

OBJET ET DOMAINE D'APPLICATION

Le présent document a pour objet la description schématique d'une méthode de dosage des éléments énumérés dans le tableau ci-après dans des milieux liquides aqueux homogènes (eaux naturelles, eaux polluées, effluents ...).

La méthode est applicable à des teneurs comprises dans les limites indiquées par le tableau. Il est possible de diluer l'échantillon dans le cas de concentrations plus élevées.

Elément	Teneur en mg/l		Elément	Teneur en mg/l		Elément	Teneur en mg/l	
	minimale	maximale		minimale	maximale		minimale	maximale
Ag	0,05	4	Cr	0,1	10	Mn	0,05	4
Al	0,5	50	Cu	0,05	6	Mo	0,5	50
Ba	0,5	20	Fe	0,1	10	Na	0,05	2
Ca	0,05	5	K	0,05	5	Ni	0,1	10
Cd	0,02	2	Li	0,05	5	Pb	0,2	10
Co	0,1	10	Mg	0,01	0,5	Sr	0,5	10
						Zn	0,05	2

PRINCIPE

Après dilution éventuelle, mise en milieu nitrique 0,01 M et addition, s'il y a lieu, d'un correcteur d'interaction. Spectrométrie d'absorption atomique avec correction de l'absorption non spécifique.

Détermination de la teneur par comparaison à des solutions de référence pour des échantillons de nature simple et connue ou par le procédé des ajouts connus pour des échantillons de nature complexe ou inconnue.

APPAREILLAGE

Matériel courant de laboratoire.

Spectromètre d'absorption atomique avec brûleur du type laminaire.

REACTIFS

1 - Acide chlorhydrique, $d \approx 1,19$.

2 - Acide nitrique, $d \approx 1,40$.

3 - Acide perchlorique, $d \approx 1,67$.

4 - Chlorure d'ammonium.

5 - Lanthane, solution à 10 % :

Peser 117 g d'oxyde de lanthane à 99,9 %. Ajouter 250 ml d'eau puis, par petites fractions, 250 ml d'acide chlorhydrique (1) en agitant et refroidissant énergiquement. Laisser refroidir, ajouter 250 ml d'acide chlorhydrique (1), puis compléter le volume à 1 litre avec de l'eau.

6 - Césium, solution à 2 % préparée à partir du chlorure.

7 - Lithium, solution à 2 % préparée à partir du chlorure.

8 - Potassium, solution à 2 % préparée à partir du chlorure.

9 - Solutions étalons des éléments à doser :

Solutions nitriques environ M contenant 1,00 g d'élément par litre, préparées à partir de

- . métal pour la plupart des éléments ;
- . carbonate pour le baryum, lithium, potassium, sodium et strontium ;
- . dichromate d'ammonium pour le chrome ;
- . molybdate d'ammonium pour le molybdène.

Conserver les solutions dans des flacons en verre pyrex, à l'abri de la lumière et de la chaleur.

Les solutions de référence utilisées pour la comparaison à la solution échantillon ou les solutions diluées nécessaires pour faire les ajouts connus seront préparées à partir de ces solutions étalons, au moment de l'emploi.

TRAITEMENT DE L'ECHANTILLON

Au moment du prélèvement, les échantillons doivent être filtrés sur une membrane de porosité 0,45 μm , sous vide ou de préférence sous pression. Le filtrat est mis aussitôt en milieu nitrique 0,01 M par addition de la quantité d'acide nitrique (2) nécessaire.

Avant l'analyse, s'il y a lieu, dissoudre le filtre et les matières retenues avec de l'acide chlorhydrique (1) ou avec un mélange d'acide chlorhydrique (1) et d'acide nitrique (2). La solution obtenue permet de déterminer séparément les concentrations en éléments insolubles dans l'échantillon.

Les dilutions éventuelles seront faites avec une solution 0,01 M d'acide nitrique (2).

Pour chaque élément, se placer aux longueurs d'onde et dans les conditions de flamme indiquées par le tableau 1. Optimiser les réglages (intensité des lampes, bande passante, débits ...) en fonction de l'appareil utilisé.

Rincer l'ensemble "pulvérisateur - brûleur" avec de l'eau après le passage de chaque solution, échantillon, blanc ou étalon.

L'absorbance mesurée pour déterminer les teneurs dans un échantillon de nature complexe ou inconnue (procédé des ajouts connus) doit être obligatoirement l'absorbance spécifique de l'élément considéré. Il est préférable qu'il en soit de même si la teneur est déterminée par comparaison à des solutions de référence. Il faut donc faire la correction d'absorption non spécifique, de la manière indiquée en annexe, quand le spectromètre utilisé ne donne pas directement la valeur de l'absorbance spécifique.

MODES OPERATOIRES

ECHANTILLON DE NATURE SIMPLE CONNUE

A partir des solutions étalons (9), réaliser un ensemble de 4 ou 5 solutions de référence en milieu nitrique 0,01 M afin de couvrir le domaine de dosage. Pour les dosages de traces, ces solutions de référence seront préparées de façon à reconstituer à peu près la composition chimique des échantillons en y incorporant les constituants principaux de ceux-ci à des teneurs comparables.

Suivant les éléments, ajouter la quantité nécessaire d'une même solution homogène du correcteur d'interaction prévu dans le tableau 1, dans les échantillons et les solutions de référence. Il est prudent de mesurer l'absorbance propre à ces ajouts afin de s'assurer qu'ils n'entraînent pas une valeur exagérée des blancs ; dans le cas du lanthane, par exemple, cette mesure sera faite sur une solution à 0,5 % obtenue en diluant le réactif (5) avec de l'eau.

Déterminer la concentration de l'élément dosé en comparant les absorbances, spécifiques de référence, obtenues pour les échantillons et pour les solutions de référence.

Le cas échéant, vérifier la validité du résultat en mesurant l'absorbance d'un mélange à volumes égaux de la solution échantillon et d'une solution étalon dans laquelle l'élément dosé a une concentration c voisine de celle x trouvée pour l'échantillon. La nouvelle concentration mesurée doit être $\frac{c+x}{2}$; sinon il faut recommencer le dosage par la méthode des ajouts connus décrite plus loin.

ECHANTILLON DE NATURE COMPLEXE OU INCONNUE

Après avoir éventuellement ajouté le correcteur d'interaction prévu dans le tableau 1, mesurer l'absorbance de l'échantillon pour l'élément considéré. Il est indispensable que la solution de correcteur d'interaction employée ait une absorbance propre négligeable.

ABSORBANCE NULLE

La mesure effectuée sur l'échantillon ne donne pas de signal.

Ajouter à la solution échantillon la quantité de solution étalon (9) diluée qui, d'après le tableau 1, permet d'obtenir un signal correspondant à une absorbance de l'ordre de 0,005 (1 % d'absorption environ). Cette quantité doit représenter une variation de volume négligeable : par exemple, 100 μ l de solution étalon diluée à 0,05 g/l dans 25 ml d'échantillon pour ajouter 0,2 mg/l d'élément. Homogénéiser soigneusement avant de faire une nouvelle mesure.

Si la solution dopée donne un signal significatif, l'élément est considéré comme présent dans l'échantillon à une concentration inférieure à celle qui résulte de l'ajout.

Si la solution dopée ne donne pas de signal faire un deuxième, puis un troisième ajout semblable au premier. L'absence de signal après ces ajouts montre que la méthode n'est pas applicable à l'échantillon.

ABSORBANCE MESURABLE

La mesure préliminaire effectuée sur l'échantillon donne un signal qui correspond à une absorbance spécifique de l'élément.

Si elle est supérieure à 0,06, déterminer le facteur n de la dilution nécessaire pour réduire cette absorbance à une valeur comprise entre 0,03 et 0,06, ce qui permettra de faire des ajouts tout en restant dans la zone où l'absorbance est proportionnelle à la concentration. Les dilutions seront faites avec de l'acide nitrique 0,01 M.

Dans la suite du texte, l'expression "solution mesurée" désignera, soit l'échantillon dilué, soit l'échantillon lui-même s'il n'y a pas eu de dilution.

Evaluer l'ordre de grandeur y de la concentration de l'élément dans la solution mesurée en comparant les absorbances spécifiques correspondant à cette solution et à des solutions étalons.

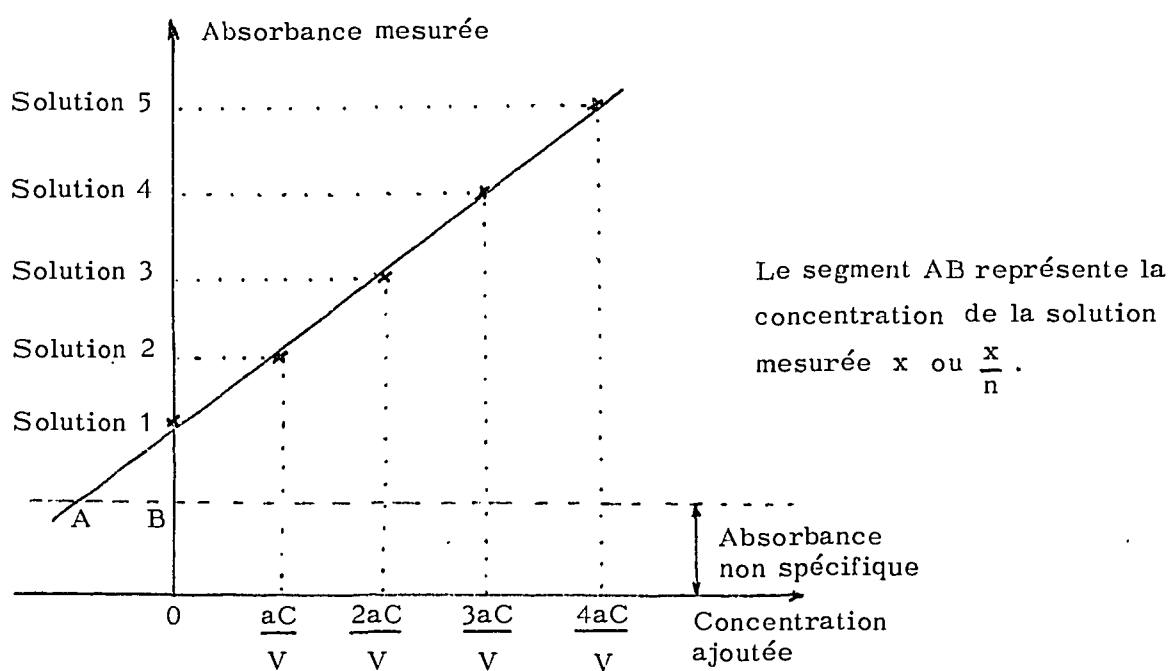
Le procédé des ajouts connus est fondé sur la préparation d'une série de solutions, de composition identique à celle de la solution mesurée, dans lesquelles la concentration de l'élément à doser suit approximativement une progression telle que celle présentée dans le tableau ci-après : $y - 2y - 3y - 4y - 5y$.

Le volume a de l'ajout de base est fixé par la relation $y = \frac{a C}{V_{\text{étalon}}}$ dans laquelle C représente la concentration de l'élément dans la solution.

Lorsque l'échantillon ne peut pas être dilué (prise d'essai d'un volume V), la variation de volume causée par les ajouts doit être négligeable, en pratique inférieure à 1 %. Pour pouvoir faire 4 ajouts, il faut donc avoir $4a < \frac{V}{100}$, soit $C \approx 400y$.

	Solutions									
	1		2		3		4		5	
Volume de la prise d'essai	V	ou $\frac{V}{n}$	V	ou $\frac{V}{n}$	V	ou $\frac{V}{n}$	V	ou $\frac{V}{n}$	V	ou $\frac{V}{n}$
Volume de solution étalon ajouté	0		a		2 a		3 a		4 a	
Volume d'acide nitrique 0,01 M	0	qspV	0	qspV	0	qspV	0	qspV	0	qspV
Volume de la solution mesurée	V		$\approx V$	V	$\approx V$	V	$\approx V$	V	$\approx V$	V
Concentration approchée	y		2 y		3 y		4 y		5 y	
Concentration ajoutée	0		$\frac{aC}{V}$		$2 \frac{aC}{V}$		$3 \frac{aC}{V}$		$4 \frac{aC}{V}$	

Pour chaque solution, déterminer l'absorbance spécifique de l'élément considéré en mesurant l'absorption sur la raie caractéristique et l'absorption correspondant au fond continu.



La concentration de la solution mesurée peut-être calculée ou évaluée graphiquement comme le montre la figure. Le cas échéant, la valeur trouvée sera multipliée par le facteur de dilution n pour obtenir la concentration x dans l'échantillon.

Pour garantir le maintien de la relation linéaire entre l'absorbance et la concentration, il est conseillé de faire 4 ajouts quand l'absorbance spécifique de l'élément dans la solution mesurée est inférieure à 0,03 (absorption de l'ordre de 6 %) et de ne plus en faire que 3 ($a - 2a - 3a$) quand cette absorbance est comprise entre 0,03 et 0,06.

CARACTERISTIQUES DE LA METHODE

Limites de détection :

Dans les conditions opératoires, une absorption de 1 % correspond en moyenne aux valeurs, en mg/l, données dans le tableau 1. Les limites de détection peuvent varier avec le type d'appareil employé.

Reproductibilité :

La valeur du coefficient de variation dépend des éléments et des teneurs. Elle est comprise entre 1 et 5 % pour les éléments majeurs (concentration supérieure à 20 mg/l) et de l'ordre de 5 à 20 % pour les traces (concentrations inférieures à 1 mg/l).

Interactions :

D'une façon générale, pour tous les éléments :

- La présence d'une charge saline importante dans l'échantillon impose, soit de préparer des solutions de référence ayant une composition analogue à celle de l'échantillon, soit d'employer le procédé des ajouts connus.
- La présence de produits organiques (solvants) dans l'échantillon impose l'emploi du procédé des ajouts connus.

Dans les cas particuliers spécifiés sur le tableau 1 par les chiffres repris ci-après :

- 1 - La présence d'un ou plusieurs des produits suivants - PO_4^{---} , Si O_2 , SO_4^{--} , F^- , HNO_3 , HCl , Al , Fe , Cr - provoque un effet dépressif corrigé par la présence de lanthane.

- 2 - La présence d'alcalins provoque un effet d'exaltation. Dans les eaux dont la charge en alcalins n'excède pas 1 g/l, la présence de césium ou de lithium corrige cet effet.

Quand un alcalin est à une teneur élevée il faut, soit préparer des solutions de référence ayant une composition analogue à celle de l'échantillon, soit employer le procédé des ajouts connus.

- 3 - Les solvants, acides ou différents sels à forte concentration provoquent une absorption non spécifique notable qui doit être soustraite.

Aux basses longueurs d'onde la variation des conditions de flamme est une cause importante de perturbations ; il faut employer une flamme ayant des caractéristiques rigoureusement constantes ou, mieux, faire la correction d'absorption non spécifique en même temps que la mesure.

- 4 - La présence de chrome, cobalt ou fer en milieu chlorhydrique ou perchlorique provoque un effet dépressif qui est négligeable avec une flamme très oxydante.
- 5 - L'addition de 1 % de chlorure d'ammonium dans la solution à analyser élimine les perturbations dues à la présence d'éléments comme le fer et le nickel en milieu chlorhydrique ou perchlorique.
- 6 - Les nitrates causent des perturbations qui sont minimisées en milieu chlorhydrique ou perchlorique.
- 7 - La flamme acétylène-protoxyde d'azote cause une ionisation partielle qui disparaît en présence de césium, lithium ou potassium.
- 8 - La présence de silice entraîne la formation de composés réfractaires qui ne sont pas dissociés par la flamme. Dans ce cas, ajouter 0,2 % de lanthane et vérifier la disparition de l'interaction en faisant un ajout.
- 9 - Il faut employer le procédé des ajouts connus avec correction d'absorption non spécifique.

Tableau 1

MILIEU NITRIQUE 0,01 M					
Elément	Longueur d'onde nm	Correcteur d'interaction	FLAMME		Interactions particulières
			A : acétylène-air P : acétylène-protoxyde d'azote	Limite de détection mg/l	
Ag	328,07		A stœchiométrique	0,05	
Al	309,28	Cs 0,2 % ou K 0,2 %	P réductrice	0,5	7 - 8
Ba	553,54	Cs 0,2 % ou Li 0,2 % La 0,5 %	P non réductrice A oxydante	0,5	7 1 - 2
Ca	422,67	Cs 0,2 % ou K 0,2 % La 0,5 %	P réductrice A stœchiométrique	0,05	7 1 - 2
Cd	228,80		A stœchiométrique	0,01	3
Co	240,72		A stœchiométrique	0,1	3
Cr	357,87	NH ₄ Cl 1 %	A réductrice sans excès	0,1	5
Cu	324,75		A stœchiométrique	0,05	
Fe	248,32		A oxydante	0,01	3
K	766,49	Cs 0,2 %	A stœchiométrique	0,05	2
Li	670,78	Cs 0,1 %	A oxydante	0,05	2
Mg	285,21	La 0,5 %	A stœchiométrique	0,005	1
Mn	279,48		A oxydante	0,005	3 - 4
Mo	313,26	HClO ₄ 0,1 M	P réductrice	0,5	9
Na	588,99	Cs 0,1 %	A stœchiométrique	0,01	2
Ni	232,00		A oxydante	0,1	3 - 4
Pb	216,99		A stœchiométrique	0,2	3
	283,30		A stœchiométrique		
Sr	460,73	La 0,5 %	A oxydante	0,2	1 - 2 - 6
		Cs 0,2 % ou K 0,2 %	P		7
Zn	213,86		A stœchiométrique	0,05	3

ANNEXE

CORRECTION D'ABSORPTION NON SPECIFIQUE

L'absorbance totale A_1 mesurée pour un élément est composée de l'absorbance spécifique de cet élément A_1 et d'une absorbance non spécifique éventuelle A_0 : $A \approx A_1 - A_0$.

Certains appareils sont équipés d'un système de correction de "fond continu" qui permet d'obtenir directement A .

Quand l'appareil employé ne comporte pas ce système, il faut mesurer normalement A_1 et, en outre, mesurer A_0 pour pouvoir faire la correction d'absorption non spécifique. La mesure de A_0 se fait sur la solution à analyser à la longueur d'onde indiquée par le tableau 2. Cette longueur d'onde correspond à une raie émise par le gaz de remplissage d'une lampe à cathode creuse (argon ou néon), ou à une raie émise par une lampe à cathode creuse de zirconium-hafnium, ou encore à une fraction de l'émission d'une lampe au deutérium.

Les caractéristiques de flamme et les énergies fournies par les lampes doivent rester semblables pendant les mesures des absorbances A_1 et A_0 .

Tableau 2

Elément	Mesure de A_1 Longueur d'onde nm	Mesure de la correction A_0 Longueur d'onde nm	
Ag	328,07	327,9	Zr
Al	309,28	309,5	Zr
Ba	553,54	556,3	Ne
Ca	422,67	422,8	Zr
Cd	228,80	229	deutérium
Co	240,72	241	deutérium
Cr	357,87	357,6	Zr
Cu	324,75	325,0	Zr
Fe	248,32	248	deutérium
K	766,49	763,5	Ar
Li	670,78	671,7	Ne
Mg	285,21	284,9	Zr
Mn	279,48	279,2	Zr
Mo	313,26	313,2	Zr
Na	588,99	588,2	Ne
Ni	232,00	232	deutérium
Pb	216,99	217	deutérium
Pb	283,30	283,7	Zr
Sr	460,73	461,0	Ne
Zn	213,86	214	deutérium