (5) F. H. Pallart, G. Nickless et D.J. Cooke, Chromatographic studie on organotin compounds II reactions of trimethylstannane, J. Chromatography, 1985, 17, 472.
- (6) W.R. Blair, J.A. Jackson, G.J. Olson, F.E. Brinckman, W.P. Iverson, Biotransformation of tin, Conference on heavy metals - Amsterdam spet 1981.
- (7) J.J. COONEY, L.E. Hallas, J.C. Means, Tin and microbes in the chesapeake Bay, U.S.A. Conference on heavy metals - Amsterdam spet 1981.
- (8) W.A. Aue, C.G. Flinn, A photometric tin detector for gas chromatography J. of chromatography, 1977, 142, 145-154.
- (9) R.S. Braman et M.A. Tompkins, Séparation and determination of nanogram Amounts of inorganic tin and methyltin compounds in the environment Anal. Chem., 1979, 51 (1), 12-19.
- (10) E.B. Jessen, K. Tanabøl et T. Greibrokk, Séparation and purification of organotin halides, J. Chromatography, 1979, 168, 139-142.
- (11) F.E. Brinckman, W.R. Blair, KI Jewett et W.P. Iverson, Application of a liquid chromatograph coupled with a Flameless atomic absorption detector for speciation of trace organometallic compounds. J. Chromatograph. Sc., 1977, 15, 493-503.
- (12) M. Dressler, M. Bartl, R. Vespalec : chromatographic determination of organotin compounds in fungistatic plaster, Silikaty, 1975, 4, 301-308.

- (13) J.E. Allan : Atomic absorption spectrophotometry absorption lines and detection limits in the air acetylene flame, *Spectrochem. Acta*, 1962, 18, 259.
- (14) B.M. Gatehouse et J.B. Willis : performance of a simple atomic absorption spectrophotometer, *Spectrochem. Acta*, 1961, 17, 710.
- (15) L. Capacho, Delgado et D.C. Manning : Determination of tin by atomic absorption spectroscopy *spectrochem. Acta*, 1966, 22, 1505.
- (16) H.L. Kahn et J.C. Strallis : Atomic absorption analysis at absorption. *News letter*, 1968, 7, 5.
- (17) V.F. Hodge, S.L. Seidel et E.D. Goldberg, Determination of tin (IV) and organotin compounds in natural waters, coastal sediments and macro Algae by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, 1979, 51, (8), 1256-1259.
- (18) G.E. Parris, W.R. Blair, et F.E. Brinckman chemical and physical considerations in the use of atomic absorption detector coupled with a gas chromatograph for determination of trace organometallic Gases *Anal. Chem.*, 1977, 49 (3), 378-386.
- (19) H.A. Meinema, T. Burger - Wiersma, G. Verluise-de-Haan, E. Ch. Gevers Determination of trace amounts of butyltin compounds in aqueous systems by gas chromatography mass spectrometry, *Environmental Science et tech.*, 1978, 12 (3), 288-293.
- (20) K. Nishimoto et G. Fuse, *Zinn and Seine Verwend'* 1966 H. 70, 5.3.
- (21) A. Bokrang, H. Plum, *Fortschr. Chem. Forsch.* 16 (1971) 365.
- (22) D. Kloetzer, U. Thust : Zum UV induzierten Abbau von Bis (tributylzinn) oxid *chem. techn.* (1976), 28, 614 - 616.
- (23) A.W. Sheldon : effects of organotin anti-fooling coating on man and his environment, *J. of point technology*, 1975, 47 (600), 54-58.
- (24) G.J.M. Van der Kerk, Quelques recherches dans le domaine des composés organiques de l'étain. *Chimie et Industrie* 1963, 90 (3), 251-258.
- (25) A.H. Chapman, J.W. Price : the degradation of triphenyltin acetate by U.V. light Publication n° 446 : T R I.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE RENNES (E.N.S.C.R.)

Avenue du Général LECLERC  
35000 RENNES-BEAULIEU  
Tél. (99) 36-29-95

Rennes, le 12 mars 1982

Laboratoire Chimie des Nuisances  
et Génie de l'Environnement (C.N.G.E.)

Professeur Guy MARTIN

Monsieur CHAUSSEPIED  
C.N.E.X.O.  
BP 337  
29273 BREST CEDEX

OBJET : Etude organo-étain.

Cher Monsieur,

J'ai le plaisir de vous faire parvenir ci-joint un exemplaire du rapport faisant état des premiers résultats de l'étude 81-6557 sur le comportement géochimique des organo-stanneux en milieu marin.

→ Ainsi que j'ai pu vous l'exposer Monsieur CHANY aimerait effectuer une thèse sur ce thème et je renouvelle sa demande selon laquelle j'espère que votre organisme puisse accepter de prendre en charge Monsieur CHANY (1 ou plutôt 2 ans).

Veuillez agréer, Cher Monsieur, l'expression de mes sentiments les meilleurs.

*Guy Martin*  
GUY MARTIN

P.J.

- 1 rapport.

*1 ex Elchim Doc*  
*1 ex Elchim J.C. COARLOU*  
*4 ex Elchim pour diffusion*

EL/Chimie  
15 MARS 1982