

E-II-1.2.1v1 – DOSAGE DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES EN TRACES DANS LES EAUX – MÉTHODE PAR SPECTROMÉTRIE D'ÉMISSION OPTIQUE AVEC PLASMA INDUIT PAR HAUTE FRÉQUENCE (ICP-OES)

1. Objet

Cette procédure a pour objet de décrire une méthode de dosage des éléments métalliques en traces dans les eaux par spectrométrie d'émission atomique.

2. Domaine d'application

Méthode pour le dosage d'éléments métalliques en traces dans des eaux par spectrométrie d'émission atomique. Les éléments concernés sont les suivants : aluminium, antimoine, argent, arsenic, baryum, béryllium, bismuth, bore, cadmium, calcium, chrome, cobalt, cuivre, étain, fer, lithium, magnésium, manganèse, molybdène, nickel, phosphore, plomb, potassium, sélénium, silicium, sodium, strontium, soufre, titane, tungstène, vanadium, zinc et zirconium.

3. Principe

Cette méthode consiste à mesurer l'émission de lumière par une technique de spectroscopie optique. Les échantillons sont nébulisés et l'aérosol ainsi produit est transporté dans une torche à plasma où se produit l'excitation. Les spectres d'émission caractéristiques sont produits par un plasma à couplage inductif par haute fréquence (ICP). Les spectres sont dispersés par un spectromètre à réseau et l'intensité des raies est évaluée par un détecteur. Les signaux du (des) détecteur(s) sont traités et contrôlés par un système informatique. Lors du dosage des éléments à l'état de traces, une correction appropriée du bruit de fond est utilisée pour compenser les variations des contributions du bruit de fond. Les limites de détection réelles de travail dépendent du type d'instrumentation, du dispositif de détection et du système d'introduction des échantillons utilisés, ainsi que de la matrice de l'échantillon. Par conséquent, les limites de détection peuvent varier entre différents instruments.

4. Conditionnement et conservation de l'échantillon

Les étapes de prétraitement et de conservation des échantillons dépendent du type de métaux (dissous, particuliers ou totaux) recherchés. Si les échantillons ne sont pas analysés directement, ils sont conservés au réfrigérateur. 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 particuliers : 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.

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

6.1 Spectromètre d'émission atomique avec plasma à couplage inductif comportant un spectromètre d'émission atomique contrôlé par ordinateur avec correction du bruit de fond, un générateur de hautes fréquences et une alimentation gazeuse en argon (de pureté suffisante, par exemple > 99.95 %);

6.2 Flacons de conservation des solutions : 100 ml ou 250 ml de capacité, en matière plastique (Polyéthylène). Les récipients doivent être rincés préalablement avec de l'eau ultrapure;

6.3 Verrerie de laboratoire : usage exclusivement réservé à la préparation des solutions. Toute la verrerie doit être nettoyée soigneusement avant utilisation en la rinçant avec de l'acide nitrique dilué (par ex. HNO_3 10 %) puis plusieurs fois avec de l'eau ultrapure.

7. Réactifs utilisés

- Eau ultrapure (conductivité $\leq 0.1 \mu\text{S}/\text{cm}$);
- Acide chlorhydrique, 37 % de qualité pour analyse;
- Acide nitrique, 65 % de qualité pour analyse;
- Solutions mères multi-éléments ou mono-éléments : des solutions traçables sont disponibles dans le commerce. Toutes les données nécessaires sont fournies avec le certificat de traçabilité, telles que la concentration du ou des éléments présents, l'incertitude de la solution mère ainsi que la durée de conservation de la solution;
- Solutions de contrôle : différentes des solutions mères qui ont servi à l'étalonnage;
- Matériaux de référence "MRC" : solide matrice sol de préférence;
- 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 $\mu\text{g}/\text{l}$.

8. Mode opératoire

- Avant de commencer l'analyse, laisser l'appareil atteindre une certaine stabilité thermique;
- Lancer la configuration de fonctionnement appropriée de l'ordinateur;
- Régler et étalonner l'instrument à l'aide des solutions d'étalonnage. Rincer le système avec la solution de blanc réactif entre chaque étalon;
- Avant d'analyser les échantillons, analyser la solution de contrôle comme s'il s'agissait d'un échantillon. La valeur doit se situer dans les limites de contrôle établies pour 2 écarts-types de valeur moyenne. Si ce n'est pas le cas, répéter l'analyse 2 fois et calculer la moyenne des 3 résultats. Si la moyenne n'est pas correcte, terminer l'analyse, remédier au problème et étalonner à nouveau l'instrument;
- Commencer l'analyse de l'échantillon en rinçant le système avec la solution de blanc réactif, puis entre chaque échantillon. Analyser la solution contrôle tous les 10 échantillons;
- Essai à blanc : Procéder à l'analyse de l'essai à blanc obtenu en remplaçant l'échantillon par de l'eau ultrapure;
- Analyse du MRC : Analyser le MRC comme échantillon inconnu.

Remarque :

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

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 présents dans l'échantillon.

Soustraire les valeurs des blancs réactifs de tous les échantillons. Si des dilutions ont été effectuées, appliquer le facteur approprié aux valeurs de l'échantillon.

10. Interférences

Plusieurs types d'interférences peuvent conduire à des inexactitudes dans le dosage des éléments à l'état de traces.

10.1 Interférences spectrales :

- Recouvrement par la raie spectrale d'un autre élément : effets compensés en général en utilisant une correction informatique des données brutes;
- Recouvrement non résolu d'un spectre de bande moléculaire : effet surmonté en général en sélectionnant, si possible, une raie spectrale non perturbée. Lorsque cela n'est pas possible, ces effets peuvent être compensés par une correction informatique des données brutes.

10.2 Influences du bruit de fond :

- Bruit de fond émis par des phénomènes continus ou de recombinaison;
- Bruit de fond de la lumière parasite provenant de l'émission de raies d'éléments en concentration élevée. Ces interférences peuvent être en général compensées par une correction du bruit de fond adjacente à la raie de l'analyte.

Les interférences physiques seront réduites en diluant l'échantillon et/ou en utilisant la technique des ajouts dosés.

11. Avertissement

- Port obligatoire de gants, lunettes de sécurité et tablier de laboratoire lors de la manipulation d'acides et ce sous hotte.
- 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.
- Les gaz d'échappement du plasma doivent être évacués par un système efficace d'extraction des gaz.

12. 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;
- les résultats des dosages;
- les détails opératoires non prévus dans la méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

13. Références

ISO 11885 : 2007 – Qualité des eaux – Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES).

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