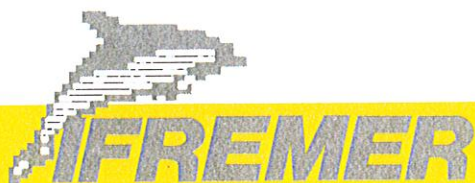


# **Direction de l'Environnement et des Recherches Océaniques**

## **METHODE DE DOSAGE DU CADMIUM, DU CUIVRE, DU PLOMB ET DU ZINC DANS LA CHAIR DE POISSONS**

par Dominique AUGER



**DERO-89-07-MR**

# **Direction de l'Environnement et des Recherches Océaniques**

## **METHODE DE DOSAGE DU CADMIUM, DU CUIVRE, DU PLOMB ET DU ZINC DANS LA CHAIR DE POISSONS**

par Dominique AUGER

**DERO-89-07-MR**

IFREMER  
CENTRE DE NANTES  
B. P. n° 1049  
44037 NANTES CEDEX 01  
tél. 40 37 40 00

DIRECTION DE L'ENVIRONNEMENT  
ET DES RECHERCHES OcéANIQUEs  
DEPARTEMENT MILIEU ET RESSOURCES

AUTEUR (S) :  AUGER D.		CODE :  N° <u>DERO 89-07-MR</u>
TITRE  METHODE DE DOSAGE DU CADMIUM, DU CUIVRE, DU PLOMB ET DU ZINC DANS LA CHAIR DE POISSON		date : <i>juin 1989</i> tirage nb : 50 Nb pages : 7 Nb figures : - Nb photos : -
CONTRAT (intitulé)  N° _____		DIFFUSION libre <input checked="" type="checkbox"/> restreinte <input type="checkbox"/> confidentielle <input type="checkbox"/>

**RÉSUMÉ**

*La méthode de dosage du cadmium du cuivre, du plomb et du zinc dans la chair de poisson utilisée dans les programmes de "suivi" de la qualité des produits de la mer est décrite. Elle est basée sur la mesure par spectrophotométrie d'absorption atomique après minéralisation nitrique des tissus biologiques.*

**ABSTRACT**

*An analytical technique for cadmium, copper, lead and zinc determination in fish tissue used in monitoring programmes is described. Atomic absorption spectrophotometry on nitric digested samples is performed.*

mots-clés : *cadmium, cuivre, plomb, zinc, poisson, analyse.*

key words : *cadmium, copper, lead, zinc, fish, determination.*

© IFREMER - Institut Français de Recherche pour l'Exploitation de la Mer, 1985.



METHODE DE DOSAGE DU CADMIUM, DU CUIVRE, DU PLOMB ET DU ZINC  
DANS LA CHAIR DU POISSON

1. Principe

Le dosage des métaux est basé sur la mesure par spectrophotométrie d'absorption atomique en flamme (cas du zinc) ou au four graphite (cas du Cd, Cu et Pb) avec correction Zeeman après minéralisation des tissus selon la technique décrite par Cossa et Bourget (1980).

2. Réactifs

2.1. Produits

- Acide nitrique de qualité "PA" Merck.
- Acide phosphorique à 85 % de qualité "Suprapur" Merck.
- Ammoniaque à 25 % de qualité "Suprapur" Merck.
- Nitrate de magnésium :  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  "SUPRAPUR" Merck.
- Modificateur de matrice pour le dosage du Pb et du Cd :
  - 1,01 g, d' $NH_4OH$
  - 0,88 g, de  $H_3PO_4$
  - 0,087 g de  $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$
  - Compléter à 50 ml avec de l'eau "Milli Q".

2.2. Echantillons de référence certifiés

Les 2 standards certifiés utilisés proviennent du Conseil National de Recherches du Canada. Ils sont constitués par :

- une poudre de muscle de poisson (DORM-1) et
- une poudre de foie de poisson (DOLT-1).

Les teneurs certifiées en métaux sont les suivantes :

$\mu g \cdot g^{-1}$ (p.s.)	Cd	Cu	Pb	Zu
DORM-1	0,086±0,012	5,22±0,33	0,40±0,07	21,3±1,0
DOLT-1	4,18 ±0,23	20,8±1,2	1,36±0,29	92,5±2,3

3. Matériel et instruments

- Spectrophotomètre d'absorption atomique IL modèle Vidéo 11 équipé d'un brûleur à flamme air-acétylène et d'une correction au deutérium.
- Spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin-Elmer modèle 3030 à correction Zeeman équipé d'un four graphite HGA600 et d'un passeur d'échantillons AS-60.

- Bloc de minéralisation (Liebisch).
- Tubes en polypropylène (PP) de 50 ml à bouchon à vis incolore (Sarstedt). Ces tubes utilisés pour la minéralisation des échantillons sont nettoyés avant usage de la manière suivante :  
Séjour de 3 jours dans HCl concentré (Normapur, Prolabo) à 50°C, puis rinçage à l'eau Milli Q. Séjour de 3 jours dans HNO<sub>3</sub> dilué (10 % v/v) (Normapur, Prolabo) à 50°C. Rinçage final à l'eau Milli Q. Séchage à l'étuve.
- Godets pour passage au four graphite en PP ou polystyrène. Ils sont nettoyés à HNO<sub>3</sub> dilué (10 % v/v) (Normapur, Prolabo) à 50°C pendant 3 jours, puis rincés à l'eau Milli Q et séchés.

#### 4. Mode opératoire

##### 4.1. Minéralisation

Dans les tubes en PP de 50 ml on pèse précisément environ 0,4 g de muscle ou 0,2 g de foie de poisson (poids sec). On ajoute dans le tube 4 ml d'HNO<sub>3</sub> concentré (pour analyse, Merck). Les tubes sont bouchés et laissés à la température ambiante pendant 12 h. Ils sont ensuite chauffés sur un bloc de minéralisation pendant 3 h à 90°C. Après refroidissement on complète à 50 ml avec de l'eau Milli Q.

##### 4.2. SAA - Flamme

Le zinc est dosé en SAA en flamme selon les prescriptions du constructeur.

##### 4.3. SAA - Four graphite

Les dosages du Cd, Cu et Pb sont effectués dans des tubes pyrolytiques munis d'une plateforme de L'vov. Les conditions d'utilisation du four sont données en annexe.

#### 5. Calibration et calcul des concentrations

##### 5.1. Solutions-mères

Les solutions-mères utilisées pour l'étalonnage sont des solutions à 1 000 mg.l<sup>-1</sup> (Merck).

##### 5.2. Gamme étalon de cadmium

La solution-mère est diluée de façon à obtenir une solution à 20 µg.l<sup>-1</sup>. La gamme étalon est effectuée dans une matrice contenant la même concentration d'acide nitrique que le blanc ; les concentrations utilisées pour la gamme sont les suivantes : 0,2 ; 0,4 ; 0,6 et 0,8 µg.l<sup>-1</sup>. Les concentrations dans les minéralisats sont calculées par comparaison à la gamme étalon.

### 5.3. Solutions d'ajouts dosés de cuivre

La solution-mère est diluée à  $1\ 000\ \mu\text{g.l}^{-1}$ . Des solutions étalons sont préparées dans une matrice semblable à celle du blanc ; les concentrations utilisées sont : 10 et  $20\ \mu\text{g.l}^{-1}$ . Les concentrations des minéralisats sont calculées par la technique d'addition de standards dite aussi d'ajouts dosés.

### 5.4. Gamme étalon de plomb

La solution-mère est diluée à  $50\ \mu\text{g.l}^{-1}$ . La gamme étalon est préparée dans une matrice semblable au blanc ; les concentrations sont 2, 4, 6 et  $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$ . Les concentrations dans les minéralisats sont calculées par comparaison à la gamme étalon.

### 5.5 Gamme étalon de zinc

La solution-mère est diluée de façon à avoir une solution à  $1\ \text{mg.l}^{-1}$ . La gamme étalon est préparée avec de l'eau Milli Q acidifiée à 8 % par  $\text{HNO}_3$ . Les concentrations utilisées sont 0,2 ; 0,5 ; 0,8 et  $1\ \text{mg.l}^{-1}$ . Les concentrations dans les minéralisats sont calculées par comparaison à la gamme étalon.

Les concentrations dans les minéralisats sont ensuite reportées au poids sec des tissus minéralisés. Les concentrations en métaux sont finalement exprimées en  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (p.s.).

## 6. Performances analytiques

### 6.1. Limites de détection (L.D.)

Les limites de détection ont été calculées comme 3 fois l'écart type sur la mesure du blanc rapportée au poids de la prise d'essai moyenne. Elles sont exprimées en  $\mu\text{g.g}^{-1}$  (p.s.).

	Cd	Cu	Pb	Zn
L.D. ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ )	0,004	0,13	0,05	4

### 6.2. Reproductibilité

La reproductibilité a été évaluée comme le coefficient de variation (écart type/moyenne) en pourcentage de 6 replicats sur les échantillons de référence.

c.v. (%)	Cd	Cu	Pb	Zn
DORM-1	7	1	24	2
DOLT-1	2	8	20	1

Les reproductibilités sont en général meilleures lorsque les concentrations sont plus élevées.

### 6.3. Précision

La précision est évaluée par comparaison des valeurs obtenues sur les échantillons de référence avec les valeurs certifiées.

DORM-1	Cd	Cu	Pb	Zn
Valeur obtenue	0,075±0,005	4,98±0,06	0,34±0,08	21,0±0,5
Valeur certifiée	0,086±0,012	5,22±0,33	0,40±0,07	21,3±1,0

DOLT-1	Cd	Cu	Pb	Zn
Valeur obtenue	4,14±0,07	21,8±1,7	1,41±0,28	88,5±0,9
Valeur certifiée	4,18±0,23	20,8±1,8	1,36±0,29	92,5±2,3

### 7. Référence bibliographique

COSSA, D. et BOURGET, E. 1980. Trace element in Mytilus edulis L. from the estuary and gulf of St. Lawrence, Canada : lead and cadmium concentrations. Environ. Pollut. Ser. A., 23 : 1-8.

Conditions d'utilisation du four graphite  
pour la mesure du cadmium

1. PROGRAMMATION INSTRUMENT

Element : CD                      Raie anal. (NM) : 228.8                      Fente 0.7 :  
 Tube pyrolytique - plate-forme - chauff. puiss. maxi - gaz-stop - modif. matr.  
 Destr. therm. : 900              Temp. d'atomis. : 1600                      Poids caract. (PG) 0.35

- |  |                               |
|--|-------------------------------|
| 1. Technique : Zeeman                  | 2. Courant lampe (MA) : 0     |
| 3. Signal : superf. Pic                | 4. Etalonnage : linéaire      |
| 5. Temps (secondes) : 2.2.             | 6. Délai lecture (sec.) : 0.0 |
| 7. Present. écran : 1.0 graphiques     | 8. Imprimante : finaux suppl  |
| 9. Signal enreg. : 0.2 cont abs        | 10. Exp. enreg. : 1000        |
| 11. statistiques : 2 moyenne & E.T. CV | 12. Poids nominal : 1.0       |
| 13. Rollover (abs) : 0.800             | 14. Echelle Bg : 0.5          |
- 
- |                |                |                |
|----------------|----------------|----------------|
| 15. S1 : 0.200 | 16. S2 : 0.400 | 17. S3 : 0.600 |
| 18. S4 : 0.800 | 19. S5 :       | 20. S6 :       |
| 21. S7 :       | 22. S8 :       | 23. Recal :    |

2. PROGRAMMATION HGA 600

Element : CD                      Raie anal. (NM) : 228.8                      Fente 0.7 :  
 Tube pyrolytique - plate-forme - chauff. puiss. maxi - gaz-stop - modif. matr.  
 Destr. therm. : 900              Temp. d'atomis. : 1600                      Poids caract. (PG) 0.35

Numéro étape	Température four	Temps		Débit interne	Lecture	Enreg.
		montée	maintien			
1	140	10	40	100		
2	260	25	10	100		
3	830	20	30	100		
4	1600	0	5	0	*	
5	2300	1	3	300		
6	500	4	4	300		
7		1		300		
8		1		300		
9		1		300		

3. PROGRAMMATION AUTO ECHANT

Solutions	position	volume	volume blanc
Blanc	05		20
Standard 1	01	20	
Standard 2	02	20	
Standard 3	03	20	
Standard 4	04	20	
Standard 5		10	
Standard 6		10	
Standard 7		20	
Standard 8		20	
Recali		20	
Modificateur Matlice		10	
Modificateur Mat2ice		10	
Echant 06 à 39 avec modif. 1 + -		20	
Echant -- à -- avec modif. - + -		20	
Rappel position : 23			
Position 00 à 40			

Nombre injections : 01



Conditions d'utilisation du four graphite  
pour la mesure du cuivre

1. PROGRAMMATION INSTRUMENT

Element : CU                      Raie anal. (NM) : 324.8                      Fente 0.7 :  
 Tube pyrolytique - paroi - chauff. puiss. maxi - gaz-stop  
 Destr. therm. : 900              Temp. d'atomis. : 2000                      Poids caract. (PG)

- |  |                                    |             |
|--|------------------------------------|-------------|
| 1. Technique : Zeeman                  | 2. Courant lampe (MA) : 15         |             |
| 3. Signal : superf. Pic                | 4. Etalonnage : ADD. STD. Etalonn. |             |
| 5. Temps (secondes) : 4.5.             | 6. Délai lecture (sec.) : 1.0      |             |
| 7. Present. écran : 1.0 graphiques     | 8. Imprimante : finaux suppl       |             |
| 9. Signal enreg. : 0.2 cont abs        | 10. Exp. enreg. : 1000             |             |
| 11. statistiques : 2 moyenne & E.T. CV | 12. Poids nominal : 1.0            |             |
| 13. Rollover (abs) : 0.700             | 14. Echelle Bg : 0.2               |             |
| 15. S1 : 10.00                         | 16. S2 : 20.00                     | 17. S3 :    |
| 18. S4 :                               | 19. S5 :                           | 20. S6 :    |
| 21. S7 :                               | 22. S8 :                           | 23. Recal : |

2. PROGRAMMATION HGA 600

Element : CU                      Raie anal. (NM) : 324.8                      Fente 0.7 :  
 Tube pyrolytique - paroi - chauff. puiss. maxi - gaz-stop  
 Destr. therm. : 900              Temp. d'atomis. : 2000                      Poids caract. (PG)

Numéro étape	Température four	Temps		Débit interne	Lecture	Enreg.
		montée	maintien			
1	140	20	35	100		
2	250	20	15	100		
3	900	35	20	100		
4	2500	1	5	0		
5	2600	0	2	300		
6	500	3	3	300		
7		1		300		
8		1		300		
9		1		300		

3. PROGRAMMATION AUTO ECHANT

Calibration ajouts : standard

Solutions	position	volume	volume blanc
Blanc	01		20
Ajout 1	02	10	
Ajout 2	03	10	
Ajout 3		10	
Ajout 4		10	
Ajout 5		10	
Ajout 6		20	
Ajout 7		20	
Ajout 8		20	
Recali		10	
Modificateur Matlice		10	
Modificateur Mat2ice		10	
Echant 04 à 40 avec modificat - + -		10	
Echant -- à -- avec modificat - + -		20	
Rappel position : 15 : 26 :			Nombre injections : 01
Protocol : standard/prémélange			

Conditions d'utilisation du four graphite  
pour la mesure du plomb

1. PROGRAMMATION INSTRUMENT

Element : PB Raie anal. (NM) : 283.3 Fente 0.7 :  
 Tube pyrolytique - plate-forme - chauff. puiss. maxi - gaz-stop - modif. matr.  
 Destr. therm. : 900 Temp. d'atomis. : 1800 Poids caract. (PG) 0.12

- |  |                               |               |
|--|-------------------------------|---------------|
| 1. Technique : Zeeman                  | 2. Courant lampe (MA) : 0     |               |
| 3. Signal : superf. Pic                | 4. Etalonnage : linéaire      |               |
| 5. Temps (secondes) : 2.0.             | 6. Délai lecture (sec.) : 0.2 |               |
| 7. Present. écran : 1.0 graphiques     | 8. Imprimante : finaux suppl  |               |
| 9. Signal enreg. : 0.2 cont abs        | 10. Exp. enreg. : 1000        |               |
| 11. statistiques : 2 moyenne & E.T. CV | 12. Poids nominal : 1.0       |               |
| 13. Rollover (abs) : 1.000             | 14. Echelle Bg : 0.5          |               |
| 15. S1 : 2.00                          | 16. S2 : 4.00                 | 17. S3 : 6.00 |
| 18. S4 :                               | 19. S5 :                      | 20. S6 :      |
| 21. S7 :                               | 22. S8 :                      | 23. Recal :   |

2. PROGRAMMATION HGA 600

Element : PB Raie anal. (NM) : 283.3 Fente 0.7 :  
 Tube pyrolytique - plate-forme - chauff. puiss. maxi - gaz-stop - modif. matr.  
 Destr. therm. : 900 Temp. d'atomis. : 1800 Poids caract. (PG) 12.0

Numéro étape	Température four	Temps montée	Temps maintien	Débit interne	Lecture	Enreg.
1	140	20	40	100		
2	220	20	0	100		
3	450	25	5	100		
4	820	15	15	100		
5	1800	0	4	0	*	
6	2300	1	1	300		
7	500	4		300		
8		1		300		
9		1		300		

3. PROGRAMMATION AUTO ECHANT

Solutions	position	volume	volume blanc
Blanc	01		30
Standard 1	02	30	
Standard 2	03	30	
Standard 3	04	30	
Standard 4		30	
Standard 5		30	
Standard 6		30	
Standard 7		30	
Standard 8		20	
Recali		20	
Modificateur Matlice		10	
Modificateur Mat2ice		05	
Echant 05 à 39 avec modifcat 1 + -		30	
Echant -- à -- avec modifcat - + -		20	
Rappel position : 23			
Position 00 à 40			

Nombre injections : 01