

THESE

PRESENTÉE EN VUE DE L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR

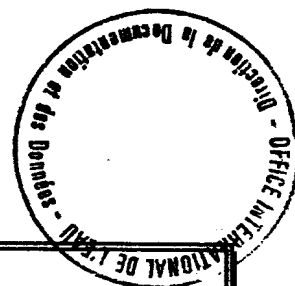
DE L'UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
Centre Universitaire de Recherche Scientifique

MENTION: CHIMIE ET MICROBIOLOGIE DE L'EAU

PAR

Valérie DESAUZIERS

Maître ès-sciences physiques



**DOSAGE DU TRIBUTYLETAIN
DANS LES SEDIMENTS MARINS.
ETUDES PRELIMINAIRES
POUR L'ELABORATION D'UN MATERIAU
DE REFERENCE INTERNATIONAL**

Soutenue le 13 septembre 1991, devant la Commission d'Examen:

- | | | |
|-----|---------------------|---|
| M. | J. ARRIAU | <i>Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour</i> |
| Mme | A. ASTRUC | <i>Ingénieur au CNRS (U.P.P.A)</i> |
| M. | M. ASTRUC | <i>Professeur à l'U.P.P.A</i> |
| M. | B. GRIEPINK | <i>Directeur au Bureau Communautaire de Références
(C.E.E- Bruxelles)</i> |
| M. | R. PINEL | <i>Professeur à l'U.P.P.A</i> |
| M. | P. VERMEULIN | <i>Directeur de recherches au CNRS (E.S.P.C.I- Paris)</i> |



INTRODUCTION GENERALE

PREMIERE PARTIE

le tributylétain dans les sédiments marins: présentation et méthode analytique

CHAPITRE 1

LE TRIBUTYLETAIN (TBT) ET L'ENVIRONNEMENT MARIN

I- Généralité sur les organostanniques.....	3
I.1- Production d'organostanniques.....	3
I.2- Principaux usages.....	3
II- Les peintures antisalissures.....	5
II.1- Intérêt économique et mode d'action de ces peintures.....	6
II.2- Impact des peintures antisalissures sur l'environnement marin.....	7
II.3- Législation.....	9
III- La pollution actuelle.....	10
III.1- Teneurs en TBT dans l'eau de mer.....	10
III.2- Le devenir du TBT dans l'eau.....	12
III.3- Le TBT dans les sédiments.....	13
IV- Conclusion.....	16
Bibliographie.....	17

CHAPITRE 2

Méthode analytique

I- Comparaison de deux méthodes de spéciation pour la détermination des composés organostanniques.....	19
I.1- Génération d'hydrures/ chromatographie gazeuse/ spectrométrie d'absorption atomique.....	21
I.2- Chromatographie liquide haute performance/absorption atomique.....	23
I.3- Synthèse.....	24
II- Détermination du tributylétain dans les sédiments marins: une étude comparative de méthodes.....	25
II.1- Prélèvement et traitement du sédiment.....	26
II.2- Les méthodes.....	26
II.3- Les résultats.....	27
II.4- Synthèse.....	28
III- Choix et description d'une méthode.....	29
III.1- La génération d'hydrures.....	29
III.2- Le gaz vecteur.....	32
III.3- La séparation.....	35
III.4- la détection.....	38
III.5- Traitement du signal.....	45
III.6- Automatisation.....	46
IV- Limite de détection.....	46
IV.1- Cellule 1.....	47
IV.2- Cellule 2.....	47
V- Etalonnage interne.....	48
V.1- Choix de l'étalon interne.....	48
V.2- Préparation des solutions étalon.....	49
V.3- Méthode de l'étalon interne.....	49
V.4- Etude des variations de K au cours du temps.....	50
V.5- Etude de K au cours de l'utilisation d'une même colonne.....	51
V.6- Etalonnage interne dans les extraits de sédiment.....	54
VI- Conclusion.....	56

Bibliographie.....	57
--------------------	----

CHAPITRE 3

Procédés d'extraction du tributylétain dans les sédiments. Génération d'hydrures et effets de matrice.

I- Procédés d'extraction de butylétains dans les sédiments.....	59
I.1- Comparaison de 4 procédés d'extraction acide sur 2 sédiments marins et un matériau biologique.....	59
I.2- Comparaison de différents procédés d'extraction acide sur un sédiment- référence (PACS-1).....	62
II- Génération d'hydrures (effets de matrice).....	69
III- Conclusion.....	73
Bibliographie.....	74

DEUXIEME PARTIE

Conservation et traitement du sédiment avant l'analyse

CHAPITRE 1

Conservation du sédiment du prélèvement à l'analyse

I- Matériel de prélèvement.....	75
I.1- Les matériaux.....	75
I.2- Lavage des flacons de prélèvement.....	76
II- Stockage du sédiment avant l'analyse.....	77
II.1- Conservation du sédiment à l'état humide et à température ambiante.....	77
II.2- Conservation des sédiments à -18°C.....	82
Bibliographie.....	83

CHAPITRE 2

Le séchage du sédiment

I- Quelques exemples de traitements avant l'analyse des butylétains.....	84
I.1- Sédiment humide.....	84
I.2- Sédiment lyophilisé.....	85
I.3- Sédiment séché à l'air.....	85
I.4- Traitements thermiques.....	86
II- Influence de différents traitements thermiques.....	86
II.1- Prétraitement du sédiment.....	87
II.2- Mode opératoire.....	87
II.3- Analyse.....	87
II.4- Résultats.....	88
II.5- Statistiques.....	90
III- Effet de la durée d'un traitement thermique.....	91
III.1- Mode opératoire.....	91
III.2- Analyse.....	91
III.3- Résultats.....	92
III.4- Evolution des butylétains à 120°C.....	93
III.5- Autre exemple de l'influence de la durée d'un traitement thermique.....	95
IV- Conclusion.....	96
Bibliographie.....	97

CHAPITRE 3

Le tamisage du sédiment

I- Préparation du sédiment au tamisage.....	98
I.1- Le tamisage d'un sédiment humide.....	98
I.2- Broyage du sédiment.....	98
II- Importance de la granulométrie.....	98
III- Relation entre la granulométrie et les teneurs en MBT, DBT, TBT d'un sédiment ...	99
III.1- Tableau des résultats.....	100

III.2- Histogrammes des concentrations.....	101
IV- Rôle de la matière organique.....	102
V- Rôle des débris végétaux et coquilliers.....	104
Bibliographie.....	105

TROISIEME PARTIE

Etude en vue de l'élaboration d'un sédiment de référence

CHAPITRE 1

Localisation et prélèvement des sédiments- référence candidats

I- Préambule.....	106
I.1- La nécessité d'un sédiment- référence.....	106
I.2- Choix des sédiments.....	106
II- Présentation du sédiment du Sado.....	107
II.1- Localisation.....	107
II.2- Analyse préliminaire.....	108
II.3- Prélèvement du matériau -test PS1 et du matériau- référence candidat MRC	109
III- Présentation du sédiment de Larros.....	110
III.1- Localisation.....	110
III.2- Analyse préliminaire.....	111
III.3- Prélèvement du matériau- test PS1 et du matériau- référence candidat MRC	111
Bibliographie.....	113

CHAPITRE 2

Etude de stabilisation thermique

I- Etude de stabilisation de SADO- PS1.....	114
I.1- Préparation de l'échantillon.....	114
I.2- Méthode analytique.....	114
I.3- Stabilisation thermique: protocole.....	115
I.4- Détermination du TBT: les résultats.....	115
I.5- Analyse statistique des résultats.....	116
II- Etude de stabilisation de LARROS-PS1.....	117
II.1- Préparation de l'échantillon.....	117
II.2- Méthode analytique.....	117
II.3- Stabilisation thermique: protocole.....	118
II.4- Détermination du TBT: les résultats.....	118
II.5- Analyse statistique des résultats.....	119
III- Conclusion.....	120

CHAPITRE 3

Etude de la stabilité à long terme des matériaux- test PS1

I- Etude de la stabilité à long terme du matériau- test SADO- PS1.....	121
I.1- Préparation du sédiment.....	121
I.2- Méthode analytique.....	121
I.3- Détermination des butylétains: les résultats.....	123
I.4- Analyse statistique des résultats.....	124
I.5- Hypothèses sur l'évolution de la concentration du TBT.....	126
II- Etude de la stabilité à long terme du matériau- test LARROS- PS1.....	128
II.1- Détermination des butylétains: les résultats.....	129
II.2- Analyse statistique des résultats.....	130
III- Conclusion.....	131
Bibliographie.....	131

CHAPITRE 4

Etude de la stabilité à long terme du matériau- référence candidat, SADO-MRC ou MRC 424

I- Préparation du sédiment SADO-MRC.....	132
II- Méthode analytique.....	135
III- Détermination des butylétains: les résultats.....	137

IV- Analyse statistique des résultats.....	138
V- Conclusion.....	140
Bibliographie.....	141

CHAPITRE 5

Etude de l'homogénéité du matériau- référence candidat

I- Homogénéité du MRC d'une même bouteille.....	142
II- Homogénéité inter- bouteilles.....	142
III- Incertitude sur la méthode.....	143
IV- Conclusion.....	144

CHAPITRE 6

Mesures interlaboratoires

I- Exercice d'intercalibration pour la spéciation du tributylétain.....	145
I.1- Nos résultats.....	145
I.2- Résultats de tous les laboratoires.....	151
I.3- Synthèse.....	152
II- Certification du tributylétain dans un sédiment portuaire (MRC 424).....	153
II.1- Résultats de tous les laboratoires sollicités par la C.E.E.....	153
II.2- Conclusion.....	157
Bibliographie.....	157

<u>CONCLUSION GENERALE</u>	158
---	-----