

**METHODE DE DOSAGE DE Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Al, Mn, Fe  
DANS LES SEDIMENTS ET LES MATIERES EN SUSPENSION**

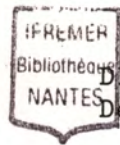
**par**

**Jean-François CHIFFOLEAU et Isabelle TRUQUET**



**DRO-90-12 - MR**

IFREMER  
Centre de Nantes  
B. P. n° 1049  
44037 NANTES CEDEX 01



DIRECTION DES RECHERCHES OCEANIQUES  
Département "Milieu et Ressources"

AUTEUR (S) : J. F. CHIFFOLEAU & I. TRUQUET		CODE : N° <u>DRO-90-12-MR</u>
TITRE METHODE DE DOSAGE DE Cd, Pb, Cu, Zn, Ni, Co, Cr, Al, Mn, Fe DANS LES SEDIMENTS ET LES MATIERES EN SUSPENSION.		date : décembre 1990 tirage nb : 50 Nb pages : 15 Nb figures : Nb photos :
CONTRAT (intitulé) N° _____		DIFFUSION libre <input checked="" type="checkbox"/> restreinte <input type="checkbox"/> confidentielle <input type="checkbox"/>

**RÉSUMÉ**

Issu de la méthode décrite par STURGEON et BERMAN (Anal. Chim. Acta 134 (1982) ; 283 - 291), le protocole examiné consiste en une attaque acide des matières solides par HCl, HNO<sub>3</sub>, HF et HClO<sub>4</sub>, et dosage des minéralisats par absorption atomique avec ou sans flamme. On peut étudier des quantités de matières aussi faibles qu'1 mg avec une limite de détection de 2 ppm pour Pb, Cu, Ni, Co, de 0.4 ppm pour Mn et Cr et jusqu'à 0.1 ppm pour Cd et Zn. La comparaison des résultats avec les teneurs certifiées de standards de référence montre des écarts dépassant très rarement 20 %. C'est une méthode longue, mais très reproductible.

**ABSTRACT**

Proceeding from the method described by STURGEON and BERMAN (Anal. Chim. Acta 134 (1982) 283 - 291), the investigated procedure consists in an acid mineralisation of solid matter by HCl, HNO<sub>3</sub>, HF and HClO<sub>4</sub>, and analysis of the final solutions by flame or flameless atomic absorption. For amounts as small as 1 mg of dry matter, the detection limit reaches 2 ppm for Pb, Cu, Ni, Co, 0.4 ppm for Mn and Cr and 0.1 ppm for Cd and Zn. The differences between the obtained results and certified values of reference standards are rarely more than 20 %. This method is rather long, but very reproducible.

mots-clés : Analyse, métaux-trace, sédiments, matières en suspension, absorption atomique.

key words : Analysis, trace metals, sediments, suspended particulate matter, atomic absorption.

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



## SOMMAIRE

1. PRINCIPE.....	2
2. MATERIEL ET REACTIFS.....	2
3. MINERALISATION .....	3
4. ANALYSE.....	4
5. PERFORMANCES DE LA METHODE.....	5
6. CONCLUSION.....	8

ANNEXE I - PARAMETRES D'ANALYSE

ANNEXE II - ANALYSE DE AL ; MODE OPERATOIRE

## 1. PRINCIPE

Le protocole de cette méthode est issu de celui décrit par STURGEON et BERMAN (Anal. Chim. Acta. 134 (1982) ; 283 - 291). Ce protocole consiste en une attaque acide de la matière séchée par  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  et  $\text{HClO}_4$ , dans des tubes de polypropylène et à pression atmosphérique, jusqu'à digestion complète de la matière.

La solution acide obtenue est ensuite analysée par absorption atomique avec ou sans flamme suivant le volume de minéralisant, le type d'élément et sa teneur présumée dans l'échantillon.

## 2. MATERIEL ET REACTIFS

### 2.1. Matériel

- Tubes de polypropylène : SARSTEDT, de 15 ml et 50 ml, lavés selon la méthode suivante:
  - trempage 3 jours dans  $\text{HNO}_3$  au 1/2 à 40° C,
  - rinçage à l'eau milli-Q,
  - trempage 3 jours dans  $\text{HNO}_3$  au 1/10 à 40° C,
  - rinçage à l'eau milli-Q,
  - séchage en étuve propre.
- Bloc de minéralisation : LIEBISCH
- Spectrophotomètres d'absorption atomique
  - \* IL modèle Video 11 équipé d'un brûleur à flamme air-acétylène ou  $\text{N}_2\text{O}$  - acétylène et correction au deutérium ;
  - \* PERKIN-ELMER modèle 3030 à correction ZEEMAN, équipé d'un Four HGA-600 et d'un passeur d'échantillons AS-60. Les tubes graphite utilisés sont pyrolytiques et équipés de plate-formes de L'VOV.

### 2.2. Réactifs

- Acide nitrique, acide chlorhydrique, acide fluorhydrique et acide perchlorique MERCK, de qualité SUPRAPUR.
- Acide orthophosphorique MERCK, de qualité SUPRAPUR.
- Ammoniaque à 20 % MERCK, de qualité SUPRAPUR.
- Nitrate de magnésium  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  MERCK, de qualité SUPRAPUR.
- Eau milli-Q, MILLIPORE, fraîchement désionisée.

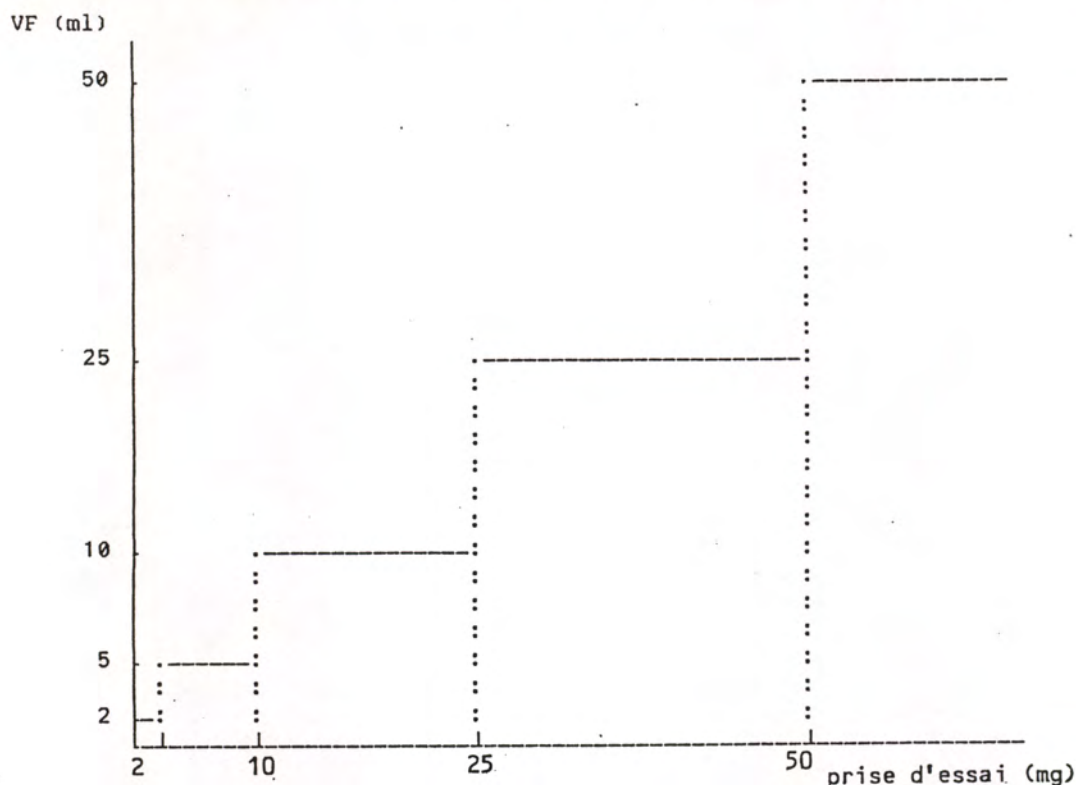
#### Modificateur de matrice :

- Nitrate de magnésium : 86.4 mg
- Acide phosphorique : 1.21 g
- Ammoniaque : 1.07 g
- Eau milli-Q, q.s. p. 50 ml.

### 3. MINERALISATION

#### 3.1. Définition et établissement du volume final de minéralisat (VF)

Le volume final de minéralisat est le volume de la solution acide après dilution, à la fin de l'attaque acide. Il est systématiquement de 50 ml dans le cas d'attaque de sédiments et il a été déterminé, pour de faibles quantités de matières en suspension, de manière à ce que la concentration en éléments à analyser soit toujours supérieure à la limite de détection. Les différents VF sont consignés dans le tableau suivant.



Afin de disposer de solutions acides homogènes, les quantités de réactifs destinés à la minéralisation sont calculées en fonction du VF.

#### 3.2. Attaque acide

Chaque série d'attaques comporte trois blancs (d'un VF de 50 ml) et trois standards certifiés dont la prise d'essai est du même ordre que celles des échantillons de la série.

Pour une série de matières en suspension, on ajoutera à chaque tube de blanc et de standard certifié un filtre sec ayant été nettoyé par la procédure en vigueur au moment des filtrations.

Pour une série de sédiments, la prise d'essai est d'environ 250 mg, mesurée exactement.

Humidifier les échantillons avec les quantités d'eau milli-Q suivantes :

VF (ml)	2	5	10	25	50
Eau milli-Q (ml)	0.16	0.40	0.80	2.0	4.0

Laisser tremper pendant 10 minutes après avoir agité la suspension. Ajouter ensuite :

HCl (ml)	0.2	0.5	1.0	2.5	5.0
HNO <sub>3</sub> (ml)	0.08	0.2	0.4	1.0	2.0
HF (ml)	0.2	0.5	1.0	2.5	5.0

Chauffer 2 h à 90° C tube fermé, puis évaporer à sec sous un récupérateur de vapeurs. Reprendre les résidus par :

HNO <sub>3</sub> (ml)	0.2	0.5	1.0	2.5	5.0
HClO <sub>4</sub> (ml)	0.08	0.2	0.4	1.0	2.0

Chauffer 4 h à 90° C tube fermé en agitant de temps en temps. Ajouter ensuite environ :

Eau milli-Q (ml)	0.6	1.5	3.0	7.5	15
------------------	-----	-----	-----	-----	----

Chauffer tube ouvert sous récupérateur de vapeurs en agitant fréquemment jusqu'à disparition du solide. Compléter jusqu'au VF avec de l'eau milli-Q.

#### 4. ANALYSE

Il est nécessaire d'analyser d'abord les métaux à l'état de traces et de ne jamais pipeter dans les tubes, les risques de contamination pour certains métaux étant très importants.

Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Cr sont analysés systématiquement au four graphite.

Al et Fe sont toujours analysés en flamme.

Zn et Mn sont analysés avec l'une ou l'autre des deux techniques, un faible VF interdisant parfois la possibilité d'analyse en flamme.

On utilise un modificateur de matrices dans le cas de Cd, Pb Mn et Zn (quand ces deux derniers éléments sont analysés au four). L'adjonction de 10 µl de ce modificateur directement dans la plate-forme de l'VOV est satisfaisante dans le cas de Cd, Pb et Mn. En ce qui concerne Zn, un prémélange de 4 % de modificateur avec l'échantillon dans le godet est nécessaire et est effectué dans la minute précédant l'analyse, ceci afin de ne pas laisser la solution de modificateur se contaminer par un séjour trop long sur le passeur d'échantillons.

Les conditions analytiques sont données en annexe.

## 5. PERFORMANCE DE LA METHODE

### 5.1. Sensibilité

Le paramètre typique est la limite de détection. Elle est calculée comme étant trois fois la valeur de l'écart-type sur la mesure des blancs d'analyse.

La prise d'essai des échantillons peut prendre n'importe quelle valeur alors que le VF n'a que cinq valeurs possibles. On voit donc immédiatement que la limite de détection est variable. Il ne sera indiqué ci-dessous que les valeurs de limite de détection les plus défavorables. Ces limites peuvent être abaissées significativement, si besoin est, en optant pour un VF inférieur à celui choisi au moment de la minéralisation.

	Four	Flamme
Cd (ppm)	0.11	
Pb (ppm)	2	
Cu (ppm)	2	
Zn (ppm)	0.1	20
Ni (ppm)	2	
Co (ppm)	2	
Mn (ppm)	0.4	50
Cr (ppm)	0.4	
Fe (%)		0.15
Al (%)		0.36

### 5.2. Précision

De nombreuses analyses sur des standards de sédiments (BCSS-1 ; MESS-1 ; PACS-1) du Conseil National de Recherches du Canada ont donné les résultats suivants :

Elément (Unité)	Standard utilisé	Prise d'essai (mg)	Teneur certifiée	Teneur mesurée (1)	Ecart
Cd (ppm)	BCSS-1	( 250 )	0.25 ± 0.04	( 0.25 ± 0.01	-
		( )		(	
	MESS-1	( 5 )	0.59 ± 0.10	( 0.29 ± 0.06	+ 16 %
	PACS-1	3	2.4 ± 0.2	0.74 ± 0.09	+ 25 %
		1		3.0 ± 0.8	+ 25 %
Pb (ppm)	BCSS-1	( 250 )	23 ± 4	( 23 ± 1	-
		( )		(	
	MESS-1	( 5 )	34 ± 6	( 20 ± 1	- 13 %
	PACS-1	3	404 ± 20	33 ± 3	- 3 %
		1		360 ± 90	- 11 %

(1) Les teneurs mesurées exprimées correspondent à la moyenne d'au moins 6 réplicats.

Cu (ppm)	BCSS-1	( 250 ) ( ) ( 5 )	18 ± 3	( 18 ± 1 ( ( 18 ± 1	- - -
	MESS-1	3	25 ± 4	25 ± 1	-
	PACS-1	1	452 ± 16	380 ± 70	- 16 %
Zn (ppm)	BCSS-1	( 250 ) ( ) ( 5 )	119 ± 12	( 115 ± 4 ( ( 105 ± 7	- 3 % - 12 %
	MESS-1	3	191 ± 17	180 ± 40	- 6 %
	PACS-1	1	824 ± 22	900 ± 300	+ 9 %
Ni (ppm)	BCSS-1	5	55 ± 4	51 ± 2	- 7 %
	MESS-1	3	29 ± 3	29 ± 2	-
	PACS-1	1	44 ± 2	44 ± 3	-
Cr (ppm)	BCSS-1	5	123 ± 14	90 ± 3	- 27 %
	MESS-1	3	71 ± 11	52 ± 1	- 27 %
	PACS-1	1	113 ± 8	86 ± 7	- 24 %
Co (ppm)	BCSS-1	20 - 100	11 ± 3	13 ± 2	+ 18 %
	MESS-1	20 - 100	11 ± 2	12 ± 2	+ 9 %
Mn (ppm)	BCSS-1	( 250 ) ( ) ( 5 )	229 ± 15	( 225 ± 3 ( ( 235 ± 4	- 2 % + 3 %
	MESS-1	3	513 ± 25	500 ± 20	- 3 %
	PACS-1	1	470 ± 12	600 ± 100	+ 28 %
Fe (ppm)	BCSS-1	( 250 ) ( ) ( 5 )	3.29 ± 0.10	( 3.22 ± 0.03 ( ( 3.04 ± 0.08	- 2 % - 8 %
	MESS-1	3	3.05 ± 0.17	2.8 ± 0.1	- 8 %
	PACS-1	1	4.87 ± 0.08	4.4 ± 0.2	- 10 %
Al (ppm)	BCSS-1	( 250 ) ( ) ( 5 )	6.26 ± 0.22	( 6.4 ± 0.2 ( ( 6.11 ± 0.04	+ 2 % - 2 %
	MESS-1	3	5.84 ± 0.20	5.6 ± 0.4	- 4 %
	PACS-1	1	6.47 ± 0.12	5.4 ± 0.3	- 17 %



### 5. 3. Reproductibilité

Elle est exprimée comme le coefficient de variation de la mesure en prenant en compte au moins 6 réplicats.

	BCSS-1		MESS-1	PACS-1
Prise d'essai	250 mg	5 mg	3 mg	1 mg
Cd	4 %	21 %	12 %	27 %
Pb	4 %	5 %	9 %	25 %
Cu	6 %	6 %	4 %	18 %
Zn	3 %	7 %	22 %	33 %
Ni	-	4 %	7 %	7 %
Cr	-	3 %	2 %	8 %
Co	15 % (*)	-	17 % (*)	-
Mn	1 %	2 %	4 %	17 %
Fe	1 %	3 %	4 %	5 %
Al	3 %	1 %	7 %	6 %

(\*) prise d'essai : 20 à 100 mg

## 6. CONCLUSION

Cette méthode est tout à fait satisfaisante pour la mesure des métaux-traces et de quelques éléments majeurs dans les sédiments. Elle est dans ce cas très sensible, très précise et très reproductible. Dans le cas de matières en suspension, les performances diminuent quand on atteint de très faibles prises d'essais ; ceci est dû pour une grande part à l'incertitude sur la pesée. Néanmoins, il n'a jamais été rencontré jusqu'alors d'erreurs supérieures à 27 %. De même, la reproductibilité est satisfaisante puisque l'on constate que le coefficient de variation n'a atteint qu'une seule fois 33 %, dans le cas du Zn dans 1 mg de sédiment PACS-1 et qu'il est bien connu que la mesure de Zn au four graphite est très difficile à maîtriser.

De tous les éléments étudiés pour valider cette méthode, on ne constate qu'une erreur systématique de mesure : c'est le cas du chrome qui apparaît largement sous-estimé quel que soit le standard certifié, alors que la reproductibilité est très bonne.

L'inconvénient majeur de cette méthode reste la minéralisation qui est très longue et en atmosphère difficile à contrôler. Les développements à apporter pourraient être une minéralisation par micro-ondes. La faible reproductibilité de Zn pour de faibles prises d'essais pourrait aussi être corrigée en substituant l'absorption atomique au four par un système d'injection de flux dans une flamme, sachant que la concentration dans l'extrait acide est suffisamment élevée pour l'analyse en flamme, mais que le volume de cet extrait en interdit l'utilisation.

## PARAMETRES D'ANALYSE

## Cadmium :

- four graphite avec plate-forme.
- raie analytique : 228.8 nm ; fente : 0,7 nm.
- délai de lecture : 1.0 sec. ; temps d'intégration : 4.0 sec.
- utilisation d'un modificateur de matrice.
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse.
- programmation du four :

N° etape	température four (° C)	Temps (sec)		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 plate-forme.
- raie analytique : 283.3 nm ; fente : 0.7 nm.
- délai de lecture : 0.0 sec. ; temps d'intégration : 2.0 sec.
- utilisation d'un modificateur de matrice.
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse.
- programmation du four :

N° etape	température four (° C)	Temps (sec)		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 plate-forme.
- raie analytique : 324.8 nm ; fente : 0,7 nm.
- délai de lecture : 0.0 sec. ; temps d'intégration : 5.0 sec.
- pas de modificateur de matrice.
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse.
- programmation du four :

N° etape	température four (° C)	Temps (sec)		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 plate-forme.
- raie analytique : 232.0 nm ; fente : 0.2 nm.
- délai de lecture : 0.0 sec. ; temps d'intégration : 5.0 sec.
- pas de modificateur de matrice.
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse.
- programmation du four :

N° etape	température four (° C)	Temps (sec)		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 plate-forme.
- raie analytique : 357.9 nm ; fente : 0.7 nm.
- délai de lecture : 0.0 sec. ; temps d'intégration : 5.0 sec.
- pas de modificateur de matrice.
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse.
- programmation du four :

N° etape	température four (° C)	Temps (sec)		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 plate-forme.
- raie analytique : 242.5 nm ; fente : 0.2 nm.
- délai de lecture : 0.0 sec. ; temps d'intégration : 6.0 sec.
- pas de modificateur de matrice.
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse.
- programmation du four :

N° etape	température four (° C)	Temps (sec)		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	

## ANALYSE DE AL ; MODE OPERATOIRE

Préparer une solution d'ajout de concentration 250 mg Al/l, correspondant à un mélange de 5 ml de solution amère d'Al (à 1 g/l) et de 15 ml d'eau milli-Q.

**\* le volume disponible pour cette analyse est supérieur à 4 ml.**

Préparer comme suit les solutions à analyser :

	Sol. 1	Sol. 2	Sol. 3
Volume d'échantillon (ml)	0.50 x VF/Prise d'essai (mg)		
Vol. de solution d'ajout (ml)	-	0.1	0.2
Volume d'eau milli-Q	Quantité suffisante pour 5 ml		

Pour chaque échantillon, mesurer la D.O. des solutions 1, 2 et 3.

$$[Al]_{(%)1} = 5 \times \frac{D.O. (sol. 1)}{D.O. (sol. 2) - D.O. (sol. 1)}$$

$$[Al]_{(%)1} = 10 \times \frac{D.O. (sol. 1)}{D.O. (sol. 3) - D.O. (sol. 1)}$$

$$[Al]_{(%)1} = \frac{[Al]_1 + [Al]_2}{2}$$

### Zinc :

- four graphite avec plate-forme.
- raie analytique : 213.9 nm ; fente : 0.7 nm.
- délai de lecture : 0.0 sec. ; temps d'intégration : 2.0 sec.
- utilisation d'un modificateur de matrice, prémélangé avec l'échantillon dans le godet du passeur dans la minute précédent l'injection.
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse.
- programmation du four :

N° étape	température four (° C)	Temps (sec)		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	

- flamme air-acétylène.
- raie analytique : 213.9 nm ; fente : 1 nm.
- temps d'intégration : 4 secondes.
- correction au deutérium.
- pas de modificateur de matrice.
- calibration linéaire, avec des étalons contenant la même quantité d' $\text{HClO}_4$  et  $\text{HNO}_3$  que les solutions à analyser.

### Manganèse :

- four graphite avec plate-forme.
- raie analytique : 279.5 nm ; fente : 0.2 nm.
- délai de lecture : 0.0 sec. ; temps d'intégration : 3.0 sec.
- utilisation d'un modificateur de matrice.
- calibration linéaire, avec étalons dilués dans le blanc d'analyse.
- programmation du four :

N° etape	température four (° C)	Temps (sec)		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	

- flamme air-acétylène.
- raie analytique : 279.5 nm ; fente : 0.5 nm.
- temps d'intégration : 4 secondes.
- correction au deutérium.
- pas de modificateur de matrice.
- calibration linéaire, avec des étalons contenant la même quantité d' $\text{HClO}_4$  et  $\text{HNO}_3$  que les échantillons.

### Fer :

- flamme air-acétylène.
- raie analytique : 248.3 nm ; fente 0.3 nm.
- temps d'intégration : 4 secondes.
- correction au deutérium.
- pas de modificateur de matrice.
- calibration linéaire, avec étalons contenant la même quantité d' $\text{HClO}_4$  et de  $\text{HNO}_3$  que les échantillons.

### Aluminium :

- flamme  $\text{N}_2\text{O}$  - acétylène.
  - raie analytique : 309.3 nm ; fente : 1 nm.
  - temps d'intégration : 6 secondes.
  - correction au deutérium.
  - calibration par ajouts dosés, après dilution systématique de tous les échantillons.
- Voir annexe II.



\* Le volume disponible est inférieur à 4 ml

Préparer comme suit les solutions à analyser :

	Sol. 1	Sol. 2	Sol. 3
Volume d'échantillon (ml)	0.3	0.3	0.3
Volume de solution d'ajouts (ml)	---	0.05	0.1
Volume d'eau milli Q (ml)	4.7	4.65	4.6

Pour chaque échantillon, mesurer la D.O. des solutions 1, 2 et 3.

$$[\text{Al}]_{(\%)1} = 4.17 \times \frac{\text{VF (ml)}}{\text{prise d'essai (mg)}} \times \frac{\text{D.O. (sol. 1)}}{\text{D.O. (sol. 2) - D.O. (sol. 1)}}$$

$$[\text{Al}]_{(\%)2} = 8.33 \times \frac{\text{VF (ml)}}{\text{prise d'essai (mg)}} \times \frac{\text{D.O. (sol. 1)}}{\text{D.O. (sol. 3) - D.O. (sol. 1)}}$$

$$[\text{Al}]_{(\%)} = \frac{[\text{Al}]_1 + [\text{Al}]_2}{2}$$



**IFREMER**

Siège social 66, avenue d'Iéna 75116 Paris  
Tél. 47 23 55 28 Télex 610 775