

# ANALYSE DE L'ETAIN PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE AVEC FOUR ELECTROTHERMIQUE APPLICATION AUX ORGANISMES MARINS

par Yves THIBAUD (1)

## *Introduction.*

Quoique l'étain soit rencontré sur la croûte terrestre en quantité relativement faible, il a été, et il est encore aujourd'hui, beaucoup utilisé. L'étain métal sert à la fabrication de poteries, d'objets et d'emballages; il est employé notamment pour le revêtement intérieur des boîtes de conserves de produits alimentaires. Des composés minéraux de l'étain sont utilisés dans l'industrie chimique, et certains de ses composés organiques, comme fongicide en agriculture. Des alkylétain sont par ailleurs employés dans la fabrication des peintures « antifouling »; ils possèdent des propriétés toxiques particulières vis-à-vis des algues et des organismes (ALZIEU *et al.*, 1980).

Etant donné les diverses utilisations de l'étain, la dissémination dans notre environnement qui en découle, et surtout l'existence possible de certaines de ses formes organométalliques toxiques, il compte désormais parmi les micropolluants dont la présence en milieu marin est à surveiller.

Une méthode d'analyse de l'étain est ci-après présentée. Elle permet de déterminer cet élément d'une manière satisfaisante dans les tissus des organismes marins. Nous avons opéré précisément sur des coquillages, parce que ces mollusques sont très répandus sur toutes nos côtes et parce que leurs teneurs sont assez indicatrices de la pollution chimique existant dans l'eau de mer elle-même.

## *1. La méthode et son principe.*

La spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation au four graphite est une méthode beaucoup utilisée pour la détermination des métaux traces. Toute une adaptation est cependant nécessaire pour la rendre applicable à l'analyse de l'étain dans les tissus des organismes marins.

---

(1) Y. THIBAUD, Laboratoire Micropolluants inorganiques, I.S.T.P.M., Nantes.

Plusieurs réactions chimiques doivent se dérouler successivement au cours du chauffage progressif dans le four en graphite.

D'abord  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_4$  (en solution)  $\longrightarrow$   $\text{SnO}_2$  par désolvatation vers  $120^\circ \text{C}$  et pyrolyse vers  $650^\circ \text{C}$  ;

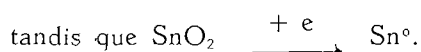
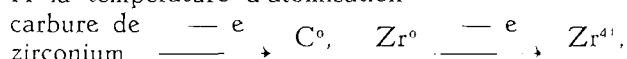
puis  $\text{SnO}_2$   $\longrightarrow$   $\text{Sn}^0$ , une atomisation par réduction sur le graphite vers  $1500^\circ \text{C}$ .

Pour que  $\text{Sn}^0$  soit généré sélectivement et quantitativement, il convient en particulier d'empêcher la formation au cours du chauffage d'espèces chimiques absorbant à la même longueur d'onde que  $\text{Sn}^0$  et aussi volatilisables à la température d'atomisation. Il convient aussi d'éviter au cours du chauffage des pertes d'étain, sous ses diverses formes moléculaires. Comme conséquence de cela, certaines conditions opératoires doivent être respectées : d'une part au moment de l'attaque des tissus par les acides, et d'autre part au moment des mesures sur le spectrophotomètre.

Au stade de la minéralisation, l'utilisation de certains réactifs est à prohiber. L'acide sulfurique, par exemple, conduit à des sulfates d'étain relativement stables qui se décomposent au moment du chauffage en donnant des composés volatils ; de plus, les composés oxygénés du soufre, formés par décomposition à la chaleur des sulfates, notamment  $\text{SO}_3$ , absorbent à la même longueur d'onde que  $\text{Sn}^0$ . Quant à l'acide chlorhydrique, il ne doit être employé qu'en mélange avec l'acide phosphorique, pour éviter des pertes sous la forme de  $\text{SnCl}_4$  qui est volatil. Par contre, les acides nitrique et phosphorique, seuls ou en mélange, sont beaucoup moins gênants. Ils conviennent très bien pour effectuer la minéralisation des tissus.

Au stade suivant, celui du chauffage au four de la solution de l'échantillon, la nature du graphite est d'importance. Un graphite composite dans lequel coexistent carbone, carbure de zirconium et zirconium, joue en particulier le rôle d'un système réducteur.

A la température d'atomisation



$\text{Sn}^0$  est généré sélectivement parmi d'autres éléments, du fait de l'existence d'une certaine parenté chimique entre Zr et Sn. L'utilisation d'autres graphites, le graphite composite au molybdène par exemple, entraîne une absorption non spécifique beaucoup plus élevée.

## 2. Le mode opératoire.

### *Nettoyage de la vaisselle.*

Les traitements particuliers appliqués habituellement à la vaisselle pour éliminer toute trace métallique ont été utilisés.

La verrerie, notamment fioles jaugées, pipettes et petits flacons pour les mises en solutions, a été traitée au mélange sulfochromique (trempage pendant 12 h). Elle a été lavée ensuite à l'eau ordinaire, avec une solution à 5 % d'acide nitrique et enfin à l'eau distillée. Les réacteurs en téflon ont été lavés aux détergents courants de laboratoire, abandonnés pendant 12 h dans une solution d'acide nitrique ( $d = 1,38$ ), puis lavés à l'eau distillée.

Les bouchons des fioles et des flacons en matière plastique, non traités au mélange sulfochromique, ont été protégés par du "Parafilm" pour éviter qu'ils contaminent les solutions.

### *Réactifs et solution d'étalonnage.*

Les réactifs suivants ont été employés pour la minéralisation des tissus et la préparation des solutions :

acide orthophosphorique à 85 %, qualité RP (PROLABO, densité 1,70)

acide nitrique, qualité RP (PROLABO, densité 1,38) ;

acide chlorhydrique, qualité RP (PROLABO, densité 1,19) ;  
eau oxygénée en solution, 30 %  $H_2O_2$  (MERCK - Schuchardt).

La solution d'étalonnage a été préparée à partir d'une solution "Titrisol" des Ets MERCK ( $SnCl_4$  dans HCL dilué) à 1 mg/ml en opérant de la manière suivante. Une première dilution est effectuée en versant dans une fiole de 50 ml, 4 ml d'acide orthophosphorique et 10 ml de la solution à 1 mg Sn/ml, et en complétant avec de l'eau bidistillée. Le rôle de l'acide orthophosphorique est de prévenir les pertes de  $SnCl_4$  et d'éviter l'apparition d'un trouble dû à  $Sn(OH)_4$  ; puis une deuxième dilution est effectuée en versant 10 ml de la solution précédente dans une fiole de 100 ml et en complétant avec de l'eau bidistillée. La solution finale est à 0,02 mg Sn/ml.

#### *Matériel.*

Un spectrophotomètre d'absorption atomique IL 157 muni d'un dispositif de correction de l'absorption non spécifique (arc  $D_2$ ) et couplé avec un atomiseur four graphite IL 655, a été utilisé. Le spectrophotomètre était équipé d'une lampe à cathode creuse RDL étain, ainsi que d'un enregistreur à réponse rapide KONTRON type 500. Un ensemble automatique d'injection IL 254 Fastac a été par ailleurs utilisé pour déposer dans le four l'échantillon en solution.

Un bain de sable avec chauffage à régulation automatique, type P5K de HERAEUS, et des réacteurs en téflon « faible pression » de fabrication « techniverre », d'une capacité de 100 ml, ont été utilisés pour l'attaque acide des tissus.

Des pipettes pneumatiques à embout jetable et à volume réglable, "Pipetman" P 20 et P 5000 de GILSON FRANCE, ont été d'autre part utilisées pour distribuer les solutions dans les fioles et les flacons.

#### *Traitement des tubes en graphite.*

Les tubes en graphite non pyrolytique (fabrication de la Société LE CARBONNE-LORRAINE) destinés à l'atomiseur ont été traités spécialement, de manière à obtenir un graphite composite au zirconium. Le procédé était très comparable à celui qui a été utilisé précédemment par ZATKA (1978) dans le cas du tantale. Ce traitement a été réalisé en 3 étapes : mouillage dans une solution de zirconium, séchage et chauffage à haute température.

Les tubes, trempés dans la solution de zirconium, sont placés quelques minutes dans un dessiccateur, sous le vide de la trompe à eau, afin d'éliminer les bulles d'air formées à la surface du graphite. Puis pendant environ 1 h, ils sont abandonnés dans la solution.

Aussitôt retirés de la solution, les tubes sont déplacés avec un mouvement régulier de rotation pour que la surface du graphite reste uniformément revêtue. Ils sont ensuite laissés à l'air libre pendant environ 30 mn, puis mis à l'étuve vers  $110^\circ C$  pendant environ 1 h.

Après montage sur l'atomiseur IL 655, les tubes sont chauffés progressivement jusqu'à une température voisine de  $1000^\circ C$ . Ils sont maintenus vers  $1000^\circ C$  pendant 45 secondes ; puis ils sont chauffés vers  $1800^\circ C$  pendant quelques secondes. Au cours du chauffage, il y a alors formation sur le graphite à la fois du métal  $Zr^0$  et de son carbure.

La solution de zirconium utilisée a été préparée de la manière suivante :

à 3 g de zirconium en poudre (MERCK) pesé dans un bêcher en téflon, ajouter successivement 10 ml d'eau bidistillée, 5 ml d'acide fluorhydrique à 40 % (Normatom, PROLABO) et 5 g d'acide oxalique (qualité RP, PROLABO), chauffer sur le bain de sable réglé vers  $110^\circ C$  ;

puis, en ajoutant de temps en temps quelques gouttes d'eau oxygénée, maintenir un léger bouillonnement. Pour obtenir la dissolution complète, plusieurs heures sont en général nécessaires ;

la solution est ensuite aspirée avec une pipette en matière plastique et mise dans une fiole jaugée, aussi en matière plastique ; ajouter de l'eau bidistillée, 6 g d'acide oxalique ; agiter et compléter à 50 ml.

Les 3 opérations, mouillage dans une solution de zirconium, séchage et chauffage à haute température, ont été recommencées une autre fois. Au terme de ces traitements il y a, en plus d'un dépôt sur la surface, une diffusion du zirconium à l'intérieur même du graphite. Une étude sur la

nature et la composition d'un graphite ayant subi un traitement comparable au nôtre a été tout récemment publiée (VICKREY *et al.*, 1981).

*Conduite de l'analyse.*

Des échantillons d'huître ont été prélevés, puis acheminés à l'état congelé jusqu'au laboratoire. Après décongélation, les parties molles de plusieurs individus ont été séparées, égouttées sur un entonnoir, homogénéisées dans un broyeur, puis ensuite lyophilisées.

La chair lyophilisée a été minéralisée en opérant de la manière suivante :

déposer dans les réacteurs en téflon 1 à 2 g (pesé exactement) de lyophilisat, puis ajouter 20 ml d'acide nitrique et 3 ml d'acide orthophosphorique, chauffer sur le bain de sable à une température voisine de 140° C pendant un minimum de 3 h ;

ajouter ensuite, après refroidissement dans chacun des réacteurs, 5 ml d'eau distillée et 5 ml d'eau oxygénée, puis les chauffer ouverts, vers 110° C pendant toute une nuit, pour éliminer l'acide nitrique ;

dans les réacteurs refroidis, verser 5 ml d'eau oxygénée, puis chauffer à 140° C pendant 1 h ; effectuer encore une autre fois ce traitement à l'eau oxygénée. Lorsqu'une coloration noire est observée dans les réacteurs, recommencer une nouvelle fois le traitement de 1 h à l'eau oxygénée ;

ajouter encore dans chaque réacteur 10 ml d'une solution d'acide chlorhydrique ( $d = 1,19$ ) à 20 % ; chauffer de nouveau vers 110° C pendant 3 ou 4 h pour terminer la minéralisation.

Les solutions ont été ensuite versées dans des fioles jaugées de 50 ml. Les réacteurs ont été rincés plusieurs fois avec une solution d'acide chlorhydrique à 10 %. Pour compléter à 50 ml, une solution de HCl à 10 % a été aussi utilisée. Les blancs, solutions des réactifs ayant servi à l'attaque acide, ont été préparés de la même manière.

Des quantités croissantes de la solution d'étalonnage ont été ajoutées d'une part dans les solutions provenant de l'attaque acide et d'autre part dans les blancs. À des fractions de 5 ml, on ajoute : 10, 20, 40, 60 et 80  $\mu$ l de la solution à 0,02 mg Sn/ml pour obtenir des ajouts de 0,04, 0,08, 0,16, 0,24 et 0,32  $\mu$ g Sn/ml.

Les conditions d'utilisation des appareils étaient les suivantes.

*Spectrophotomètre IL 157.*

Courant de la lampe à cathode creuse : 6 à 7 mA.

Longueur d'onde : 286,2 nm / Bande passante :  
0,5 nm.

Mode d'analyse : A ou A-B (correction  $D_2$ ).

Temps d'intégration : 3 sec./surface ou hauteur  
de pic.

*Atomiseur IL 655.*

Gaz de purge :  $N_2$  / Mode : automatique.

Programme de montée en température :

120	(400)	650	650	(1 400)	1 400	(°C).
3	0	5	8	0	2	(x 5 sec.).

gaz stop

départ intégration

*Ensemble automatique IL 254 Fastac.*

Temps de nettoyage : 12 sec. / Temps de dépôt :  
25 sec.

Vitesse d'aspiration : 3 ml/mn.

Les mesures ont été effectuées dans le mode A et dans le mode A-B pour connaître l'importance de l'absorption non spécifique. Elles ont été exprimées à la fois en « surface de pic » et en « hauteur de pic ».

### 3. Résultats obtenus et application.

Quelques pics d'atomisation de l'étain obtenus à partir d'un minéralisat sont donnés sur la figure 1. L'observation particulière que les pics correspondant à la même solution sont peu différents, d'une part avec le mode A-B et d'autre part avec le mode A, montre qu'il y a effectivement atomisation de l'étain ; en « surface de pic » l'absorption non spécifique ne représente que 15 à 30 % de l'absorption de  $\text{Sn}^0$ . Par ailleurs, il a été remarqué que la grandeur du pic d'atomisation pouvait être influencée par la température de pyrolyse. Au-dessous de  $610^\circ\text{C}$  et au-dessus de  $700^\circ\text{C}$ , elle se trouve notablement diminuée.

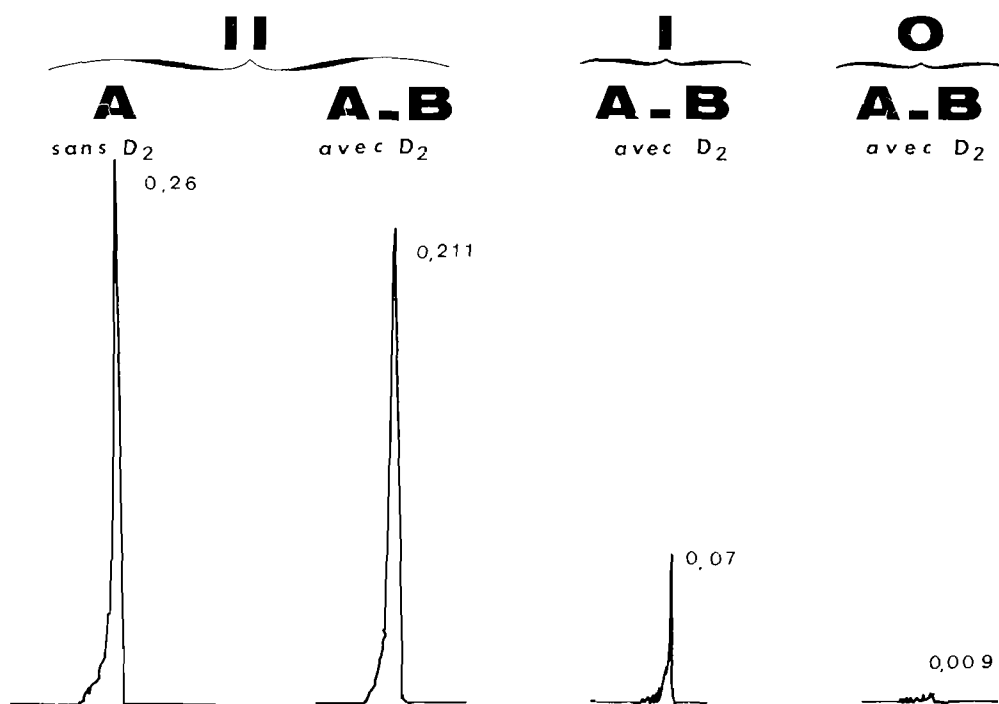


FIG. 1. — Enregistrement de pics d'absorption de l'étain obtenus à partir de différentes solutions ; blanc (O), échantillon (I), échantillon +  $0,32 \mu\text{g/l}$  d'étain (II), suivant le mode A et A-B avec et sans correction au deutérium ( $\text{D}_2$ ) ; l'absorption est exprimée en surface de pic pour un temps d'intégration de 3 secondes.

Sur la figure 2 sont représentés les graphiques de correspondance entre l'absorption de  $\text{Sn}^0$  et les quantités d'étain ajoutées, d'une part pour un blanc et d'autre part pour la solution d'un échantillon minéralisé. La remarque, que les deux courbes représentées qui correspondent aux deux types de solutions ont des pentes comparables, montre bien aussi que les interférences, dues à d'autres éléments et à des composés présents dans l'échantillon, sont en grande partie éliminées. Les réactions chimiques qui se déroulent dans le four d'atomisation au cours de son chauffage progressif sont donc spécifiques quand on opère dans les conditions précédemment indiquées.

Il peut être calculé à partir des résultats précédents une limite de détection de l'étain dans les tissus des organismes marins. Au pic d'atomisation limite de 0,0195 (en surface de pic) obtenu pour  $0,04 \mu\text{g Sn/ml}$ , correspond une teneur dans la chair lyophilisée de  $1 \mu\text{g/g}$ , quand la prise d'essai est de 2 g. Mais pour d'autres conditions d'utilisation des appareils, en doublant notamment

le temps de dépôt de l'échantillon et par là-même la quantité d'échantillon déposée dans l'atomiseur, la limite de détection devient 0,5 µg/g de chair lyophilisée.

Pour déterminer les teneurs en étain dans des coquillages, la technique analytique précédemment décrite convient parfaitement. Nous avons montré dans un travail précédent (ALZIEU *et al.*, 1980) des différences de teneurs pour des échantillons d'huître de diverses origines ainsi que des variations des teneurs entre différents organes : branchies, glande digestive et muscle adducteur.

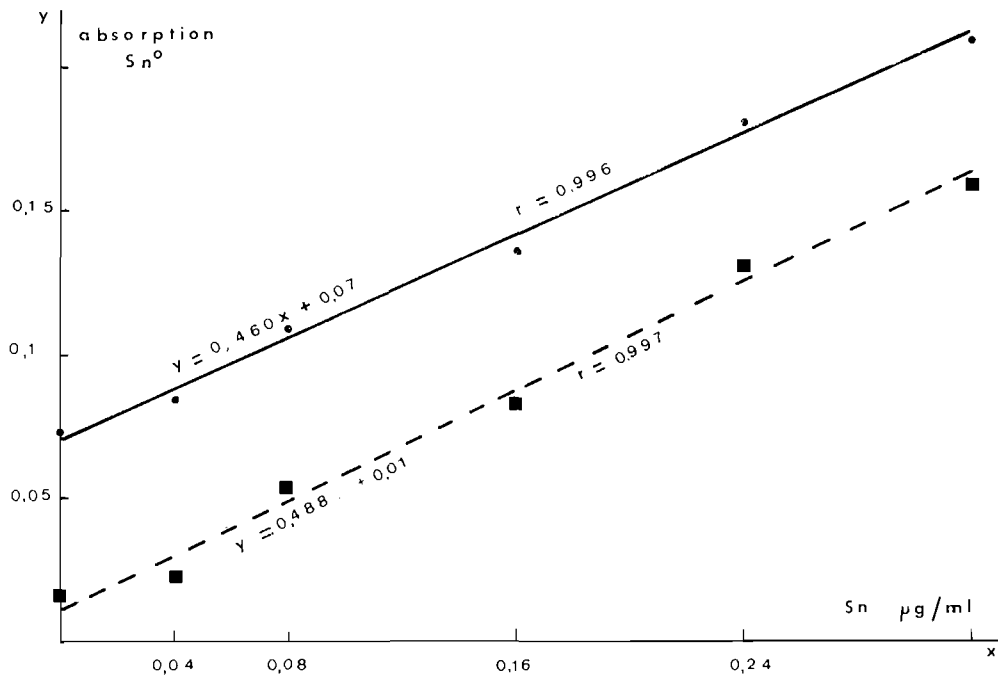


FIG. 2. -- Graphiques de correspondance entre l'absorption de Sn<sup>2+</sup> (surface de pic) et les quantités d'étain ajoutées, d'une part pour le blanc (— — —) et d'autre part pour la solution d'un échantillon (— — —).

### Conclusion.

Il a été présenté ici une technique d'analyse permettant de déterminer l'étain dans les tissus des organismes marins, qui n'est qu'une application de la spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomisation au four électrothermique. Après l'attaque acide de l'échantillon, la solution est déposée dans un four en graphite composite au zirconium pour atomiser l'étain sélectivement et quantitativement. La limite de détection obtenue, 0,5 µg/g de chair lyophilisée, est par ailleurs très satisfaisante pour mettre en évidence des variations de teneurs dans des coquillages ayant des origines diverses.

Manuscrit déposé en décembre 1981

### BIBLIOGRAPHIE

- ALZIEU (Cl.), THIBAUD (Y.), HÉRAL (M.) et BOUTIER (B.), 1980. — Evaluation des risques dus à l'emploi des peintures antisalissures dans les zones conchylicoles. — *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, **44** (4) : 301-348.
- VICKREY (T.M.), HARRISON (G.V.) et RAMELOW (G.J.), 1981. — Treated Graphite Surfaces for Determination of Tin by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. — *Anal. Chem.*, **53** (11) : 1573-1576.
- ZATKA (V.J.), 1978. — Tantalum Treated Graphite Atomizer Tubes for Atomic Absorption Spectrometry. — *Anal. Chem.*, **50** (3) : 538-541.