

**DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT
ET DE
L'AMENAGEMENT LITTORAL**

**NOUVELLE METHODE DE DOSAGE DE QUELQUES
METAUX - TRACES DANS LES SEDIMENTS ET LES
MATIERES EN SUSPENSION**

par

Jean-François CHIFFOLEAU et Isabelle TRUQUET



R. INT. DEL / 94.08 / NANTES

IFREMER
 Centre de Nantes
 BP 1049
 F. 44037 Nantes Cedex 01

AUTEURS Jean-François CHIFFOLEAU et Isabelle TRUQUET Laboratoire Chimie des Contaminants et Modélisation	CODE : N° <u>DEL/94.08/NANTES</u>
TITRE Nouvelle méthode de dosage de quelques métaux - traces dans les sédiments et les matières en suspension	date : Avril 1994 tirage nb : 150 Nb pages : 14 Nb figures : / Nb photos : /
CONTRAT (intitulé) N° _____	DIFFUSION libre <input checked="" type="checkbox"/> restreinte <input type="checkbox"/> confidentielle <input type="checkbox"/>

Résumé

Des matières solides séchées sont minéralisées en bombe fermée par un mélange d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique à environ 120 °C pendant 180 minutes. Cette attaque acide est totale et le minéralisat liquide obtenu est analysé pour sa teneur en métaux par absorption atomique avec ou sans flamme. C'est une méthode très sensible puisqu'elle permet de détecter dans des particules jusqu'à 0,35 % d'Al; 0,15 % de Fe, 0,1 mg/kg de Cd, 2 mg/kg de Co, 0,4 mg/kg de Cr, 2 mg/kg de Cu, 0,4 mg/kg de Mn, 2 mg/kg de Ni, 2 mg/kg de Pb, 0,1 mg/kg de Zn. La précision de cette méthode, sa reproductibilité (de l'ordre de 7 %) et sa facilité de mise en oeuvre en font une méthode de choix pour l'étude de faibles de quantité d'échantillons, comme les matières en suspension rencontrées dans les zones côtières.

Mots clés : Analyse, métaux-traces, sédiments, matières en suspension, absorption atomique

Avant - propos

Le protocole analytique décrit ici est issu de la méthode décrite par D.H. LORING et R.T.T. RANTALA (1990). Il constitue une amélioration de celle décrite précédemment par J.F. CHIFFOLEAU et I. TRUQUET (1990) qui s'inspirait des travaux de STURGEON *et al.* (1982).

1 - PRINCIPE

Le protocole analytique de cette méthode consiste en une minéralisation totale de la matière solide sèche, par un mélange d'acide nitrique, d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique dans des bombes fermées en téflon, puis en une analyse du minéralisat par absorption atomique avec ou sans flamme.

2 - MATERIEL ET REACTIFS

2.1 - Matériel

- Bombes en téflon (FEP) de 50 ml NALGENE®
- Tubes en polypropylène non colorés de 15 ml et 50 ml SARSTEDT
- Bloc de minéralisation programmable SKALAR
- Spectrophotomètre d'absorption atomique IL VIDEO 11 avec brûleur air-acétylène ou N₂O-acétylène et correction par arc de deutérium.
- Spectrophotomètre d'absorption atomique PERKIN-ELMER modèle 3030 électrothermique avec correction par effet Zeeman, tubes recouverts de graphite pyrolytique et plateformes de L'Vov.

2.2 - Réactifs

- Acides chlorhydrique à 30%, nitrique à 65%, fluorhydrique à 40% orthophosphorique à 85% MERCK, de qualité SUPRAPUR®.
- Acide borique H₃BO₃ solide MERCK, de qualité "Pour Analyses".
- Ammoniaque à 20% MERCK, de qualité SUPRAPUR®.
- Nitrate de magnésium Mg(NO₃) 6H₂O solide MERCK, de qualité SUPRAPUR®
- Eau déminéralisée Milli-Q® (MILLIPORE)

Modificateur de matrice :

- Nitrate de magnésium : 85 mg
- Acide phosphorique : 1,2 g
- Ammoniaque : 1,07 g
- Eau milli-Q qsp 50 ml

2.3 - Lavage des tubes

Les tubes subissent un lavage acide selon la procédure suivante :

- trempage 3 jours dans HNO₃ à 50 % à 40°C
- rinçage à l'eau Milli-Q
- trempage 3 jours dans HNO₃ à 10 % à 40°C
- rinçage à l'eau Milli-Q
- séchage en étuve propre.

3 - MINERALISATION

Dans des bombes de téflon de 50 ml, positionner les filtres chargés le plus possible au fond ou peser exactement environ 200 mg de sédiments. Ajouter selon la prise d'essai (p.e.):

	p.e. ≤ 5 mg	5mg ≤ p.e. ≤ 25 mg	25 mg ≤ p.e.
HNO ₃	25 µl	50 µl	250 µl
HCl	75 µl	150 µl	750 µl
HF	600 µl	1,2 ml	6 ml

Chauffer à 120 °C pendant 2 h 30, bombes fermées.

Laisser refroidir à température ambiante.

Dans des tubes en polypropylène, verser :

	p.e. ≤ 5 mg	5mg ≤ p.e. ≤ 25 mg	25 mg ≤ p.e.
H ₃ BO ₃	270 mg	540 mg	2,7 g
Eau milli-Q	2 ml	4 ml	20 ml

Agiter, puis verser le contenu des bombes refroidies dans les tubes correspondants. Rincer les bombes et recueillir les eaux de lavage dans les tubes correspondants, en veillant à ne pas dépasser le volume final de dilution, à savoir :

	p.e. ≤ 5 mg	5mg ≤ p.e. ≤ 25 mg	25 mg ≤ p.e.
	5 ml	10 ml	50 ml

Agiter jusqu'à disparition de toutes les matières solides. Compléter au volume du tableau ci-dessus.

4 - ANALYSE

Du fait de leur faible teneur dans les particules, Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Cr sont analysés systématiquement au four graphite. Al, Mn, Fe et Zn sont en règle générale analysés à la flamme, mais pourront dans certains cas être analysés au four.

On utilise un modificateur de matrice dans le cas d'analyses de Cd, Pb, Mn et Zn au four-graphite. L'adjonction de 10 µl de ce modificateur directement dans la plateforme de L'Vov est satisfaisante dans le cas de Cd, Pb et Mn. Pour ce qui concerne Zn, un prémélange de 4% de modificateur avec l'échantillon dans le godet du passeur d'échantillon est nécessaire et est effectué dans la minute précédant l'analyse.

5 - CONDITIONS ANALYTIQUES

Cadmium :

- four graphite avec plateforme
- raie analytique : 228,8 nm ; largeur de fente : 0,7 nm
- utilisation d'un modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse
- programmation du four :

N° étape	température four (°C)	temps(s)		débit interne (ml/min)	lecture
		montée	maintien		
1	90	2	10	300	*
2	140	20	40	300	
3	500	15	30	300	
4	900	20	30	300	
5	1850	1	5	0	
6	2400	1	5	300	
7	500	3	3	300	

Plomb :

- four graphite avec plateforme
- raie analytique : 283,3 nm ; largeur de fente : 0,7 nm
- utilisation d'un modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse
- programmation du four :

N° étape	température four (°C)	temps(s)		débit interne (ml/min)	lecture
		montée	maintien		
1	90	2	10	300	
2	140	20	40	300	
3	500	30	40	300	
4	800	30	40	300	
5	1900	0	4	0	*
6	2500	1	3	300	
7	500	3	3	300	

Cuivre :

- four graphite avec plateforme
- raie analytique : 324,8 nm ; largeur de fente : 0,7 nm
- utilisation d'un modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse
- programmation du four :

N° étape	température four (°C)	temps(s)		débit interne (ml/min)	lecture
		montée	maintien		
1	90	2	10	300	
2	140	20	40	300	
3	400	15	30	300	
4	900	15	30	300	
5	2100	0	5	0	*
6	2600	1	3	300	
7	500	3	3	300	

Nickel :

- four graphite avec plateforme
- raie analytique : 232,0 nm ; largeur de fente : 0,2 nm
- pas de modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse
- programmation du four :

N° étape	température four (°C)	temps(s)		débit interne (ml/min)	lecture
		montée	maintien		
1	90	2	10	300	
2	140	20	40	300	
3	600	15	30	300	
4	1500	15	25	300	
5	2550	0	7	0	*
6	1600	3	3	300	
7	2550	1	5	300	
8	500	3	3	300	

Chrome :

- four graphite avec plateforme
- raie analytique : 357,9 nm ; largeur de fente : 0,7 nm
- pas de modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse
- programmation du four :

N° étape	température four (°C)	Temps (s)		débit interne (ml/min)	lecture
		montée	maintien		
1	90	2	10	300	
2	140	20	40	300	
3	700	20	15	300	
4	1200	15	20	300	
5	2500	0	5	0	*
6	500	3	3	300	

Cobalt :

- four graphite avec plateforme
- raie analytique : 242,5 nm ; largeur de fente : 0,2 nm
- pas de modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse
- programmation du four :

N° étape	température four (°C)	temps(s)		débit interne (ml/min)	lecture
		montée	maintien		
1	90	2	10	300	
2	140	20	20	300	
3	500	20	15	300	
4	900	15	30	300	
5	2400	0	15	0	*
6	900	3	3	300	
7	2400	1	10	300	
8	500	3	3	300	

Zinc :**détermination à la flamme :**

- flamme air - acétylène
- raie analytique : 213,9 nm ; largeur de fente : 1 nm
- correction au deutérium
- pas de modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec des étalons contenant la même teneur en réactifs que les échantillons.

détermination au four :

- four graphite avec plateforme
- raie analytique : 213,9 nm ; largeur de fente : 0,7 nm
- utilisation d'un modificateur de matrice, prémélangé avec l'échantillon dans le godet du passeur dans la minute précédant l'injection dans le tube graphite
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse
- programmation du four :

N° étape	température four (°C)	temps(s)		débit interne (ml/min)	lecture
		montée	maintien		
1	90	2	10	300	
2	140	20	40	300	
3	700	15	30	300	
4	1800	0	8	0	*
5	2600	1	3	300	
6	500	3	3	300	

Manganèse :***détermination à la flamme :***

- flamme air - acétylène
- raie analytique : 279,5 nm ; largeur de fente : 0,2 nm
- correction au deutérium
- pas de modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec des étalons contenant la même teneur en réactifs que les échantillons.

détermination au four :

- four graphite avec plateforme
- raie analytique : 279,5 nm ; largeur de fente : 0,2 nm
- utilisation d'un modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse
- programmation du four :

N° étape	température four (°C)	temps(s)		débit interne (ml/min)	lecture
		montée	maintien		
1	90	2	10	300	
2	140	20	40	300	
3	500	10	10	300	
4	1100	20	20	300	
5	2300	0	7	0	*
6	2600	2	3	300	
7	500	3	3	300	

Fer :

détermination à la flamme :

- flamme air - acétylène
- raie analytique : 248,3 nm ; largeur de fente : 0,3 nm
- correction au deutérium
- pas de modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec des étalons contenant la même teneur en réactifs que les échantillons.

détermination au four :

- four graphite avec plateforme
- raie analytique : 248,3 nm ; largeur de fente : 0,2 nm
- pas de modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse
- programmation du four :

N° étape	température four (°C)	temps(s)		débit interne (ml/min)	lecture
		montée	maintien		
1	90	2	8	300	
2	130	15	25	300	
3	1000	20	10	300	
4	2400	0	7	0	*
5	1400	5	10	300	
6	2400	1	5	300	
7	2650	2	2	300	
8	500	3	3	300	

Aluminium :**détermination à la flamme :**

- flamme N₂O - acétylène
- raie analytique : 309,3 nm ; largeur de fente : 1 nm
- correction au deutérium
- pas de modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec des étalons dilués dans un échantillon à très

faible teneur en Al.

détermination au four :

- four graphite avec plateforme
- raie analytique : 309,3 nm ; largeur de fente : 0,7 nm
- pas de modificateur de matrice
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse
- programmation du four :

N° étape	température four (°C)	temps(s)		débit interne (ml/min)	lecture
		montée	maintien		
1	90	2	8	300	
2	140	10	20	300	
3	300	10	10	300	
4	1400	10	15	300	
5	2500	0	5	0	*
6	500	4	3	300	

6 - PERFORMANCES DE LA METHODE

La limite de détection de cette méthode pour un élément donné est calculée comme étant égale à trois fois la valeur de l'écart-type sur la mesure des blancs d'analyse. Cette valeur de concentration rapportée au cas le plus défavorable (faible prise d'essai) donne les limites de détection suivantes :

	Four	Flamme
Al (%)		0,35
Cd (ppm)	0,1	
Co (ppm)	2	
Cr (ppm)	0,4	
Cu (ppm)	2	
Fe (%)		0,15
Mn (ppm)	0,4	50
Ni (ppm)	2	
Pb (ppm)	2	
Zn (ppm)	0,1	20

La précision des mesures a été évaluée par l'analyse systématique de standards de référence à concentration certifiée en métaux-traces. Sur 15 valeurs obtenues entre 1990 et 1993, la moyenne des écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs certifiées est inférieure à 10% pour tous les éléments sauf pour le chrome, pour lequel la précision est de l'ordre de 15%.

La reproductibilité est tout à fait satisfaisante, puisque la moyenne des coefficients de variation entre les mesures de concentration d'un standard certifié est inférieure à 7% entre 1990 et 1993 pour tous les éléments étudiés.

7 - CONCLUSION

Cette méthode de minéralisation totale constitue une amélioration de la méthode décrite par CHIFFOLEAU et TRUQUET (1990). Elle est aussi sensible, précise et reproductible, mais elle est plus rapide et plus simple à mettre en oeuvre. De plus, l'attaque acide est effectuée en bombes fermées, ce qui minimise les risques de contamination. Le fait que l'attaque se déroule en une seule phase, sans évaporation peut permettre aussi de mettre en oeuvre un chauffage par micro-ondes.

8 - BIBLIOGRAPHIE.

CHIFFOLEAU, J.-F. & TRUQUET, I., 1990. Méthode de dosage de Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Al, Mn, Fe dans les sédiments et les matières en suspension. Rapport interne IFREMER DRO-90-12-MR. 15 pp.

LORING, D.H. & RANTALA, R.T.T., 1990. Sediments and suspended particulate matter : total and partial methods of digestion. Tech. Mar. Environ. Sci., N° 9. ICES, Copenhagen. 14 pp.

STURGEON, R.E., DESAULNIERS, J.A., BERMAN, S.S. & RUSSEL, D.S., 1982. Determination of trace metals in estuarine sediments by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Anal. Chim. Acta, 134 : 283 - 291.