

E-II-1.1.V1 – DOSAGE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES EN TRACES DANS LES EAUX – MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE AVEC ATOMISATION ÉLECTROTHERMIQUE EN FOUR GRAPHITE

1. Objet

Dosage des éléments métalliques en trace par spectrométrie d'absorption atomique dans les échantillons d'eau.

2. Domaine d'application

La présente méthode décrit les principes et les modes opératoires permettant de déterminer de très faibles teneurs en éléments Ag, Al, As, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Tl, V et Zn présents à l'état de traces dans les eaux par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique en four graphite. Cette méthode est applicable au dosage des éléments en faible concentration.

Pour chaque élément, la limite de détection de la méthode dépend de la matrice de l'échantillon ainsi que de l'appareil, du type d'atomiseur et de l'emploi de modificateurs chimiques. Pour les échantillons d'eau à matrice simple, les limites de détection de la méthode seront proches de celles de l'appareil.

3. Principe

La méthode est fondée sur le mesurage par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique. Des aliquotes d'échantillon distincts sont introduits dans un tube en graphite (il y en a plusieurs types) qui peut être chauffé à plus de 2800 °C très rapidement et de manière contrôlée. L'augmentation de température par palier permet le séchage, la décomposition thermique de la matrice et la dissociation thermique en atomes libres. La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la capacité des atomes libres à absorber un rayonnement lumineux. Une source de lumière émet une lumière spécifique d'un élément. Lorsque le faisceau lumineux traverse le nuage d'atomes généré dans le four graphite chauffé, la lumière est sélectivement absorbée par les atomes de l'élément choisi. La diminution de l'intensité de la lumière est mesurée à l'aide d'un détecteur à une longueur d'onde spécifique. Le signal produit est, dans les conditions optimales, un pic aigu et symétrique, de demi-largeur étroite. La hauteur du pic est, pour la plupart des éléments, proportionnelle à la concentration en élément dans la solution; toutefois, pour certains éléments, il est préférable de travailler à partir d'une surface de pic.

Certaines eaux (usées notamment) peuvent contenir de grandes quantités de substances susceptibles d'avoir une incidence sur les résultats. Des concentrations élevées en chlorure peuvent conduire à des résultats faibles, car la volatilité de nombreux éléments est accrue et peut entraîner une perte d'élément à doser au cours de la pyrolyse. Les effets de la matrice peuvent être surmontés en optimisant le programme de températures, l'utilisation de tubes et de plateformes avec revêtement pyrolytique, l'emploi de modificateurs chimiques, la technique des ajouts dosés et l'utilisation d'une correction de bruit de fond.

4. Conditionnement et conservation de l'échantillon

Les étapes de prétraitement et de conservation des échantillons dépendent du type de métaux (dissous, particulaires ou totaux) recherchés. Si les échantillons ne sont pas analysés directement, ils sont conservés au réfrigérateur (2 °C – 8 °C). Avant analyse, les échantillons seront mis à température ambiante. Les échantillons peuvent être conservés, stabilisés pendant un mois.

5. Préparation de l'échantillon

- 5.1** Pour le dosage des métaux dissous : l'échantillon est filtré à travers une membrane filtrante de 0.45 µm dès que possible après le prélèvement. La filtration n'est pas nécessaire si l'expérience acquise n'indique aucune quantité significative de particules. Ces échantillons doivent être incolore et avoir une turbidité < 1.5 NTU. Le filtrat est acidifié avec de l'acide nitrique 65 % afin que le pH de l'échantillon soit ≤ 2 .
- 5.2** Pour le dosage des métaux particulaires : on filtre, dès que possible après le prélèvement, un volume mesuré d'échantillon n'ayant subi aucun traitement de conservation sur une membrane filtrante de 0.45 µm. La membrane et le résidu sont traités avec 4 ml d'acide nitrique 65 % et 4 ml de peroxyde d'hydrogène dans un récipient de digestion relié à un condenseur à reflux. On chauffe et on recommence éventuellement l'opération précédente jusqu'à obtention d'un minéralisat clair. L'échantillon est ensuite évaporé à 2 ml et refroidi. On ajoute 10 ml d'acide chlorhydrique 0.2 M et 15 ml d'eau ultrapure par 100 ml d'échantillon prélevé. On chauffe pour dissoudre tout matériau résiduel. Après refroidissement, l'échantillon est filtré.
- 5.3** Pour le dosage des métaux totaux : l'échantillon est acidifié le plus rapidement après le prélèvement par de l'acide nitrique 65 % jusqu'à obtention d'un pH ≤ 2 . L'étape de digestion peut être omise si la turbidité est < 1.5 NTU.

- 5.4 L'étape de digestion peut s'effectuer à pression atmosphérique ou dans un système fermé avec chauffage aux micro-ondes. Dans le premier cas, 100 ml d'échantillon acidifié sont évaporés à 2 ml, repris dans 1 ml d'acide nitrique 65 % et complété à 100 ml avec de l'eau ultrapure. Dans le second cas, une prise d'essai de l'échantillon d'eau est mélangée à l'agent de digestion (en règle générale, l'acide nitrique) et chauffée dans un four à micro-ondes à une température supérieure au point d'ébullition et au maximum 175 °C pendant environ 20 min. Pour certains éléments (par exemple le Sb), l'acide nitrique n'est pas approprié et il convient d'utiliser l'eau régale.

6. Appareillages et matériels utilisés

Toute la verrerie doit être soigneusement nettoyée avant tout dosage des éléments en traces, en la rinçant avec de l'acide nitrique dilué (par ex. HNO₃ 10 %) puis plusieurs fois avec de l'eau ultrapure.

- Fioles jaugées.
- Béchers.
- Pipettes jaugées.
- Membranes filtrantes de porosité nominale 0,45 µm.
- Spectromètre d'absorption atomique équipé d'un dispositif d'atomisation électrothermique, d'une lampe à cathode creuse ou d'une lampe à décharge sans électrode adaptée à l'élément analysé, d'un dispositif de correction automatique du bruit de fond, d'un affichage informatisé et d'un système automatisé d'introduction de l'échantillon, permettant de délivrer des volumes fixes allant jusqu'à 70 µl. La correction de fond Zeeman est requise pour tous les éléments si le signal du bruit de fond est élevé.
- Tubes graphites avec revêtement pyrolytique munis de plates-formes.

7. Réactifs utilisés

- Eau ultrapure (conductivité ≤ 0.1 µS/cm).
- Acide chlorhydrique, 37 % de qualité pour analyse.
- Acide nitrique, 65 % de qualité pour analyse.
- Solutions mères multi-éléments ou mono-élément : des solutions traçables sont disponibles dans le commerce. Le certificat de traçabilité fournit toutes les données nécessaires, telles que la concentration du ou des éléments présents, l'incertitude de la solution mère ainsi que la durée de conservation de la solution.
- Modifiant de matrice : voir le manuel d'emploi de l'appareil.
- Solution de contrôle : cette solution traçable sera différente des solutions mères.
- Matériaux de référence : ces matériaux (matrice sol de préférence) seront idéalement certifiés (MRC).
- Argon de pureté > 99.95 %.

Remarque : il convient de ne pas utiliser les solutions d'étalonnage de moins de 1 mg/l pendant plus d'un mois et de n'utiliser qu'un jour celles de moins de 100 µg/l.

8. Mode opératoire

- 8.1** Étalonnage et préparation des solutions standards : utiliser 5 standards minimum par étalonnage répartis uniformément dans la gamme de mesure et conformément aux instructions du manuel de l'appareil.
- 8.2** Vérification de l'étalonnage avec des solutions de contrôle : passer le contrôle avant chaque analyse ainsi que toutes les 10 mesures. Les valeurs de concentration ne doivent pas s'écarter des limites fixées sur les cartes de contrôle. Sinon, identifier le problème éventuel, y remédier et recommencer l'étalonnage.
- 8.3** Analyse des échantillons : l'essai à blanc ainsi que les échantillons sont analysés comme décrit dans le manuel de l'appareil, dans les conditions expérimentales particulières recommandées pour mener à bien l'analyse.
- 8.4** Analyse du MRC : analyser le MRC comme un échantillon inconnu.

Remarque :

La présente méthode nécessite la dilution des échantillons dans de l'eau (pipeter 20 ml de chaque échantillon et les transvaser dans des jaugés de 100 ml en complétant avec de l'eau) afin de protéger les tubes en graphite des fortes concentrations d'acide. La concentration en acide est 5 fois moins importante et il faut adapter les standards.

Utiliser le même lot d'acide pour toute la procédure analytique.

La concentration en acide doit être la même dans l'échantillon à analyser et dans les étalons, le blanc y compris. Attention aux échantillons qui doivent être dilués.

9 Calcul des résultats

Par référence à la courbe d'étalonnage (utilisation d'un algorithme), l'appareil détermine la concentration des différents éléments dans l'échantillon.

10 Avertissement

- 10.1** Port obligatoire de gants, lunettes de sécurité et tablier de laboratoire lors de la manipulation d'acides et ce sous hotte;
- 10.2** Chaque composé chimique utilisé doit être traité comme présentant un danger potentiel pour la santé, il est donc recommandé de réduire au minimum les temps d'exposition à ces composés.

11 Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- une référence à la présente méthode de la Région wallonne;
- l'identification complète de l'échantillon;
- une référence à la méthode utilisée;
- les résultats du dosage;
- les détails opératoires non prévus dans la méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

12 Références

ISO 15586 : 2003 – Qualité de l'eau – Dosage des éléments traces par absorption atomique au four graphite.

NBN EN ISO 15587-1 : 2002 – Qualité de l'eau – Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau – Partie 2 : Digestion à l'eau régale.

NBN EN ISO 15587-2 : 2002 – Qualité de l'eau – Digestion pour la détermination de certains éléments dans l'eau – Partie 2 : Digestion à l'acide nitrique.

ORIGINAL 2014