

**S-II-2.1v1 DOSAGE DES ELEMENTS METALLIQUES EN TRACE
DANS LES EXTRAITS À L'EAU RÉGALE : MÉTHODE PAR
ABSORPTION ATOMIQUE AVEC FLAMME ET ATOMISATION
ÉLECTROTHERMIQUE (AAS/GF)**

1. Objet

Dosage des éléments métalliques en trace par spectrométrie d'absorption atomique dans un extrait à l'eau régale obtenu conformément à la méthode S-II-1.

2. Domaine d'application

Le choix de la méthode pour chaque élément dépend de la quantité de l'élément susceptible d'être présent dans l'échantillon. Les deux méthodes peuvent être nécessaires pour couvrir tous les éléments d'un échantillon.

Méthode A : dosage du cadmium, chrome, cobalt, cuivre, plomb, manganèse, nickel et zinc par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme.

Méthode B : dosage du cadmium, chrome, cobalt, cuivre, plomb, manganèse, nickel et zinc par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique.

Tableau 1 : Limites indicatives de la teneur du sol (mg/kg de matière sèche) en éléments extractibles par l'eau régale conformément à la méthode S.II-1 (pour une extraction de 3 g d'échantillon amené à 100 ml) :

Éléments	Méthode A (SAA avec flamme)	Méthode B (SAA avec atomisation électrothermique)
Cd	> 2	< 2
Cr	> 12	< 12
Co	> 12	< 12
Cu	> 5	< 5
Pb	> 15	< 15
Mn	> 2	< 2
Ni	> 12	< 12
Zn	> 2	< 2

Note : les limites indicatives données au tableau 1 correspondent aux équipements et techniques existant au moment de la publication de ce document. Les progrès techniques peuvent faire évoluer ces données.



3. Principe

Méthode A

La méthode est fondée sur le mesurage par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme.

Cette technique est utilisée pour des concentrations de l'ordre du mg/l avec un type de flamme C_2H_2 -Air ou C_2H_2 - N_2O spécifique de l'élément à doser à une longueur d'onde bien déterminée. La concentration d'un élément présent dans l'échantillon est déterminée par comparaison de l'absorbance de l'échantillon avec celle obtenue à l'aide des différentes solutions étalons. La concentration de l'élément dans l'échantillon est déterminée par la méthode directe à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

Méthode B

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 a plusieurs types) qui peut être chauffé à plus de 2800 °C très rapidement et de manière contrôlée. L'augmentation de température par pallier permet le séchage, la décomposition thermique de la matrice et la dissociation thermique en atomes libres. 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.

4. Conditionnement et conservation de l'échantillon

On se référera aux procédures P-1 « Méthode concernant le flaconnage, le transport et la conservation des échantillons » et S-I-1 « Prétraitements des échantillons pour analyses physico-chimiques ».

5. 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. HNO_3 10 %) puis plusieurs fois avec de l'eau ultrapure.

- Fioles jaugées
- Bêchers
- Pipettes jaugées
- Spectromètre d'absorption atomique :
 - *Méthode A* : équipé d'une lampe à cathode creuse ou d'une lampe à décharge sans électrode adaptée à l'élément analysé, d'un système de correction de bruit de fond et d'un brûleur pour flamme air/acétylène ou oxyde d'azote/acétylène.



- **Méthode B** : 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.

6. Réactifs utilisés

- 6.1. Eau ultrapure (conductivité $\leq 0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$)
- 6.2. Acide chlorhydrique, 37 % de qualité pour analyse
- 6.3. Acide nitrique, 65 % de qualité pour analyse
- 6.4. 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.
- 6.5. Modifiant de matrice : voir le manuel d'emploi de l'appareil.
- 6.6. Solution de contrôle : cette solution traçable sera différente des solutions mères.
- 6.7. Matériaux de référence : ces matériaux (matrice sol de préférence) seront idéalement certifiés (MRC).
- 6.8. Sable de quartz : un essai à blanc doit être effectué régulièrement afin de constater d'éventuelle contamination des échantillons durant le processus de prétraitement. En même temps que les échantillons, extraire du sable de quartz nettoyé selon le même mode opératoire.

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.

7. Préparation de l'échantillon

On se référera à la méthode S-I-1 relative au prétraitement des échantillons pour analyse physico-chimiques.

8. Mode opératoire

- 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.
- Vérification de l'étalonnage avec des solutions de contrôle : passer le contrôle (6.6) 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.
- 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.



- Analyse du MRC : analyser le MRC (6.7) comme un échantillon inconnu.

Remarques :

- La méthode B nécessite la dilution des échantillons 1+4 dans de l'eau (6.1) (pipeter 20 ml de chaque échantillon et les transvaser dans des jaugés de 100 ml en complétant avec de l'eau (6.1)) 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

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

10. Sécurité

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.

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;
- les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis;
- les résultats du dosage conformément au point 9;
- es détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

12. Référence

ISO 11047 : 1998 – Qualité du sol – Dosage du cadmium, chrome, cobalt, cuivre, plomb, manganèse, nickel et zinc dans les extraits de sol à l'eau régale – Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme et atomisation électrothermique.

ISO 20280 : 2007 – Qualité du sol – Dosage de l'arsenic, de l'antimoine et du sélénium dans les extraits de sol à l'eau régale – Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique ou génération d'hydrures.

ORIGINAL 2014