

Chapitre IV

Détermination du Cu , Pb , Cd et Zn dans l'eau de mer par voltamétrie (ASV)

Une première approche au problème de la spéciation des métaux lourds dans l'eau de mer

par

G. DUJCKAERTS et G. GILLAIN

Travail basé sur les résultats de G. Duyckaerts, G. Gillain, L. Machiroux (Laboratoire de Chimie analytique, U. Lg) et D. Janssen (Analytische Scheikunde, V.U.B.).

1.- Introduction

De nombreuses publications récentes se rapportent à différentes méthodes de détermination de métaux lourds dans l'eau de mer [Dyrssen *et al.* (1972)] : comme les concentrations sont en général très faibles, dans la gamme du $\mu\text{g}/\text{l}$, une étape de préconcentration s'avère souvent indispensable (coprécipitation, extraction par solvant, échangeur anionique, échangeur de chélation) et à cause de la présence de fortes concentrations salines, certaines méthodes comme l'analyse par activation exigent la séparation préalable des constituants majeurs. Nous limiterons,

en ce qui nous concerne, notre étude aux quatre métaux lourds suivants : cuivre, plomb, cadmium et zinc. A côté du fait que la concentration de ces métaux lourds est extrêmement faible ($\mu\text{g}/\ell$ ou moins) ce qui signifie que la contamination pendant la récolte des échantillons et leur analyse (filtres, verrerie, réactifs chimiques, poussières atmosphériques, etc., ou bien encore pertes pendant la conservation ou le transport des échantillons) peut nous conduire à des valeurs non significatives, en particulier lorsque des étapes de préconcentration sont nécessaires, ce problème analytique déjà si complexe peut encore se compliquer étant donné que ces métaux se présentent dans le milieu aqueux marin sous différentes formes particulières : formes solubles comme Cu^{++} , CuOH^+ , CuOHCl , CuCO_3 , CuCl^+ , formes complexées avec les acides aminés ou associées avec la matière organique et inorganique en suspension [Dyrssen *et al.* (1974)].

Il n'est dès lors pas surprenant que les résultats trouvés dans la littérature soient tellement diversifiés suivant la technique analytique utilisée, même lorsque ces résultats sont obtenus dans le même laboratoire à partir du même échantillon, les divergences étant dues en ordre principal au fait que chaque méthode quantifie l'une ou l'autre de ces espèces chimiques. La situation est encore plus mauvaise lorsque les résultats se rapportent à des techniques différentes d'échantillonnage et de conservation. Néanmoins, ainsi que cela est souligné dans de nombreuses publications récentes [Laitinen (1974)], la compréhension et l'évaluation de la pollution par les métaux exige du chimiste analyste non seulement la connaissance des concentrations globales dans la phase aqueuse, le plancton, les autres organismes, les sédiments, mais encore dans chaque compartiment considéré la distribution en espèces ou formes particulières sous lesquelles le métal se présente. Sans nul doute, ceci représente une tâche énorme pour l'analyste [Dyrssen (1972, 1974); Laitinen (1974)].

Parmi les méthodes d'analyse pluriélémentaires qui peuvent être prises en considération pour les métaux lourds du type de ceux qui nous

intéressent, on peut citer l'activation neutronique, la spectrométrie de masse, la spectrométrie d'émission d'arc, d'étincelle et de flamme, ou encore le dosage voltamétrique par dissolution anodique. Nous avons adopté, de même que bien d'autres auteurs [Whitnack (1961, 1964); Sinko et Dolezal (1970), Maechi (1965), Ariel *et al.* (1964), Naumann et Schmidt (1971), Baric et Branica (1967), Whitnack et Sasselli (1969), Ariel et Eisner (1963), Odier et Pichon (1963), Florence (1972), Nikelly et Cooke (1957), Le Meur et Courtot-Coupez (1973)], la dernière technique mentionnée pour différentes raisons : l'équipement est relativement simple et peu coûteux, la méthode n'exige pas une étape préalable de concentration ou de séparation des sels majeurs ce qui signifie la minimalisation des risques de contamination pendant l'analyse. Par ailleurs, comme cela est exposé plus loin, cette méthode présente l'avantage de permettre une approche relativement simple, quoique peut-être grossière, à la résolution du problème de la spéciation des métaux lourds dans le milieu marin.

2.- Echantillonnage, stockage et filtration des échantillons

Les échantillons d'eau de mer ont été collectés au moyen d'une pompe centrifuge dont le corps est constitué de "teflon"; ces échantillons sont transvasés dans des bouteilles en polythène, réfrigérés rapidement à -40°C et maintenus à une température de -20°C tout au long de la période préanalytique.

Nous avons observé, de même que beaucoup d'autres auteurs l'avaient fait précédemment [Robertson (1968a,b)], que des échantillons d'eau de mer conservés dans des bouteilles en polythène à température ordinaire et au pH de l'eau de mer, accusaient une perte non négligeable dans les teneurs en métaux lourds, probablement par adsorption sur les parois des récipients (tableau 1).

La conservation à température ordinaire après acidification par HCl (pH = 1) ou à -20°C sans acidification préalable ne semble pas

Tableau 1

Dates	Cu ($\mu\text{g}/\ell$)	Pb ($\mu\text{g}/\ell$)	Cd ($\mu\text{g}/\ell$)	Zn ($\mu\text{g}/\ell$)	Conditions
19- 1 -72	30,2	5,5	1,7	76	Temp. ordinaire pH = 8
21- 1 -72	13,2	2,6	1,0	39	
1-7-71	17,6	7,0	0,20	84,5	Conservation à -20° pH = 8
8-9-71	18,2	6,4	0,19	91	
21- 1 -72	19,5	6,6	0,22	80	
18- 1 -72	30	5,5	1,0	66	Temp. ordinaire pH = 1
20- 3 -72	29	5,3	1,0	68	
26- 6 -72	30	5,8	1,2	65	

(dans ce domaine de concentration) entraîner une perte appréciable même après plusieurs mois.

Tous nos échantillons ont été stockés à - 20°C ; avant analyse ils sont alors *rapidement* dégelés et filtrés sur filtre Millipore de porosité 0,22 μm . Ici également, il est important de prélever les filtres [Tolg (1972), Burrel (1972)] au moyen de 100 ml d'une solution 10^{-2} molaire d'EDTA, avant de procéder à la filtration de l'eau de mer (tableau 2). La teneur en métaux lourds dans les filtres *bruts*

Tableau 2

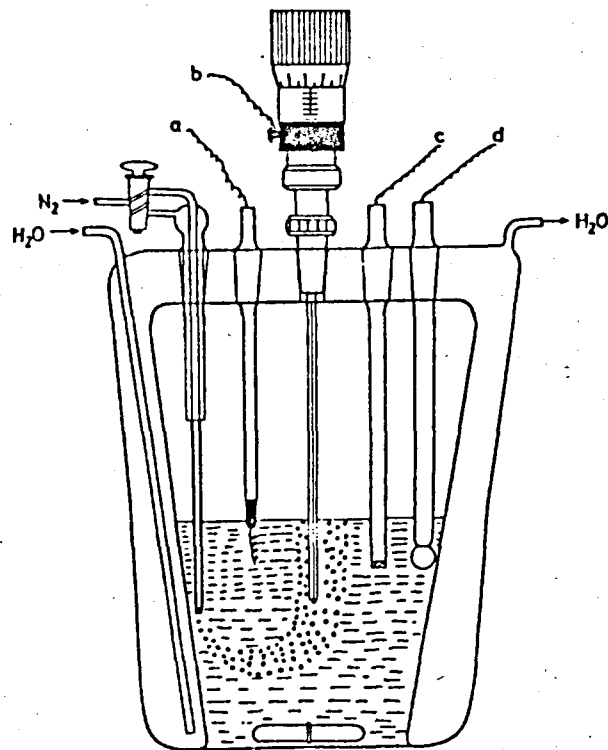
	μg Cu	μg Pb	μg Cd	μg Zn	Poids des filtres millipores (mg)
Analyse des filtres millipores non lavés	1,15	0,01	0,01	0,52	82
	1,25	0,50	0,05	0,91	83
	3,0	0,06	0,32	19,7	83,4
	1,25	0,01	0,22	0,30	83
	2,3	0,07	0,23	0,27	83,4
Filtres millipores lavés avec EDTA	0,01	0,005	0,02	0,01	83

a été déterminée par la méthode voltamétrique de dissolution anodique après minéralisation dans un four à micro-onde en présence d'oxygène activé et dissolution du résidu dans 2 ml d' HCl de grade "suprapur".

3.- Instrumentation

La détermination de quatre métaux lourds s'effectue par la méthode voltamétrique par redissolution anodique sur le filtrat frais, au moyen d'une électrode de mercure dite à goutte pendante (HMDE).

Les essais ont été réalisés à l'aide de l'unité électronique (E.S.A. Multiple Anodic Stripping Analyzer, Model 2014, U.S.A.) per-



a : électrode de travail
b : électrode de mercure à goutte pendante

c : électrode de référence, type argent, chlorure d'argent
d : électrode de verre

fig. 1.

mettant l'emploi de quatre cellules simultanément : elle contient quatre unités pour l'électrolyse et une unité pour l'étape de redissolution. Au lieu d'employer la cellule originale du fabricant contenant une cathode de mercure de grande surface recouverte de graphite, nous avons préféré adopter une cellule plus élaborée avec une cathode à goutte de mercure (HMDE).

La figure 1 schématise notre cellule de mesure composée d'une électrode à goutte pendante du type Metrohm, une électrode de travail en platine et une électrode de référence du type argent-chlorure d'argent. L'électrode de verre incorporée au montage se justifie au cours de nos essais effectués à différents pH. La température de la

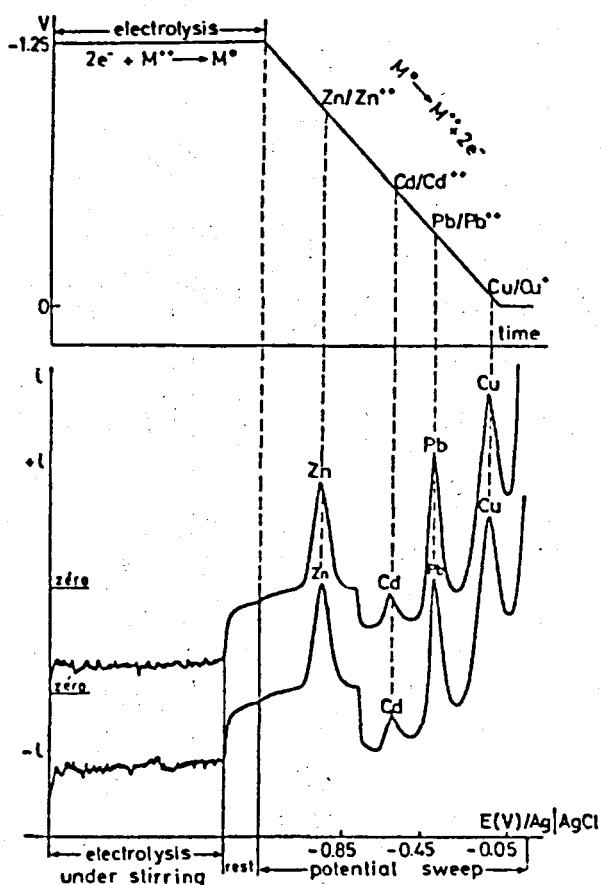


fig. 2.

cellule est maintenue constante à 25°C au moyen d'un thermostat. Les détails de procédure seront plus facilement compréhensibles en se référant à la figure 2.

La cellule contient 30 ml de solution; la distance entre l'électrode de mercure et le barreau de l'agitateur magnétique est de 25 mm. Le diamètre de la goutte est de 0,76 mm. Après barbotage d'azote très pur à travers la solution durant au moins 30 minutes dans le but de déplacer l'oxygène dissous, on commence l'électrolyse à potentiel constant soit -1,25 volt par rapport à l'électrode de référence, l'agitateur magnétique était réglé à vitesse constante de 550 tours par minute; l'électrolyse est poursuivie pendant un temps - mesuré avec précision - qui varie de 10 à 15 minutes suivant la concentration des métaux à déterminer.

Après ce temps, l'agitation est arrêtée et une minute plus tard, les métaux concentrés dans la goutte de mercure sont redissous par voltamétrie linéaire à une vitesse constante de 200 mV par minute. La concentration des quatre éléments à doser est déterminée par la méthode dite d'addition standard, le volume de la solution du standard interne étant chaque fois ajusté au domaine de concentration à évaluer. L'équipement décrit ci-dessus nous permet de réaliser en moyenne l'analyse de douze échantillons par jour avec un seul opérateur.

4.- Reproductibilité de la méthode

La reproductibilité de la méthode a été testée sur des échantillons d'eau de mer en reproduisant l'analyse cinq fois et en effectuant deux enregistrements après chaque renouvellement de la solution. Les résultats sont résumés au tableau 3.

Tableau 3

Nombre	Cu ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Pb ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Cd ($\mu\text{g}/\text{l}$)	Zn ($\mu\text{g}/\text{l}$)
1	3,0	5,1	1,25	5,2
2	2,8	5,7	1,35	4,5
3	3,0	5,6	1,55	4,8
4	2,9	6,1	1,5	4,4
5	2,6	6,1	1,45	5,0
Déviati on standard (%) pour une limite de confiance 95 %	7,0	8,5	13	6.5

5.- Influence du pH sur les résultats [Duursna et Seven Huysen (1966), Mancy (1971)]

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les métaux lourds dans l'eau de mer filtrée peuvent être distribués en différentes espèces chimiques solubles et peut-être simultanément aussi être distribués sur de la matière particulaire organique ou inorganique qui traverse les filtres.

La distribution entre ces espèces chimiques dépendant du pH de la solution et la *vitesse* de réduction sur la goutte de mercure étant différente de l'une à l'autre espèce chimique considérée, on doit s'attendre à une influence du pH sur les résultats analytiques. Cette influence est illustrée dans la figure 3.

Les résultats ont été obtenus en portant d'un échantillon d'eau de mer préalablement acidifié et progressivement neutralisé par addition de NaOH. Comme l'ont montré Dyrssen et Wedbory (1974), les formes complexées des métaux lourds se manifestent plus volontiers au sein de la matière détritiqu e *particulaire*, même lorsque les quantités de matière organique *dissoutes* sont relativement importantes. Une importante partie de cette matière particulaire reste évidemment sur le

Hauteur de pic en mm

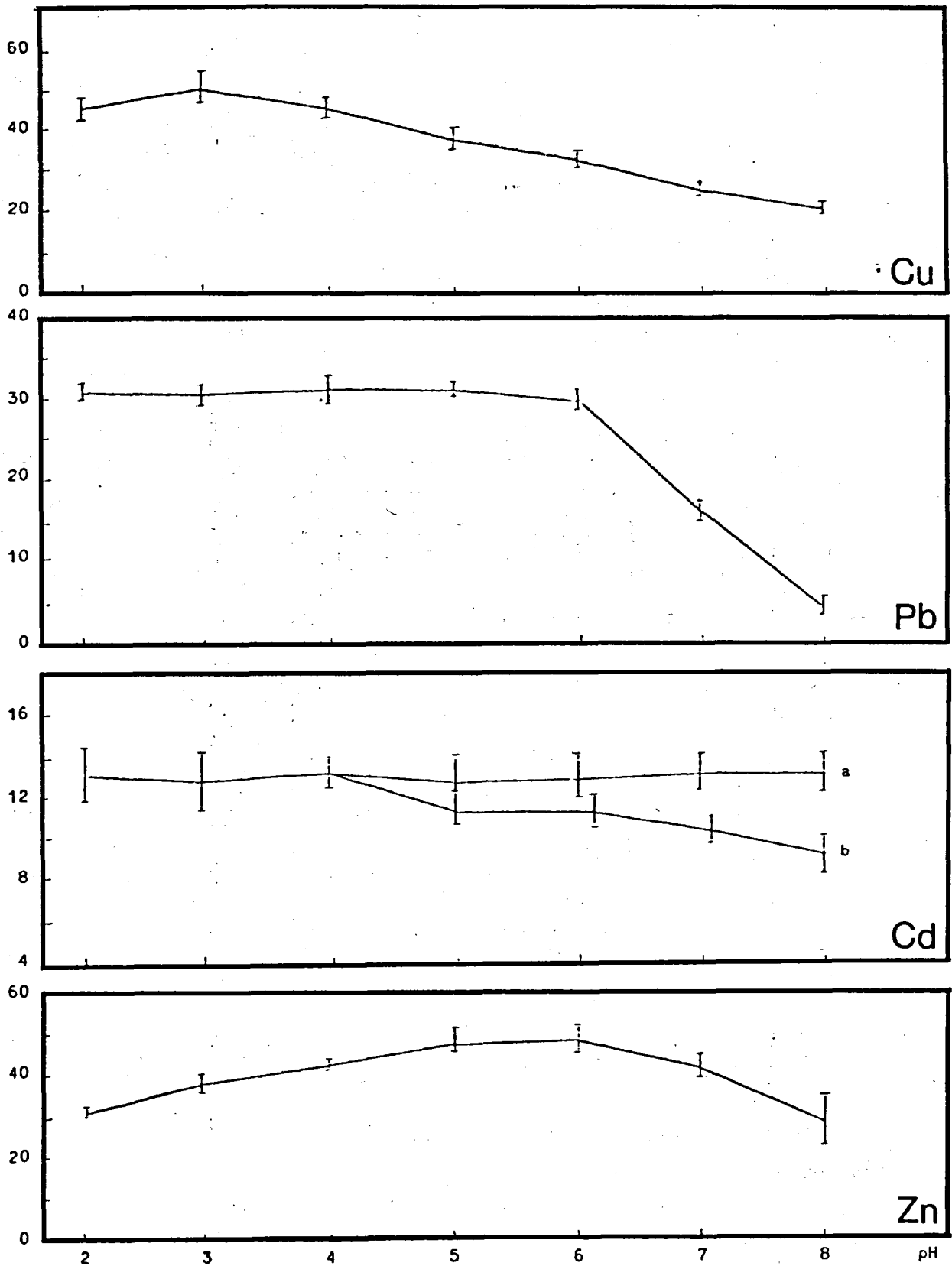


fig. 3.

filtre, mais il est certain qu'une partie non négligeable se retrouve dans le filtrat. En ce qui concerne le solde des espèces solubles, nous devons considérer outre les ions libres en solution, tous ceux qui sont complexés par des ligands organiques ou inorganiques en solution. Les auteurs mentionnés ci-dessus ont évalué le pourcentage de spéciation pour la partie inorganique de ces complexes (tableau 4).

Tableau 4

Pourcentage de spéciation au pH naturel de l'eau de mer

Complexe	Cu	Pb	Cd	Zn
M ⁺⁺	0,7	4,5	1,8	16,1
MOH ⁺	3,7	10,2	-	2,3
MHCO ₃ ⁺	-	1,4	-	0,3
MCO ₃	21,6	0,4	0,2	3,3
MSO ₄	-	0,5	0,2	1,9
MF ⁺	-	-	-	-
MCl ⁺	5,8	18,9	29,2	44,3
MCl ₂	1,6	42,3	37,5	15,4
MCl ₃	0,7	9,2	27,9	1,7
MCl ₄ ⁻	0,5	3,6	-	2,3
MOHCl	65,2	8,8	2,9	12,5
MBr ⁺	-	0,15	0,2	-

A propos de la figure 3, il faut remarquer que le comportement diffère pour les quatre cations : entre les limites d'erreurs, la concentration de cadmium donnée par cette méthode est plus ou moins indépendante du pH entre 2 et 8, un résultat qui n'est pas tellement surprenant puisque les chlorocomplexes sont les constituants majeurs (dans certains échantillons, néanmoins une baisse avec le pH est observée).

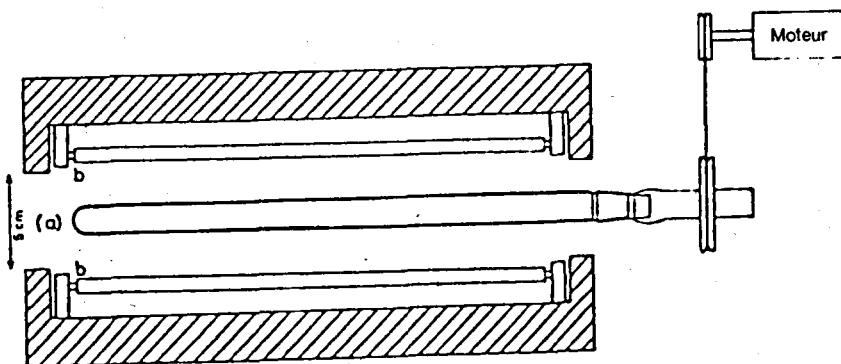
Pour le plomb et le cuivre, on observe une décroissance progressive de la quantité mesurée avec une hausse du pH ; celle-ci est peut-être plus ou moins reliée au pourcentage d'hydroxychlorocomplexes.

La courbe pour le zinc semble, à première vue, plus surprenante. Il faut cependant considérer que la chute avec l'augmentation de l'acidité est très probablement due à une interférence progressive avec la réduction du proton à - 1,25 volt .

A côté des effets mentionnés, il est raisonnable de penser que cet accroissement de la teneur en métaux lourds observée pour le cuivre, le plomb et le zinc par acidification de l'eau de mer est dû en ordre principal à la dissociation des complexes organiques.

Dans le but de donner une idée, l'évaluation restant au niveau brut de première approximation, de l'importance relative des complexes labiles par rapport aux espèces solubles qui sont réductibles au pH de l'eau de mer, nous avons décidé de réaliser, pour chaque échantillon soumis à l'analyse, une évaluation des quatre cations respectivement à $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 8$.

6.- Effet de l'irradiation aux ultra-violets



- (a) Tube de quartz contenant l'échantillon d'eau de mer à $\text{pH} = 1$
- (b) Lampes germicides TUV

fig. 4.

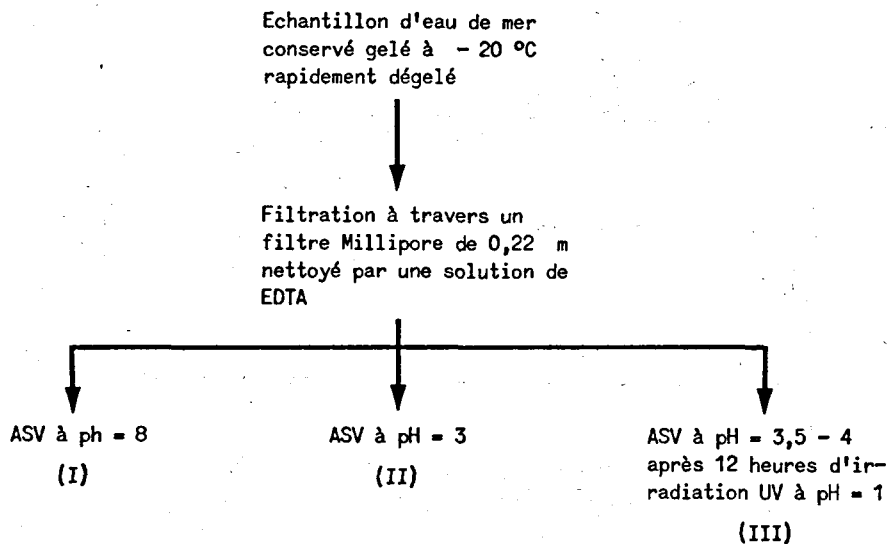
Système d'irradiation UV

Armstrong a montré que l'irradiation de l'eau de mer par de la lumière ultraviolette donne lieu à la décomposition du matériel organique [Johnston (1964), Pocklington (1971)] avec libération d'ions métalliques complexés [Armstrong *et al.* (1968)]. Nous avons dès lors décidé d'analyser encore en complément les échantillons après irradiation de 12 heures sous un tube germicide TUV de 30 watts ; les 30 ml d'échantillon sont contenus dans un tube de quartz de 15 mm de diamètre tournant lentement (figure 4); pH de l'échantillon = 1 .

Comme nous le verrons plus tard, la teneur en métaux lourds observée par voltamétrie par dissolution anodique (ASV) en milieu acide augmente systématiquement après irradiation UV *.

7.- Schéma d'analyse

Les considérations ci-dessus nous mènent au schéma d'analyse suivant :



* Certains auteurs proposent la destruction préalable à l'acide persulfurique des ligands organiques qui masquent une fraction plus ou moins importante du contenu en métaux lourds Noakes et Wood (1961); Slowey, Jeffery et Wood (1967) .

Les trois résultats I, II et III exprimés en $\mu\text{g}/\ell$ nous permettent de faire une estimation grossière de la spéciation des métaux dans l'eau de mer filtrée [Rozhanskaya (1970), William (1969), Baka et Ryther (1969)]; la fraction correspondante au résultat (I) sera appelée arbitrairement "espèce ionique"; la différence entre les concentrations de (II) et (I) représente la fraction correspondante aux métaux liés sous forme de complexes faibles au pH de l'eau de mer : nous indiquons cela par "cations faiblement complexés" et finalement la fraction donnée par la différence (III) - (II) est appelée "cations fortement complexés". La figure donnée par (III) représente évidemment la concentration maximum de métaux dissous que nous pouvons détecter par notre méthode d'analyse.

8.- Références

- ARIEL, M. and EISNER, U. (1963). *J. Electroanal. Chem.*, 5, 362-374.
- ARIEL, M., EISNER, U. and GOTTESFELDS, S. (1964). *J. Electroanal. Chem.*, 7, 307-314.
- ARMSTRONG, F.A.J., WILLIAM, P.M. and STRIEKLAND, J.B.H. (1966). *Nature*, 211, 481-483.
- BARIC, A. and BRANICA, M. (1967). *Limnol. Oceanog.*, 1, 4-8.
- BURREL, D.C. (1972). *Proc. third Intern. Atom. Spectr. Cong.*, Paris, 409-428.
- DUURSNA, E.K. and SEVEN HUYSEN, W. (1966). *Netherlands of Sea Res.*, 31, 95-106.
- DYRSSEN, D., PATTERSON, C., UI, J., WEICHART, G.F. (1972). *A guide to Marine Pollution*, compiled by E.D. Goldberg, Chapter 3, *Inorganic Chemicals*, 41-48, Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- DYRSSEN, D. and WEDBORG, M. (1974). *Equilibrium Calculations of the Speciation of Elements in Sea Water*, in *The Sea*, vol. 5, 181-195, edited by E.D. Goldberg, A. Wiley Interscience, New York.
- FLORENCE, J. (1972). *J. Electroanal. Chem.*, 35, 237-245.

- JOHNSTON, R. (1964). *J. Mar. Biol. Ass. U.K.*, 44, 87-109.
- LAITINEN, H.A. (1974). *Analyst*, 99, 1011-1018.
- LE MEUR, J.F. et COURTOT-COUCPEZ, J. (1973). *Bull. Soc. Chim. France*, 929-935.
- MACCHI, G. (1965). *J. Electroanal. Chem.*, 9, 299-304.
- MANCY, K.H. (Editor), (1971). *Instrumental Analysis for Water Pollution Control*, Ann. Arbor, Science Publishers, Mich.
- NAUMANN, R., SCHMIDT, W. (1971). *Z. Anal. Chem.*, 257, 337-340.
- NIKELLY, J.G. and COOKE, W.D. (1957). *Anal. Chem.*, 29, 933-939.
- NOAKES, J.E. and WOOD, D.W. (1961). *Deep Sea Res.*, 8, 121-130.
- ODIER, M. and PICHON, V. (1963). *Anal. Chim. Acta*, 55, 209-220.
- POCKLINGTON, R. (1971). *Nature*, 230, 374-375.
- ROBERTSON, D.E. (1968a). *Anal. Chem.*, 40, 1067-1072.
- ROBERTSON, D.E. (1968b). *Anal. Chim. Acta*, 42, 533-536.
- SINKO, I. and DOLEZAL, J. (1970). *J. Electroanal. Chem.*, 25, 299-306.
- SLOWEY, J.F., JEFFERY, L.M., WOOD, D.W. (1967). *Nature*, 214, 377-378.
- TOLG, G. (1972). *Talanta*, 19, 1489-1521.
- WHITNACK, G.C. (1961). *J. Electroanal. Chem.*, 2, 110-115.
- WHITNACK, G.C. (1964). *Polarography 1964, Proceeding of the third international conference Southampton*, vol. 1, edited by G.J. Hills.
- WHITNACK, G.C. and SASSELLI, R. (1969). *Anal. Chim. Acta*, 47, 267-274.