

PROGRAMME NATIONAL SUR L'ENVIRONNEMENT PHYSIQUE ET BIOLOGIQUE

Pollution des Eaux

Projet Mer du Nord

TECHNICAL REPORT

1973/CHIM.-SYNTHESE 02.

Dosage du Cd, du Cu, du Pb et du Zn dans l'eau de mer

par spectrophotométrie d'absorption atomique

par

K.H. BUI, C.BRIHAYE, R.MACHIROUX*

* Institut de Chimie
au Sart Tilman
B-4000 LIEGE (Belgique)

Dosage du Cd, du Cu, du Pb et du Zn dans l'eau de mer
par spectrophotométrie d'absorption atomique

par H.BUI KIM, C.BRIHAYE, R.MACHIROUX

I. INTRODUCTION

Le travail qui va être décrit est constitué de deux parties essentielles :

- a) La mise au point du dosage du Cd, Cu, Pb et Zn par absorption atomique;
- b) L'examen comparatif du dosage de ces éléments par redissolution anodique et par absorption atomique.

Pour ce qui touche à l'absorption atomique, comme nous avons utilisé un atomiseur à tube de graphite sans correcteur à lampe au deutérium, nous nous sommes tournés vers la technique d'extraction par solvant organique afin de supprimer l'influence perturbatrice du NaCl. Nous avons également tenté d'éliminer les absorptions non spécifiques en retenant le NaCl sur un échangeur d'ions inorganique (Hydrated Antimony Pentoxide) mais la piètre qualité des résultats obtenus ne nous a pas encouragés à persévéérer dans cette voie.

II. PREMIERE PARTIE

MISE AU POINT DE LA TECHNIQUE D'ANALYSE

1. Appareils - Réactifs

A. Appareillage

Nous avons utilisé un spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin-Elmer modèle 303 équipé d'un atomiseur à tube de graphite HGA.72. Cet appareil diffère de la version antérieure HGA.70 sur les points suivants :

- a) Le courant d'alimentation de l'atomiseur est stabilisé par voie électronique;
- b) Les 7 programmes préfixés sont supprimés. Le programme d'atomisation comporte 4 phases isothermes dont les paramètres température et durée peuvent être choisis en fonction des nécessités expérimentales;
- c) Entre les deuxième et troisième phases, la température peut être programmée depuis la température de la deuxième phase jusqu'à une limite choisie par l'expérimentateur et, ce, avec 9 vitesses différentes;
- d) L'appareil possède un dispositif automatique (Gas. Stop) qui, si on le désire, interrompt le balayage d'argon du four pendant la troisième phase (atomisation). Ceci permet, toutes autres conditions égales, d'obtenir un signal d'absorption plus important (allongement du temps de séjour dans le four).

D'autre part, nous avons utilisé les lampes Perkin Intensitron dans les conditions suivantes :

	λ (nm)	I (mA)	Fente	Gain
Cd	228,8	10 mA	4	5.5
Cu	324,7	20 mA	4	4
Pb	283,3	10 mA	4	5
Zn	213,7	20 mA	4	5.7

Les solutions analysées ont été injectées dans le tube de graphite au moyen de micropipettes à volume ajustable Pipetman Gilson P20 (0 - 20 μ l) et P200 (0 - 200 μ l). Préalablement à tout usage, les pointes en polypropylène ont été traitées pendant plusieurs heures par HCl concentré.

B. Réactifs

Les métaux utilisés pour la préparation des solutions étalons, les acides et les solvants organiques sont, au minimum de la qualité P.A. ou, autant que possible, Suprapur Merck.

L'eau déminéralisée du laboratoire a été bidistillée dans un appareil en quartz et recueillie dans des récipients également en quartz.

Comme réactif complexant, nous avons choisi le sel ammonique de l'acide pyrrolidinodithiocarboxylique (A.P.D.C.). Ce dérivé forme des complexes extractibles par les solvants organiques avec un très grand nombre de métaux lourds, dans un domaine de pH très étendu.

Comme on le verra par la suite, la méthylisobutylcétone (M.I.B.C.) a été retenue comme solvant malgré l'importance des signaux d'absorption mesurés aux quatre longueurs d'onde de travail. Nous lui avons fait subir le cycle de purification suivant :

- a) Ebullition à reflux pendant 4 heures sur $MgSO_4$, chauffé au four à $350^\circ C$ pendant 12 à 15 heures;
- b) Distillation en présence du $MgSO_4$ (fraction $114-116^\circ C$);
- c) Traitement par du Mg métallique dans le flacon collecteur;
- d) Juste avant l'emploi, traitement par agitation en présence de tournoires de Mg dans un récipient en quartz (durée ± 2 heures).

Les résultats du tableau I, obtenus sur 50 μl de M.I.B.C. avant et après traitement montrent l'efficacité de la purification.

TABLEAU I

<u>A %</u>	<u>Avant</u>	<u>Après</u>
Cd	∞	3
Cu	3	0
Pb	27	2
Zn	48	3.5

2. Recherche des conditions d'analyse

A. Détermination des températures d'atomisation

Nous avons relevé pour chacun des quatre métaux étudiés la variation du signal d'atomisation (en % d'absorption) en fonction de la température, entre 800 et 2 600°C, en solution aqueuse (sol. à 0.1 ppm, 0.01 M en HCl) et en phase organique.

Le cuivre en milieu aqueux et organique, le zinc en milieu aqueux et le cadmium en milieu organique se comportent de manière normale. La courbe d'atomisation présente une partie croissante suivie d'un plateau, allure qui traduit l'accroissement progressif puis la constance de la population en atomes libres au fur et à mesure de l'élévation de la température d'atomisation.

Dans les autres cas, les courbes d'atomisation présentent un maximum après lequel le signal décroît en fonction de la température pour, finalement, se stabiliser à une valeur nettement inférieure (tableau II).

TABLEAU II

Position des maxima		
:	:	:
:	Cd	1 200° (H ₂ O)
:	Cu	-
:	Pb	1 700° (H ₂ O) 1 600° (MIBC)
:	Zn	1 400° (MIBC)
:	:	:

B. Réactifs

Les métaux utilisés pour la préparation des solutions étalons, les acides et les solvants organiques sont, au minimum de la qualité P.A. ou, autant que possible, Suprapur Merck.

L'eau déminéralisée du laboratoire a été bidistillée dans un appareil en quartz et recueillie dans des récipients également en quartz.

Comme réactif complexant, nous avons choisi le sel ammonique de l'acide pyrrolidinodithiocarboxylique (A.P.D.C.). Ce dérivé forme des complexes extractibles par les solvants organiques avec un très grand nombre de métaux lourds, dans un domaine de pH très étendu.

Comme on le verra par la suite, la méthylisobutylcétone (M.I.B.C.) a été retenue comme solvant malgré l'importance des signaux d'absorption mesurés aux quatre longueurs d'onde de travail. Nous lui avons fait subir le cycle de purification suivant :

- a) Ebullition à reflux pendant 4 heures sur $MgSO_4$, chauffé au four à $350^\circ C$ pendant 12 à 15 heures;
- b) Distillation en présence du $MgSO_4$ (fraction $114-116^\circ C$);
- c) Traitement par du Mg métallique dans le flacon collecteur;
- d) Juste avant l'emploi, traitement par agitation en présence de tournoires de Mg dans un récipient en quartz (durée ± 2 heures).

Les résultats du tableau I, obtenus sur 50 μl de M.I.B.C. avant et après traitement montrent l'efficacité de la purification.

TABLEAU I

A %		Avant	Après
:	:	:	:
:	:	:	:
:	Cd	∞	3
:	Cu	3	0
:	Pb	27	2
:	Zn	48	3.5
:	:	:	:

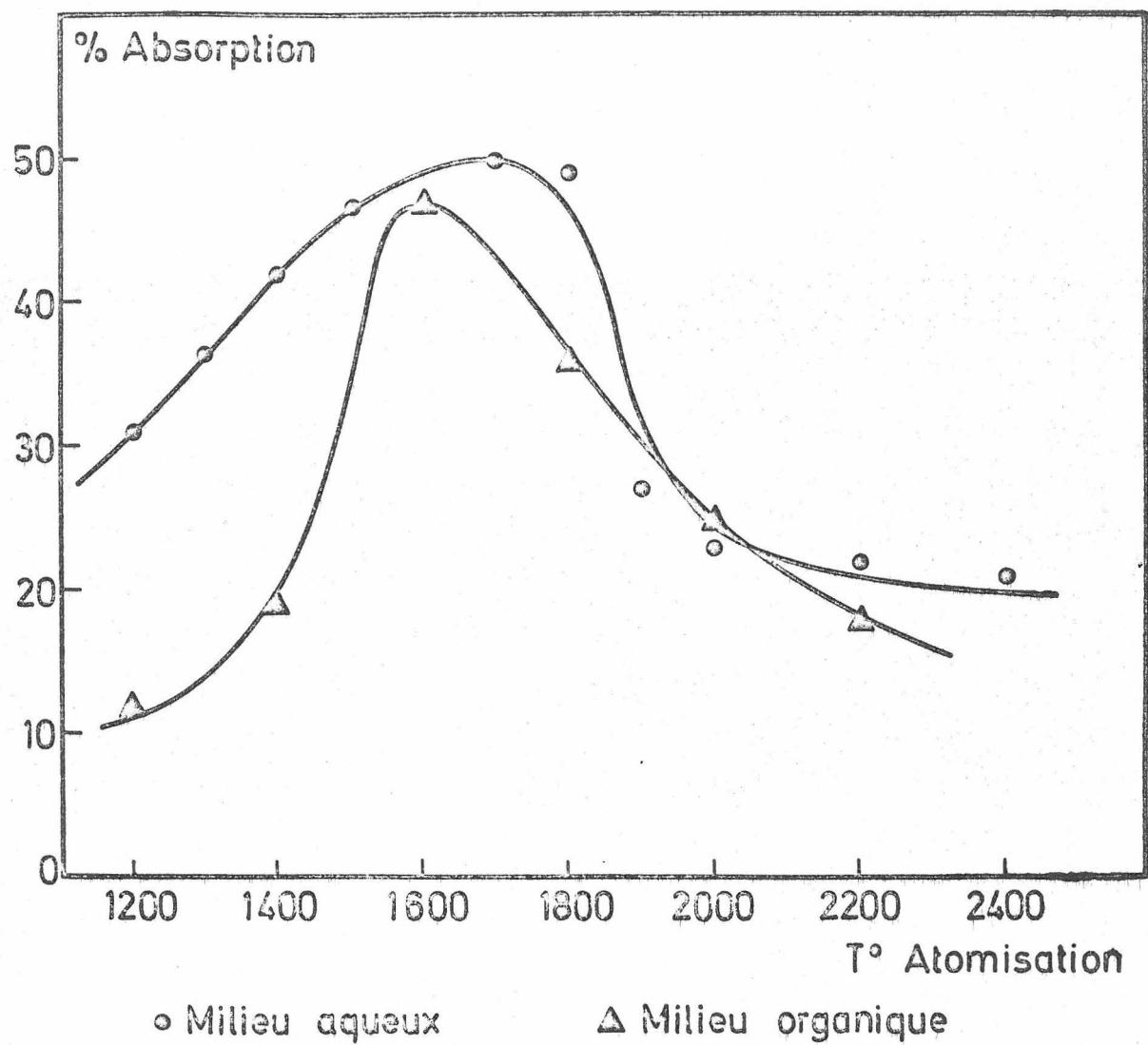


FIGURE 1
Courbes d'atomisation du Plomb

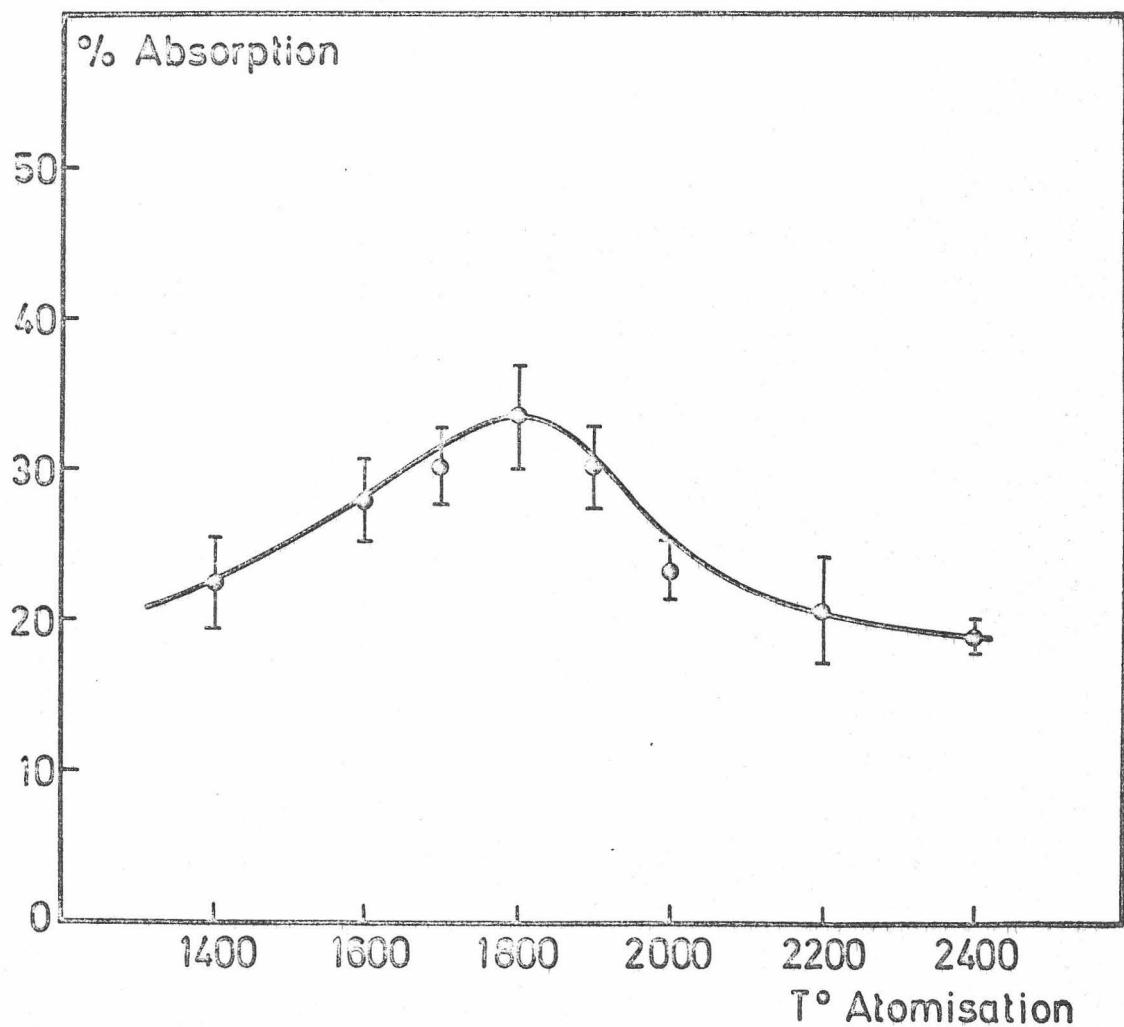


FIGURE 2

Courbe d'atomisation du Plomb en phase aqueuse
en présence de V comme tampon d'ionisation

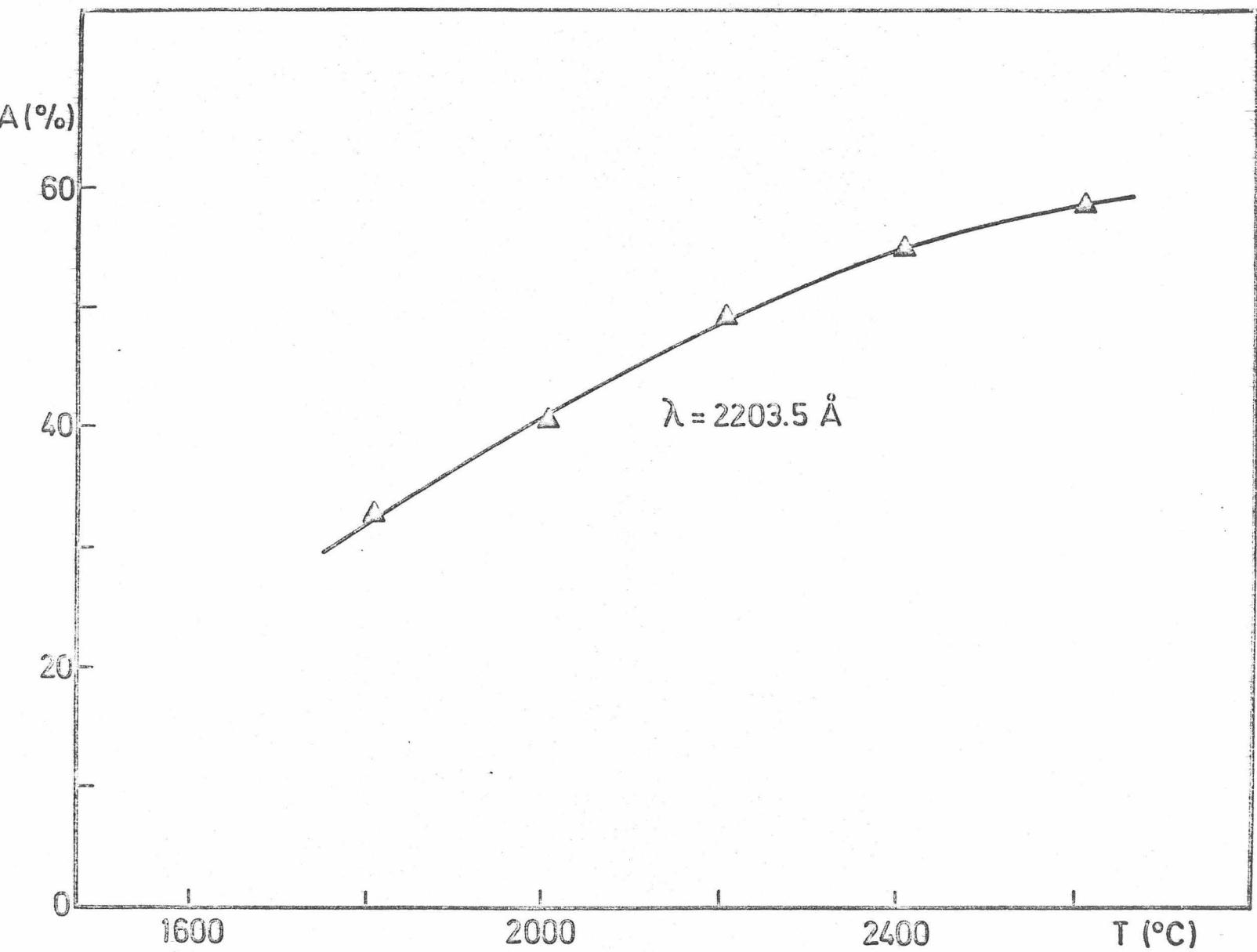


FIGURE 3
Courbe d'absorption du Pb,
en fonction de la température, à $\lambda = 220,35 \text{ nm}$

La différence entre les températures d'atomisation en solution aqueuse et en solution organique doit être reliée, selon toute vraisemblance, à la nature différente des composés formés lors des traitements thermiques préalables à l'atomisation.

B. Choix du solvant organique

Lors de l'atomisation dans la flamme, les caractéristiques de cette dernière imposent le choix du solvant, le plus souvent la méthyl-isobutylcétone est utilisée comme milieu d'extraction.

L'atomiseur à tube de graphite permet l'usage d'une gamme plus large de solvants organiques. Dans la recherche du milieu le plus adéquat, 2 critères principaux ont guidé notre sélection :

- a) Pureté du solvant ("blanc");
- b) Solubilité des complexes métal-APDC (rendement d'extraction).

Pour les 4 métaux, nous avons extrait une eau de mer synthétique par des volumes égaux des différents solvants retenus, après addition de 2 ml de solution aqueuse d'APDC à 1 %, à pH = 7.6 - 7.8. Les extraits organiques ont été analysés par absorption atomique. Parmi les solvants du tableau IV, nous avions retenu le cyclohexane qui semblait bien constituer un compromis favorable, pour les 4 métaux. Nous avions rejeté la MIBC à cause de l'importance des corrections de blanc. Alors que dans le cas de la flamme, le signal dû au solvant seul peut être assez facilement compensé, dans le cas de l'atomiseur à tube de graphite, cette correction doit être mesurée et soustraite de l'extinction globale avec toutes les conséquences désagréables que cela implique (manque de reproductibilité, relèvement de la limite de détection ...)

Cependant, le cyclohexane s'étant révélé un assez mauvais solvant des complexes avec APDC nous avons préféré rechercher une technique de purification nous permettant d'utiliser la MIBC dans laquelle les complexes sont beaucoup plus solubles.

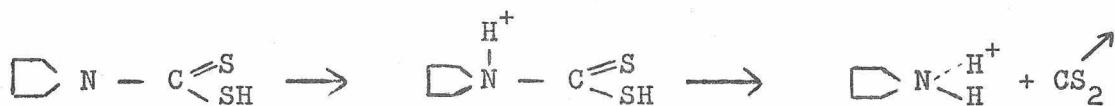
La technique de purification a été décrite antérieurement (II, 1, B).

TABLEAU IV

				Signal d'absorption (%)							
		Cadmium	Cuivre	Plomb	Zinc						
		blanc	signal	blanc	signal	blanc	signal	blanc	signal		
<chem>CH3-C(=O)OC2H5</chem>	8	-	3	17.5	9	16	29	39			
<chem>C6H6</chem>	7	13	8	6	4	3	11.5	0			
<chem>C6H12</chem>	2.5	18.5	0	15	0	15.5	18	55			
<chem>C6H14</chem>	8	9	0	11	9	9.5	27	29			
<chem>CCl4</chem>	7.5	19	4	3.5	10	10	10	12			
<chem>CHCl3</chem>	7	20	4	3.5	10	10	63	23			
<chem>CHCl = CCl2</chem>	00	-	6	0	15	9	00	-			
<chem>C6H12O(MIBC)</chem>	00	-	3	38.6	27	55	12	75			

C. Influence du pH sur l'extraction

Les données recueillies dans la littérature montrent que le rendement de l'extraction des complexes des métaux lourds avec l'APDC par la MIBC est constant depuis $\text{pH} = 2$ jusqu'à $\text{pH} = 8$, cette limite variant quelque peu avec la constante d'acidité de l'ion. En deçà de $\text{pH} = 2$, l'instabilité de l'acide pyrrolidinodithiocarboxylique est responsable de la diminution du rendement d'extraction. La figure 4 montre les courbes de vitesse de dégradation de l'acide pyrrolidinothiocarboxylique à différents pH, suivant la réaction :



Nous nous sommes également livrés à une comparaison de l'influence du pH sur le rendement d'extraction par la MIBC et le C_6H_{12} . Dans ce dernier cas, le rendement n'est grossièrement constant en fonction du pH que pour le Cd. Dans les 3 autres cas, les courbes présentent un large maximum au voisinage de pH 5 - 6.

Les figures 5 et 6 montrent les courbes d'extraction du Cu^{++} par les deux solvants.

Ajoutons encore que, quel que soit l'ion étudié, le rendement de l'extraction par la MIBC dépassait les 95 % en une seule extraction de 3 minutes, tandis que cette valeur n'était atteinte qu'après 4 extractions par le cyclohexane.

Initialement, et dans le but constant de minimiser la correction de blanc, nous n'avons utilisé aucun tampon pour stabiliser le pH. Afin de supprimer les différences entre le pH avant et après l'extraction (figure 7) nous avons utilisé deux substances : soit le trishydroxy-méthylaminométhane acétate (Trizma-Acétate), soit le NaAc; tous deux en concentration 10^{-1} M. Dans ces conditions, les écarts de pH se limitent à 0,2 - 0,3 unité pH aux environs de pH = 4,5 au lieu de 3 unités comme le montre la courbe.

D. Conditions d'extraction et technique de dosage

Au terme de ces premières expériences, nous avons adopté les conditions d'extraction suivantes :

V échantillon	: 20 ml
APDC	: 2 ml de solution à 1 %
Tampon	: Trizma Acétate ou NaAc 1M : 2 ml
MIBC	: 5 ml (purification par Mg)
Agitation	: manuelle, 3 minutes
Séparation	: centrifugation, 3 minutes à 4500 RPM
Volume injecté	: de 2 à 100 μ l suivant les cas

Le complexant et le tampon ont été dissous ensemble et la solution (20 ml) ainsi préparée a été extraite 3 X par la MIBC (5 ml), afin d'en éliminer les métaux lourds.

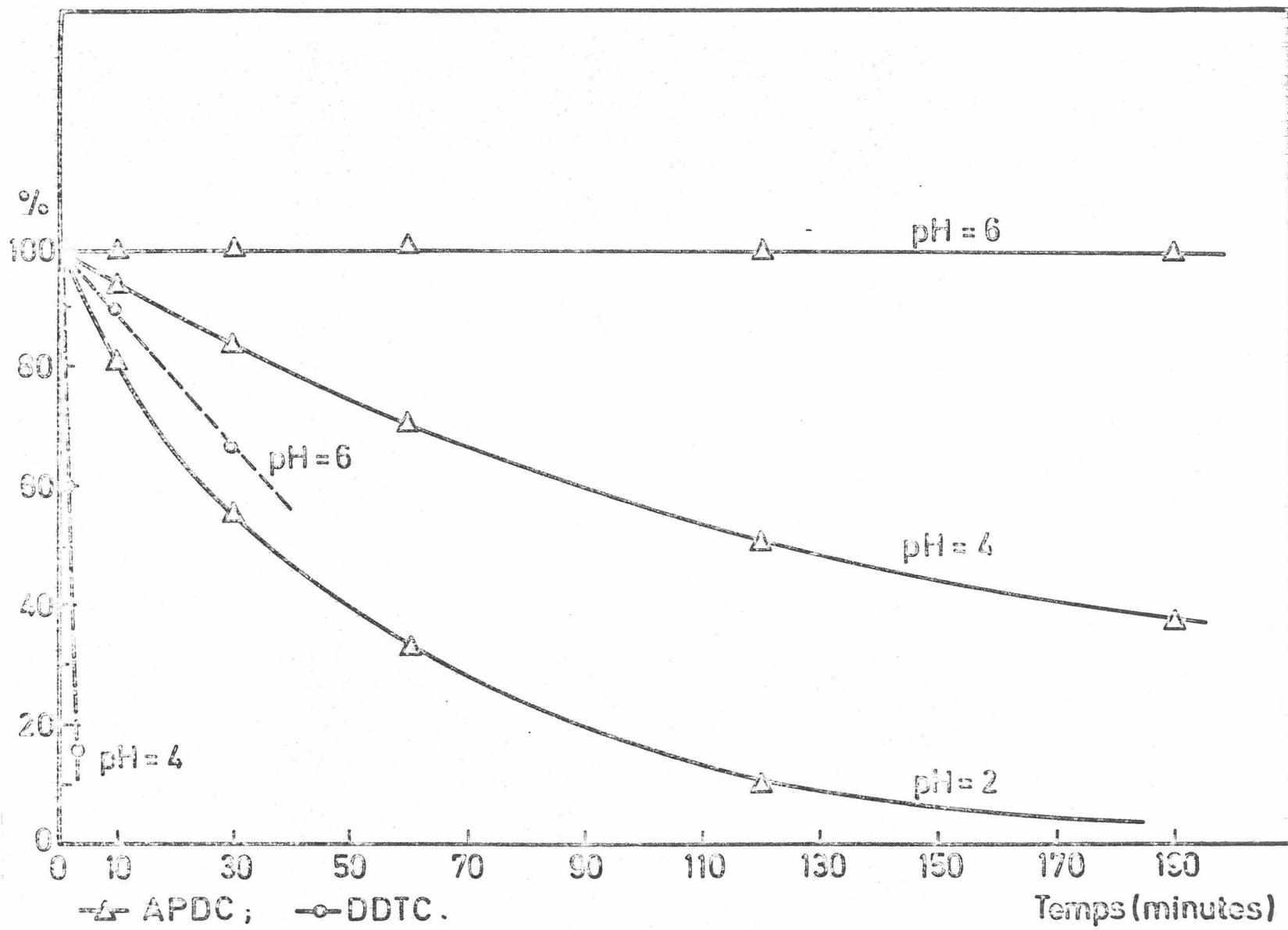


FIGURE 4
Courbes de dégradation de l'APDC et du DDTC à différents pH.

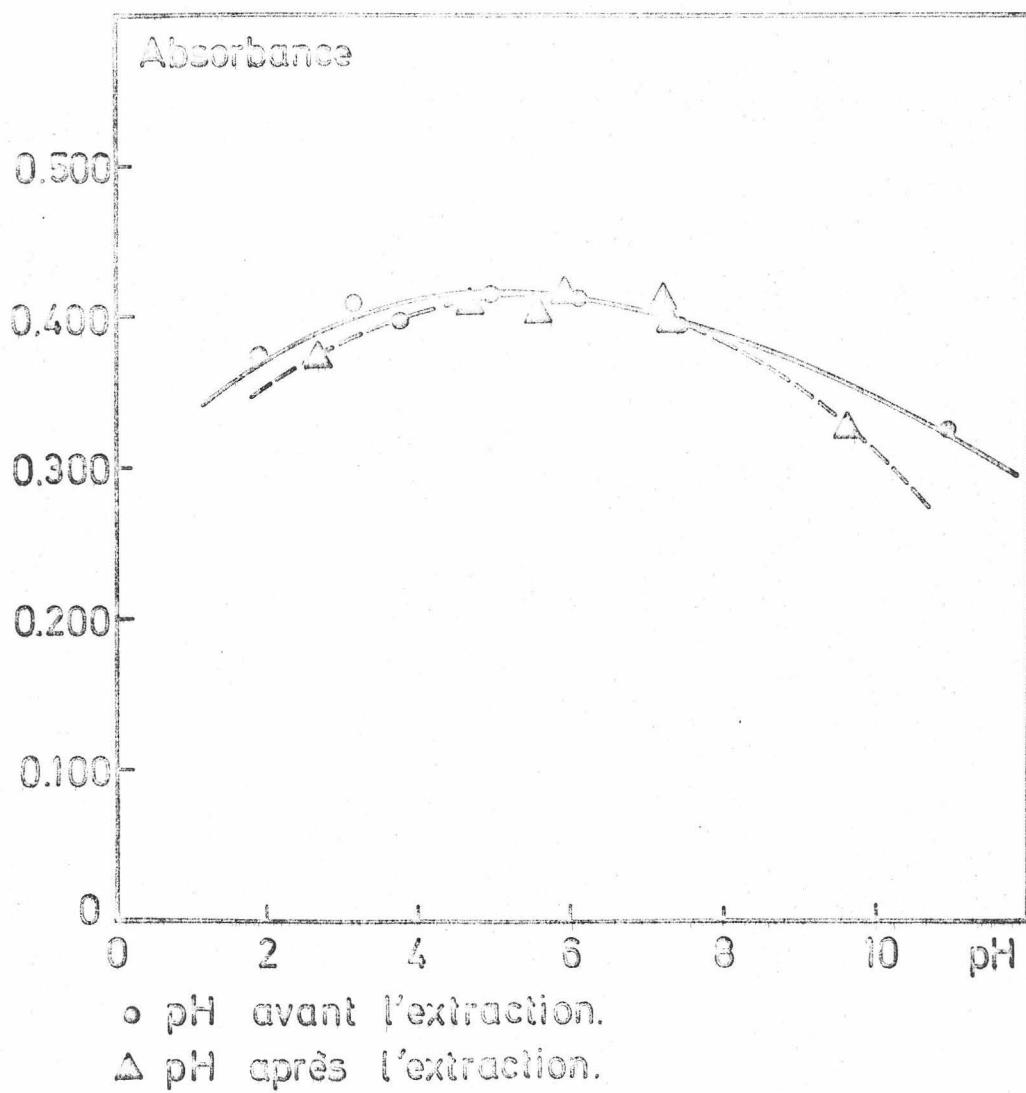


FIGURE 5

Courbe d'extraction du Cu^{++} par le cyclohexane.

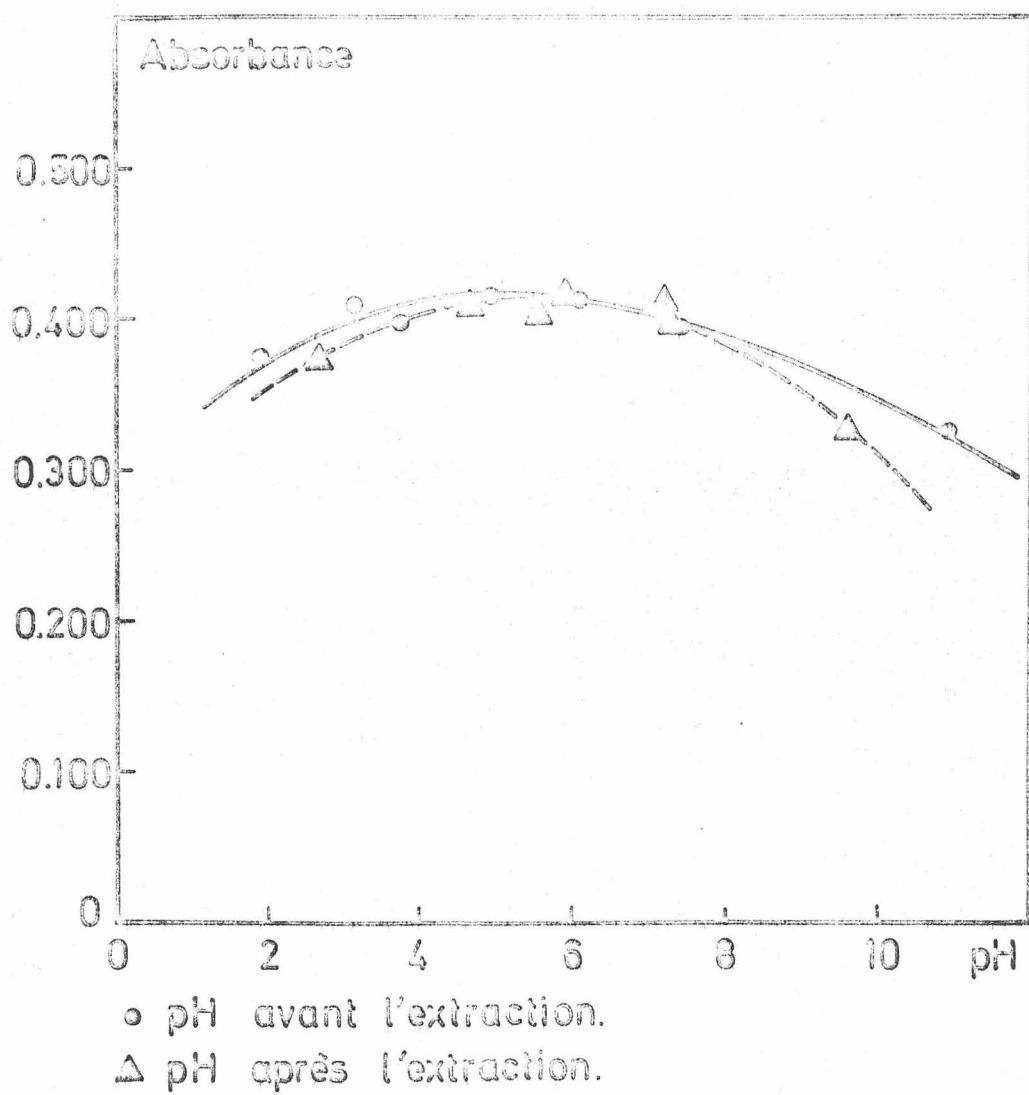


FIGURE 5
Courbe d'extraction du Cu^{++} par le cyclohexane.

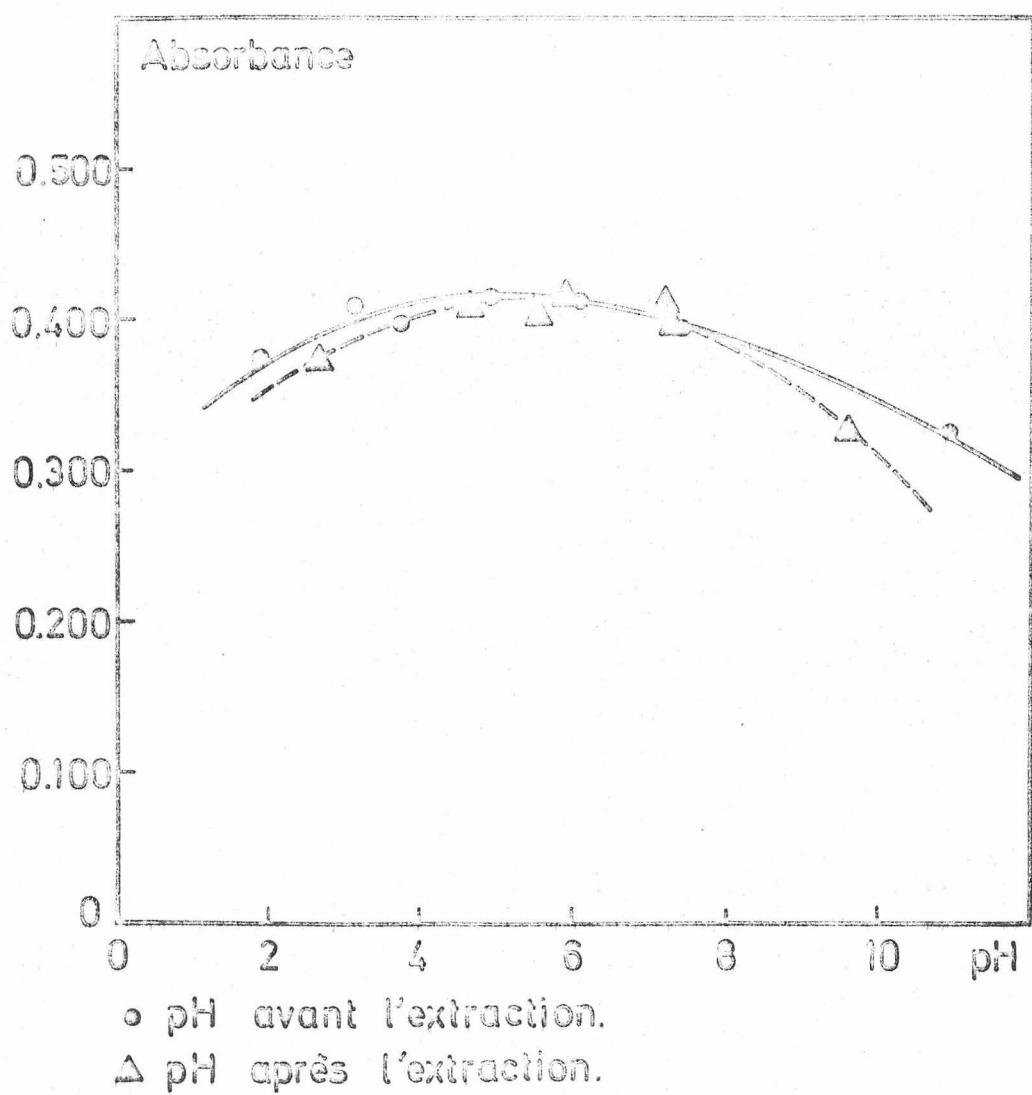
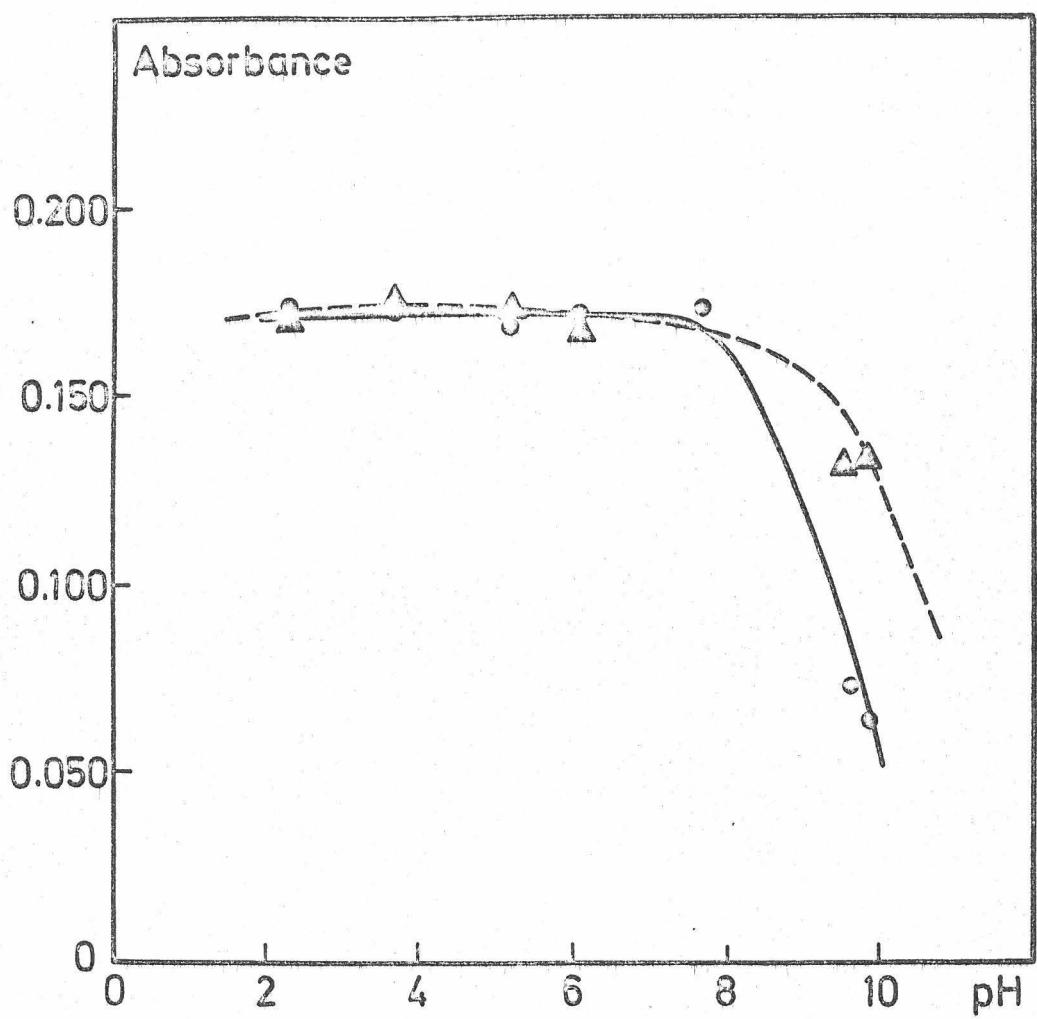


FIGURE 5
Courbe d'extraction du Cu^{++} par le cyclohexane.



● Juste après l'extraction.

△ Après 15 jours dans la chambre froide à 0°C.

FIGURE 6

Courbe d'extraction du Cu^{++} par la méthylisobutylcétone.

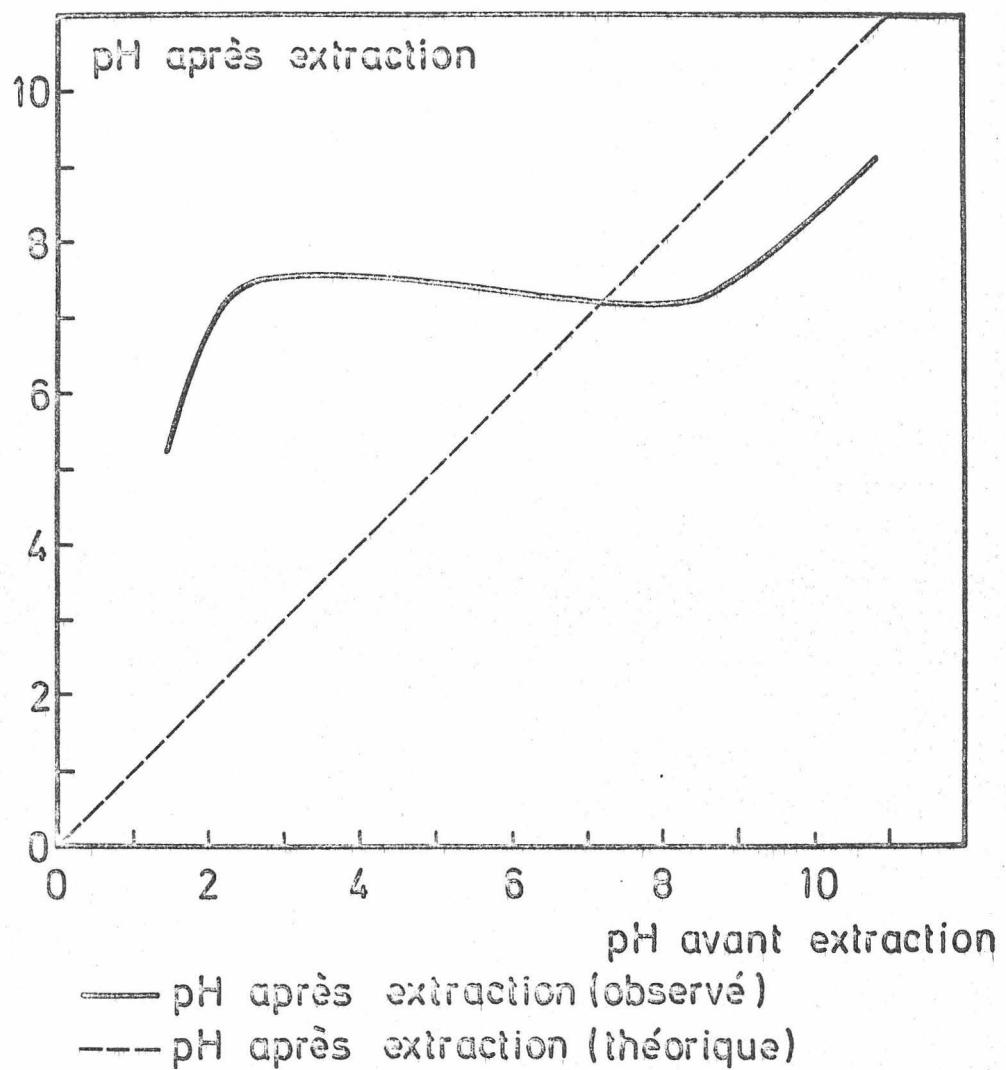


FIGURE 7

Variation du pH lors de l'extraction
en absence de tampon

D'autre part, pour les analyses quantitatives, nous avons adopté la technique des ajouts, celle-ci nous permettant de nous affranchir des variations des conditions expérimentales, en ordre principal du vieillissement du four de graphite.

E. Reproductibilité des mesures

La reproductibilité des mesures a été étudiée en procédant à l'extraction de 8 solutions identiques d'eau de mer synthétique dopée en Cd, Cu, Pb, Zn. Pour chaque solution, nous avons prélevé et injecté 8 échantillons de 50 μ l.

Dans le tableau V, nous avons rassemblé les extinctions moyennes, les écarts-types et les coefficients de variation des 8 séries de mesures, pour chaque élément. Les valeurs individuelles de σ et $\sigma\%$ donnent une idée des erreurs accidentelles introduites par l'injection et l'atomisation de l'échantillon, tandis que la dispersion des extinctions moyennes des différentes séries fournit une estimation de la reproductibilité de l'extraction. En calculant un écart-type sur la base de ces valeurs d'extinction, on arrive aux chiffres suivants :

<u>Cd</u>	<u>Cu</u>	<u>Pb</u>	<u>Zn</u>
1,6 %	2,8 %	3 %	2,5 % (1-4)
			3,5 % (5-8)

D'autre part, en calculant pour les quatre éléments l'erreur relative

moyenne = $\frac{100(\bar{E})_{m.t}}{\bar{E}}$, pour une probabilité de 95 %, on obtient les valeurs de :

<u>Cd</u>	<u>Cu</u>	<u>Pb</u>	<u>Zn</u>
2,9 %	1,5 %	5,2 %	2,9 %

TABLEAU V

n°	Cd			Cu			Pb			Zn		
	\bar{E}	σ_E	$\sigma\%$									
série:												
1	-	-	-	0.3760	0.0026	0.69	0.262	0.0090	3.45	0.219	0.0065	2.95
2	-	-	-	0.403	0.0081	2.0	0.275	0.010	3.65	0.202	0.0066	3.25
3	0.447	0.016	3.55	0.361	0.0085	2.35	0.245	0.012	4.90	0.201	0.010	5.00
4	0.453	0.011	2.43	0.380	0.0044	1.14	0.244	0.013	5.20	0.198	0.011	5.5
5	0.409	0.015	3.66	0.393	0.0054	1.38	0.251	0.012	5.80	0.384*	0.011	2.85
6	0.443	0.0083	1.88	0.417	0.0031	0.75	0.270	0.015	5.60	0.335*	0.0061	1.82
7	0.447	0.0078	1.76	0.423	0.0054	1.28	0.303	0.017	5.60	0.346*	0.0050	1.46
8	0.436	0.011	2.55	0.452	0.0037	0.82	0.290	0.015	5.20	0.349*	0.0050	1.42

* mesures effectuées au moyen d'un tube neuf.

Si d'une part les cas du Cd, Cu et Zn se présentent sous un jour assez favorable, les mesures effectuées sur le Pb sont entachées d'une dispersion plus accentuée et lors de l'extraction et lors de l'atomisation. Dans ce dernier cas, nous avons de bonnes raisons de croire que la dispersion est imputable à la forme particulière de la courbe d'atomisation. Nous pensons également que la dispersion provient également, en partie, de petites contaminations du matériel par le Pb⁺⁺ qui s'adsorbe avec grande facilité sur la verrerie.

En contrôlant sévèrement les conditions de travail tout au long de l'analyse, nous sommes parvenus à réduire la dispersion, sur les mesures du Pb à $\pm 2,5\%$, calculés sur les extinctions.

III. DEUXIEME PARTIE

ANALYSE COMPARATIVE DE L'EAU DE MER PAR REDISSOLUTION ANODIQUE ET ABSORPTION ATOMIQUE

Quelques échantillons de la croisière Avril-Mai 1973 ont été examinés simultanément par redissolution anodique (AS) et absorption atomique (AA). Les tableaux VI (Cd et Zn) et VII (Cu et Pb) résument les résultats obtenus par les deux techniques.

TABLEAU VI

Echant.	Cd(μgrs/l)	Zn(μgrs/l)		
n°	AS	AA	AS	AA
:	:	:	:	:
427	0.91	0.86	6.22	5.92
428	0.452	0.43	1.22	1.12
429	2.40	2.12	41.2	29.5
430	0.278	0.20	3.49	3.28
432	0.334	0.14	1.86	-
433	0.144	0.162	2.22	-
:	:	:	:	:

TABLEAU VII

Série	Echant.	Cu(μgrs/l)			Pb(μgrs/l)		
		n°	AS	AA(I)	AA(II)	AS	AA(I)
							AA(II)
I	427	5.15	4.80	1.02		6.30	2.70
	428	4.22	3.96	0.86		1.45	1.48
	429	1.55	1.32	0.95		4.3	4.95
	430	4.72	4.50	1.65		1.53	1.71
	432	3.82	1.09	0.37		1.20	1.41
	433	4.13	1.54	0.58		2.62	0.319
							1.35
	431	8.23	-	1.20		2.14	-
II	435	7.0	-	2.5		5.0	-
	436*	8.0	-	3.0		6.0	-
	439	6.0	-	1.40		10.0	-
							5.5

Sur la base des quelques mesures effectuées jusqu'à présent, on peut observer un accord satisfaisant entre la redissolution anodique et l'absorption atomique dans les cas du Cd, du Zn, du Pb et du Cu en absence de tampon (tableau VII, série I, AA(I)). Lorsqu'on fixe le pH au voisinage de 4,5 ($4.2 < \text{pH} < 4.9$) par un tampon acétique (tableau VII, séries I et II, AA(II)), les teneurs en Cu obtenues par AA sont systématiquement inférieures (facteur variant de 2,5 à 10) aux valeurs trouvées par AS. La répétition de cet écart par défaut montre que ce comportement du Cu n'a rien d'un phénomène aléatoire et sporadique.

La présence du tampon ne peut pas être rendue responsable des divergences observées : nous avons comparé les résultats des deux techniques sur une eau de mer naturelle dopée en Cu et Pb. Un excellent accord a été enregistré, comme en témoignent les valeurs suivantes :

:		Cu(μ grs/l)		Pb(μ grs/l)		:				
:		-----	-----	-----	-----	:				
:		AS		AA(II)		AS		AA(II)		:
:										
:										
:		1		18.7		18.0		16.3		16.5
:										
:		2		7.12		6.25		11.35		11.0
:										

L'adsorption sur des particules solides ne nous paraît pas, jusqu'à présent, fournir une explication suffisante :

- a) Un traitement de l'échantillon en milieu très acide (436*) ne modifie en rien le sens du désaccord entre les résultats;
- b) Les phénomènes d'adsorption devraient affecter les teneurs en Pb de manière plus importante que celles du Cu.

Dans un autre ordre d'idées, nous avons observé une discordance analogue dans un dosage de Cd pratiqué sur des tissus animaux minéralisés par voie humide :

AS : 36 ppb

AA : 88 ppb (injection directe de la solution aqueuse)

Les phénomènes observés lors du dosage électrochimique révèlent l'existence en solution de matière organique non attaquée. Le sens du désaccord relevé plaide en faveur d'une rétention importante du Cd par la matière organique. On pourrait y voir un comportement plus ou moins semblable à celui du Cu dans l'eau de mer.

IV. CONCLUSIONS

La méthode de dosage du Cu, Cd, Pb et Zn que nous avons mise au point nous a donné pleine satisfaction sur le plan de la méthode en soi, quoique certains points tels la limite de détection doivent encore être précisés.

Sur le plan de l'intercalibration avec la méthode électrochimique, nous observons un accord satisfaisant dans le cas du Cd, Pb et Zn et du Cu en absence de tampon. En présence d'un tampon, apparaît systématiquement un écart par défaut pour lequel nous ne sommes pas encore en mesure de proposer une interprétation.

V. REMERCIEMENTS

Que Monsieur le Professeur G. DUYCKAERTS veuille bien trouver ici l'assurance de notre sincère gratitude pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu témoigner à ce travail.

Nous tenons aussi à remercier très vivement le C.I.P.S. pour le soutien matériel dont il a bien voulu nous faire bénéficier.