

PROGRAMME NATIONAL SUR L'ENVIRONNEMENT PHYSIQUE ET BIOLOGIQUE

Pollution des Eaux

Projet Mer du Nord

TECHNICAL REPORT
1973-/CHIM.-SYNTHESE 03

DOSAGE DU ZINC, CADMIUM, PLUMB ET CUIVRE
DANS LE PLANCTON PAR REDISSOLUTION ANODIQUE
SUR GOUTTE DE MERCURE APRES MINERALISATION
A BASSE TEMPERATURE

par

Gérard GILLAIN *

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

Dosage du Zn, Cd, Pb et Cu dans le plancton par redissolution anodique après minéralisation à basse température.

G. GILLAIN

I. INTRODUCTION

La détermination d'un élément minéral dans une matière organique comme le plancton comprend quatre étapes importantes :

L'échantillonnage :

Les prélèvements sont faits au moyen d'un filet dont les mailles ont 400 μm de diamètre.

La destruction de la matière organique :

Parmi les méthodes connues, nous avons choisi la calcination à basse température avec un appareil Tracerlab LTA 600 (500 W). Cette méthode a été comparée à d'autres plus classiques, telles la calcination au four à 500°C et la minéralisation par voie humide.

Les manipulations préparatoires au dosage :

Après calcination, le résidu est repris par l'acide chlorhydrique concentré Merck supra-pur. Cette façon de procéder donne un blanc pratiquement nul et, par conséquent, augmente la précision et la sensibilité de la méthode.

Le dosage :

La méthode polarographique par redissolution anodique s'applique directement sur la solution : en se plaçant dans des conditions favorables, on peut doser simultanément les quatre éléments en moins d'une heure.

II. APPAREILLAGE ET REACTIFS

L'appareillage utilisé est le suivant :

1. un appareil "Leybold-Heraüs GT2 pour la lyophilisation.
2. un broyeur à billes pour l'homogénéisation.
3. le LTA 600 pour la calcination. Le principe en est le suivant : on fait passer l'oxygène sous faible pression dans un champ oscillant très intense. Cet oxygène est suffisamment actif pour oxyder à basse température les matières organiques.
4. un polarographe enregistreur Metrohm E.261 pour l'analyse. une goutte de mercure comme électrode de travail et Ag/AgCl comme électrode de référence

Les réactifs utilisés sont l'eau et l'acide chlorhydrique :

1. L'acide chlorhydrique est supra-pur : les concentrations en métaux lourds qui nous intéressent sont de l'ordre de :

4,0 ppb pour le Zn
0,85 ppb pour le Cd
0,85 ppb pour le Pb
0,85 ppb pour le Cu

2. L'eau désionisée est purifiée une nouvelle fois dans un appareil en quartz par double distillation et ensuite passée sur une colonne "mixed bed" qui a été traitée au préalable. Sa pureté a été contrôlée par absorption atomique avec four à graphite; les concentrations suivantes en métaux lourds ont été trouvées :

Zn : 0,40 ppb
Cd : 0,05 ppb
Pb : 0,10 ppb
Cu : 0,10 ppb

III. MISE AU POINT DE LA METHODE D'ANALYSE

Nous avons commencé par examiner en détail ces différentes étapes, de manière à obtenir des résultats à la fois précis et exacts dans un temps minimum.

1. Prélèvement du plancton

Les prélèvements de plancton contiennent une quantité importante d'eau de mer. Si l'on effectue la lyophilisation sur cette masse, la matière sèche obtenue contient 80 à 90 % de matière minérale (sels dissous dans l'eau de mer). Dans ces conditions, l'analyse du résidu ne fournit qu'un résultat assez illusoire sur la teneur en métaux du plancton, puisque la majeure partie provient de l'eau d'imprégnation. Dès lors, nous préférerons filtrer l'ensemble sur un filet dont les mailles ont 50 μm de diamètre et laver le plancton avec de l'eau propre.

2. Lyophilisation

En choisissant la zone de pression en fonction de la sensibilité thermique du produit à dessécher, on favorise la transmission calorifique et le temps de dessiccation est réduit au minimum. Nous pouvons lyophiliser, compte tenu du volume de chaque échantillon, dix échantillons de plancton en 18 à 24 heures.

3. Homogénéisation

On homogénéise ensuite le résidu sec (voir ci-dessous) et on le conserve le plus possible à l'abri de l'humidité, dans de petits récipients en verre, avec fermeture "SNAP-CAP".

Malgré cela, nous constatons une reprise de poids de 15 à 20 % suivant l'échantillon (figure 1).

4. Calcination

Environ 300 mgrs de plancton sec sont introduits dans les nacelles en quartz du calcinateur. Les conditions de travail choisies correspondent aux recommandations du constructeur.

- puissance : maximum 300 W
- vide : 1 mm Hg
- pression d' O_2 : 0,5 kgs/cm²
- débit d' O_2 : 40 ml/minute

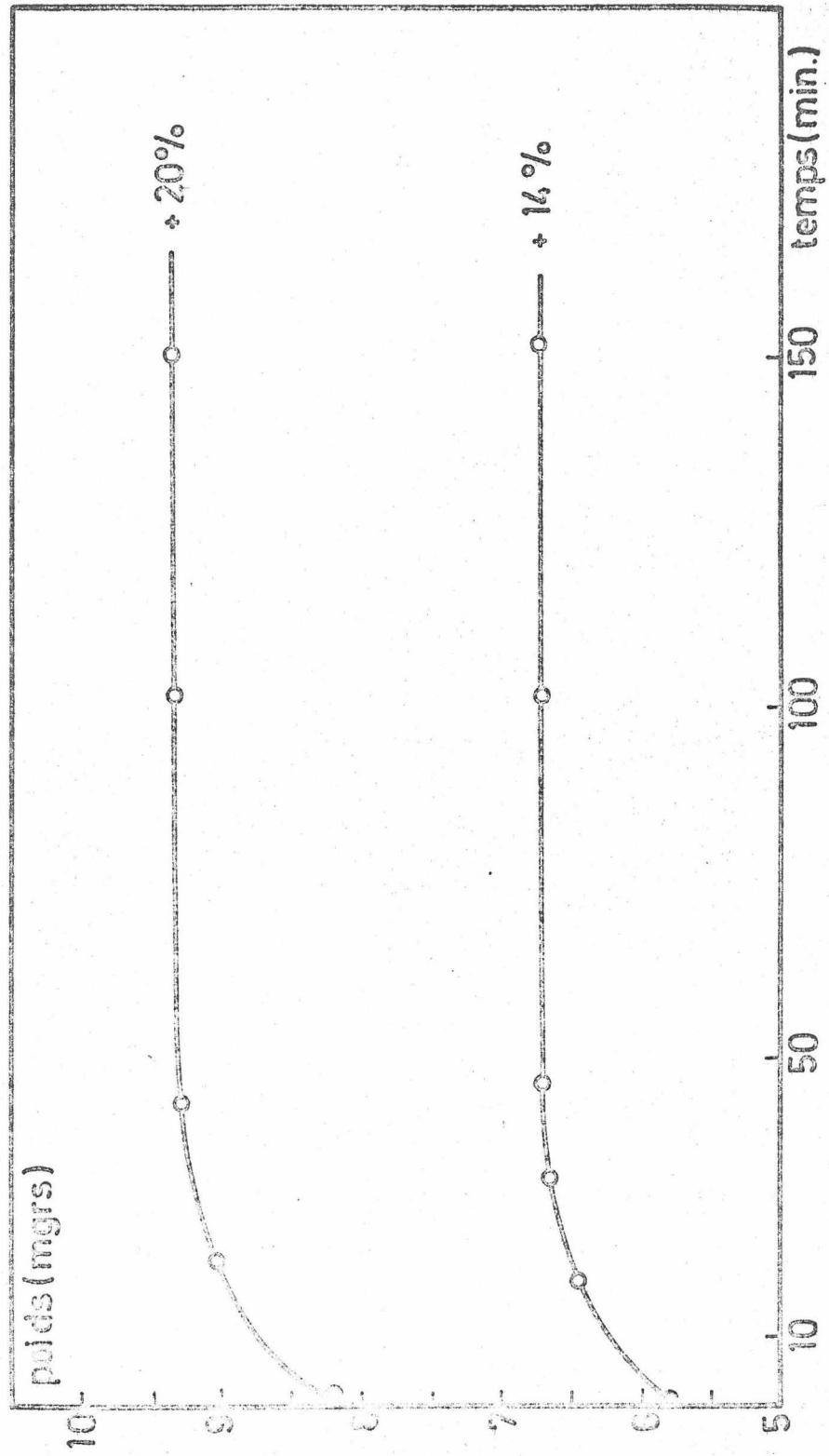


FIGURE 2

La durée de la calcination se situe entre 6 et 10 heures suivant l'échantillon. Cependant, l'appareil pouvant fonctionner la nuit, pour uniformiser la méthode à tous les échantillons, nous avons décidé de porter le temps de calcination à 12 ou 14 heures. Ainsi, il nous est possible de calciner 20 échantillons par jour avec des prises d'essai pouvant atteindre 500 mgrs. A notre avis, l'étape de minéralisation donne lieu aux plus fortes erreurs, surtout lors de la détermination des éléments traces. Il était donc intéressant de faire une étude très poussée de la méthode de destruction des matières organiques par le calcinateur LTA 600 qui venait de nous être livré dans le cadre du projet et de comparer les résultats de cette méthode avec ceux de la calcination au four et de la voie humide.

Nous envisagerons, pour l'instant du moins, uniquement l'étude des éléments qui font l'objet de notre travail, à savoir le zinc, le cadmium, le plomb, le cuivre.

Avant d'entreprendre l'étude du plancton, nous avons fait les premiers essais sur des matières réputées difficiles à minéraliser :

a) Le graphite pyrolytique

La perte de poids exprimée en pour cent est de 60 % après 3 h de calcination et elle est totale après 6 heures.

b) La carapace des crevettes :

Elle contient beaucoup de chitine, difficile à oxyder; après une nuit de calcination, il reste 17 % du poids initial sous forme de cendres. Il semble que la minéralisation soit complète, puisque la littérature renseigne qu'il peut y avoir dans ces carapaces entre 15 et 40 % de calcaire et que le poids du résidu est constant.

c) La minéralisation du plancton :

Est faite à une puissance maximum de 300 W sous une pression d'oxygène de 1 mm Hg. Dans ces conditions, la température de calcination se situe entre 100° et 200°.

Nous avons établi quelques courbes de cinétique de minéralisation en retirant l'échantillon à différents stades et en pesant l'échantillon (figure 2, courbe I).

Nous avons relevé la même courbe pour l'échantillon calciné au four à 500° (figure 2, courbe II).

Deux faits sautent aux yeux à l'examen de cette figure 3 :

1. La perte de poids est beaucoup plus importante dans le cas de la calcination au four à 500°C, si l'on compare cette valeur à celle obtenue au minéralisateur LTA.

2. Alors que pour la calcination au four le poids reste constant après environ 5 heures, dans le cas de la calcination LTA 600, il continue à croître légèrement après cinq heures pour finalement se stabiliser.

Néanmoins, nous sommes convaincus que la minéralisation est complète dans le cas de la courbe I, car le résidu est parfaitement blanc d'une part et d'autre part, des essais effectués sur du NaCl pur nous ont montré que le calcinateur LTA donne lieu à des oxydations de matières minérales conduisant à une augmentation de poids; dans ce cas particulier, NaCl est transformé en NaClO_4 .

Le tableau ci-après donne les augmentations de poids observées pour un échantillon de NaCl pur :

TABLEAU I

temps de calcination (h)	0	4	6	10	21	24
poids en gr	1,1085	1,2718	1,3369	1,4090	1,4998	1,4998
	:	:	:	:	:	:

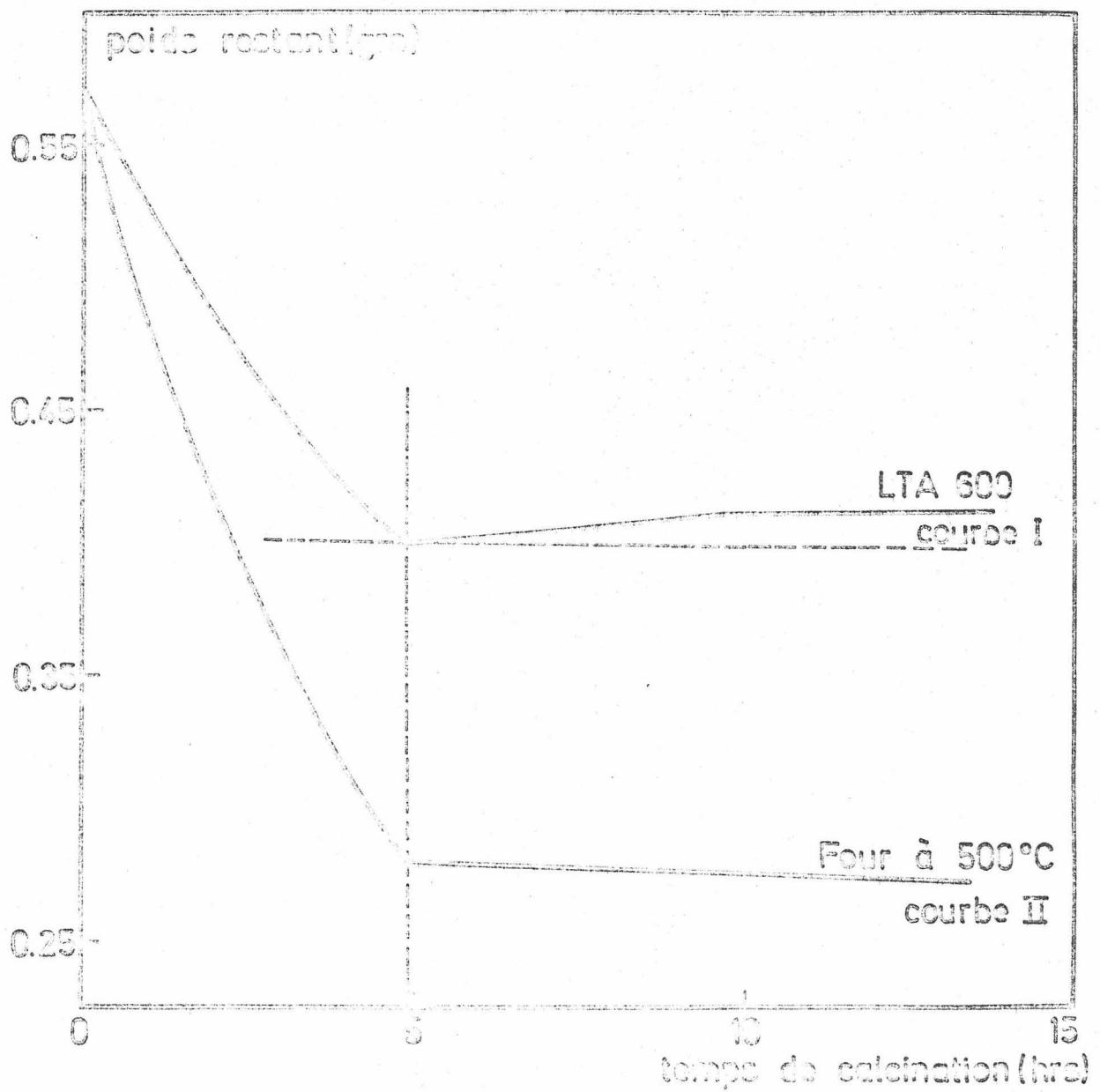


FIGURE 1

L'identification du NaClO_4 formé nous a été fournie par spectroscopie infrarouge (figure 3). Dans ces conditions, il était intéressant de traiter au four à 500°C un résidu de la calcination LTA et, inversement; les résultats sont compris dans le tableau ci-dessous :

TABLEAU II

Poids restant (%)

Four	Oxygène activé
	:
	- 20 %
50 %	70 %
	+ 12 %

On constate d'abord que dans le premier cas, il y a bien une perte de poids supplémentaire de 20 %, mais que dans l'opération inverse, l'augmentation de poids est de 12 % seulement. L'interprétation de ces résultats est sans doute que la calcination au four à 500°C , occasionne une perte par volatilisation de constituants mineurs de l'ordre de 8 %. Les teneurs en cendres (poids restant après calcination exprimé en pour cent du poids sec initial) obtenues, sont variables d'un échantillon à l'autre (tableau III).

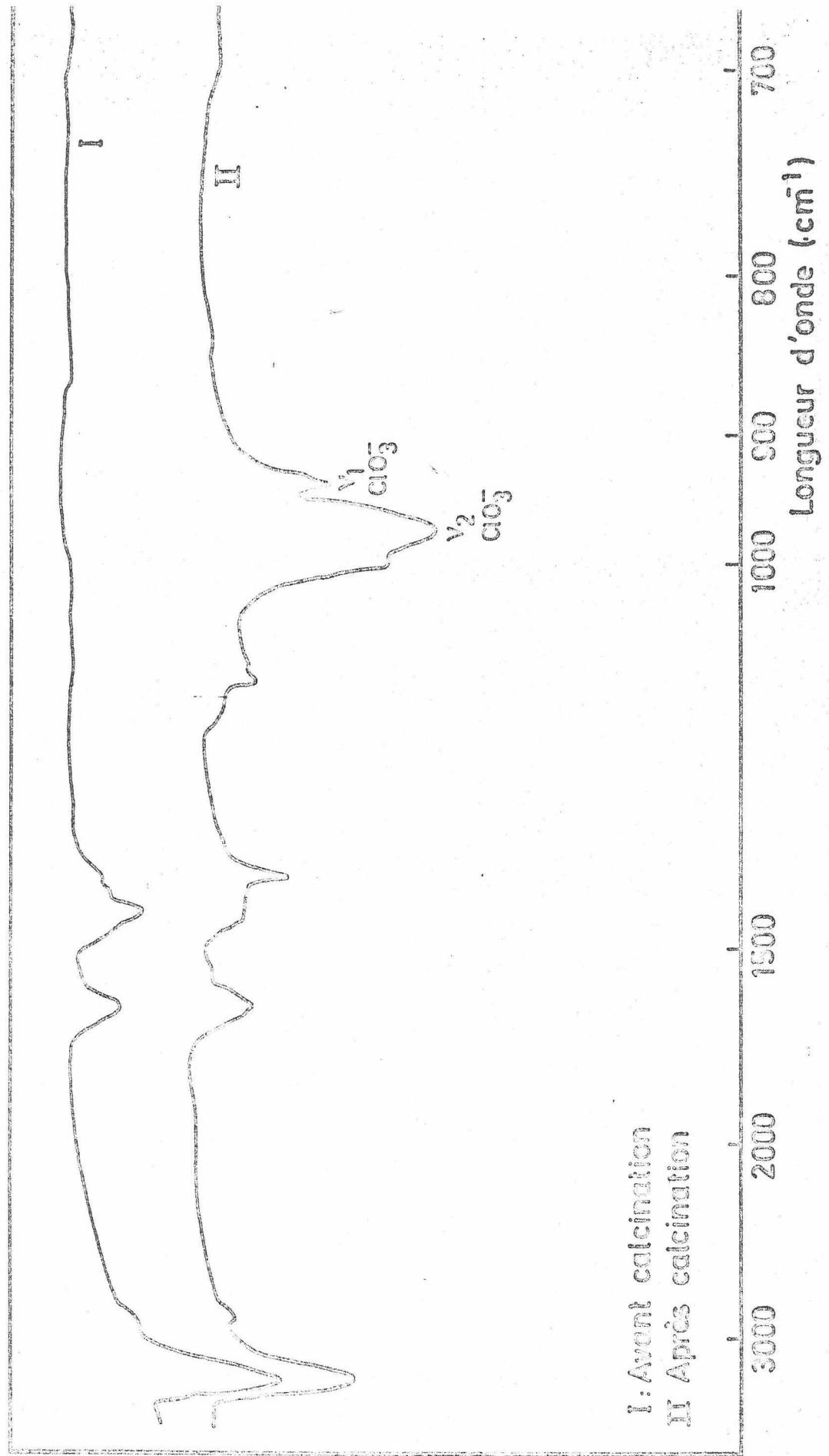


FIGURE 3

TABLEAU III

Echantillons	Teneurs en cendres	Echantillons	Teneurs en cendres
L 104	23,40 %	L 227 %	39,00 %
L 201	23,00 %	L 203 %	36,80 %
L 204	22,00 %	L 220 %	39,20 %
L 221	21,00 %	L 210 %	49,00 %
L 226	32,00 %	L 223 %	45,00 %

Ces résultats semblent normaux puisque les cendres contenues dans une espèce animale peuvent varier considérablement et, apparemment, dépendre de son état physiologique et des conditions écologiques : les teneurs varient entre 15 et 30 % du poids sec de départ. Nous nous sommes assurés d'une récupération quantitative de la partie minérale en calcinant un échantillon de plancton auquel nous avons ajouté des quantités croissantes et exactement connues en Zn, Cd, Pb Cu (tableau IV).

La récupération des ajouts est satisfaisante, étant donné les erreurs de dosage. Nous avons trouvé, pour la récupération, des valeurs qui varient entre :

100,3 à 107 % pour le Zn
 101,0 à 112 % pour le Cd
 90,0 à 105 % pour le Pb
 94,2 à 113 % pour le Cu

TABLEAU IV

	Solution I	Solution II	Solution III
conc. ajoutée	conc. trouvée	conc. ajoutée	conc. trouvée
Zn	730	732	1460
Cd	10	11	21,8
Pb	18,8	18,8	37,6
Cu	6,9	6,5	13,8

Conc. en ppm par rapport au poids sec de plancton.

d) Comparaison avec les méthodes classiques :

1. Calcination au four à 500°C

Trois échantillons de plancton ont été analysés d'une part, après calcination au four, et d'autre part, après minéralisation au LTA (tableau V).

TABLEAU V

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3
LTA	Four	LTA	Four
Zn	1102	900	772
	976	950	780
Cd	12,5	4,4	2,8
	10,5	6,5	2,4
Pb	51,2	44,3	40,9
	49,0	33,3	43,5
Cu	55	34	72
	53	40	76

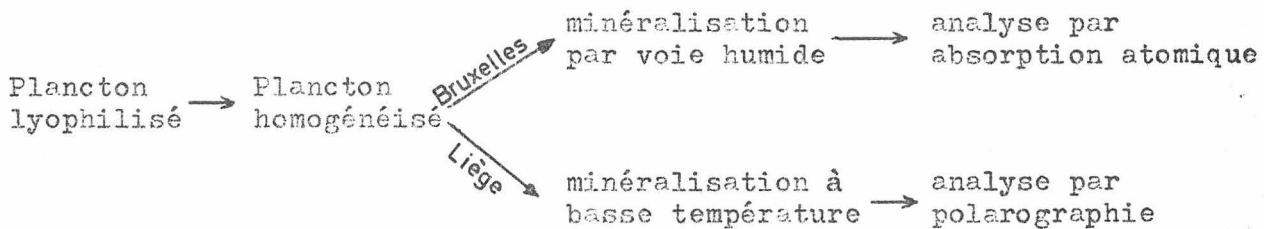
conc. en ppm par rapport au poids sec de plancton.

Il est important de constater que les résultats d'analyses, obtenus sur des résidus de calcination au four, sont très nettement inférieurs à ceux traités par le calcinateur LTA 600. L'erreur est surtout importante pour le Cd et le Pb dont les oxydes sont particulièrement volatils. Ces résultats confirment notre conclusion antérieure d'une perte de matière minérale lors de la calcination au four à 500°C.

2. Minéralisation par voie humide (HNO₃ conc.)

Cette méthode est pratiquée par Madame D.JANSSEN, au service de Chimie Analytique, V.U.B. Les éléments étudiés sont : Hg, Fe, Cd, Pb et Cu.

Le mode opératoire utilisé dans ce laboratoire est le suivant :



Nous avons eu l'occasion de comparer les résultats obtenus sur les mêmes échantillons en ce qui concerne les teneurs en Pb et Cu, par les deux méthodes ci-dessus (figures 5 et 6). Une statistique de ces résultats sera faite ultérieurement.

5. Analyse

Le résidu de la calcination est repris par 3 ml d'acide chlorhydrique concentré. La mise en solution laisse un résidu minéral insoluble dont l'analyse spectrale d'émission donne la composition suivante : éléments majeurs (silice, calcium, magnésium), éléments mineurs (aluminium, fer), le Zn, Cd, Pb et Cu sont absents. Nous amenons la solution au trait de jauge (100 ml) avec de l'eau tridistillée. 30 ml sont prélevés et mis dans la cellule polarographique. La solution est dégazée par un courant d'azote pendant 30 à 40 minutes.

On effectue l'électrolyse pendant cinq minutes à - 1,25 V et ensuite on enregistre le polarogramme par balayage des potentiels vers les valeurs positives (figure 4).

Les concentrations sont déterminées par la méthode de l'ajout dosé.

IV. REPRODUCTIBILITE DE LA METHODE

Nous avons étudié la reproductibilité en procédant au dosage sur 5 prises d'essai d'un même échantillon de résidu de lyophilisation. Les résultats exprimés en ppm (rapporté au poids sec de plancton) sont rassemblés dans le tableau suivant :

TABLEAU IX

Prises d'essai	Zn(ppm)	Cd(ppm)	Pb(ppm)	Cu(ppm)
1	772	2,8	39	73
2	780	2,4	41	55
3	726	2,1	34	77
4	766	2,2	32	72
5	706	2,8	36	76
Moyenne (c)	750	2,5	36	71

En calculant pour les quatre éléments l'erreur relative moyenne =

$\frac{100 \sigma_m}{\bar{c}} t_{\bar{e}}$, pour une probabilité de 95 %, on obtient les valeurs suivantes :

Zn	Cd	Pb	Cu
6,4	16,5	12	13,6

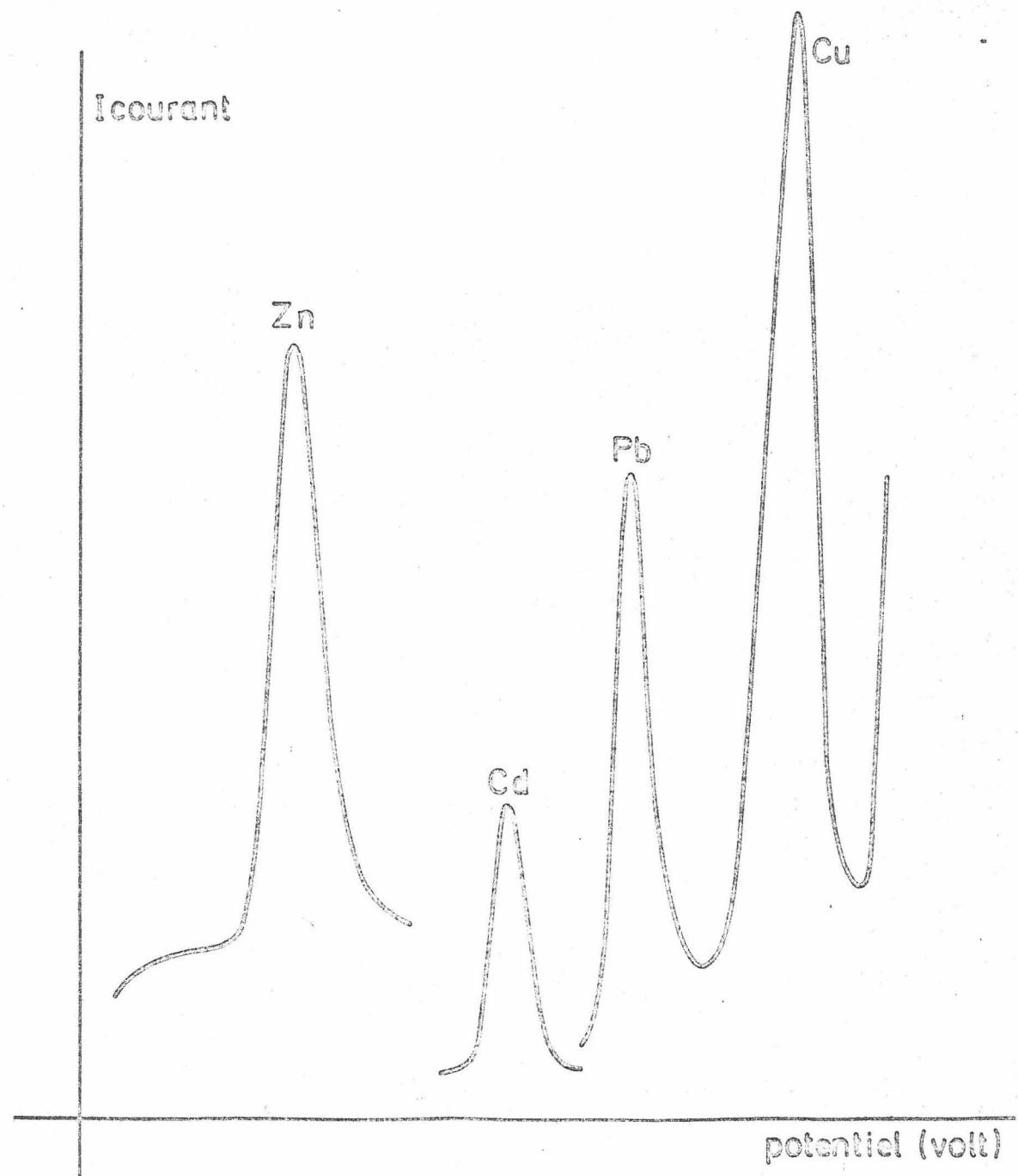


FIGURE 4

Courbe courant-potentiel du Zn, Cd, Pb et Cu dans la solution pH 4.
 Temps d'électrolyse : 5'. Potentiel d'électrolyse - 1,25 V
 Sensibilité : Zn 10^{-7} A/mm; Cd 10^{-9} A/mm; Pb et Cu $2 \cdot 10^{-8}$ A/mm

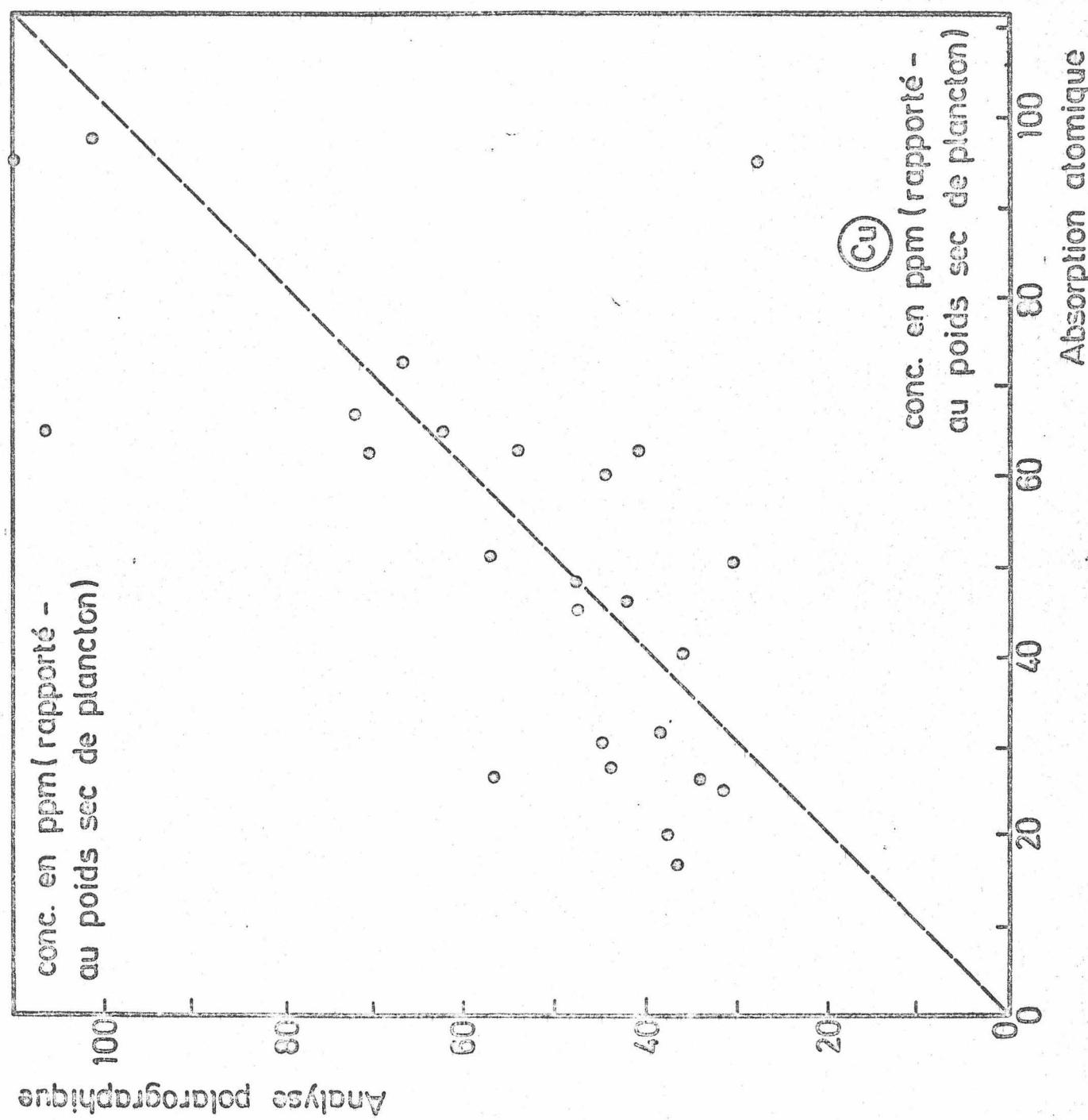


FIGURE 5

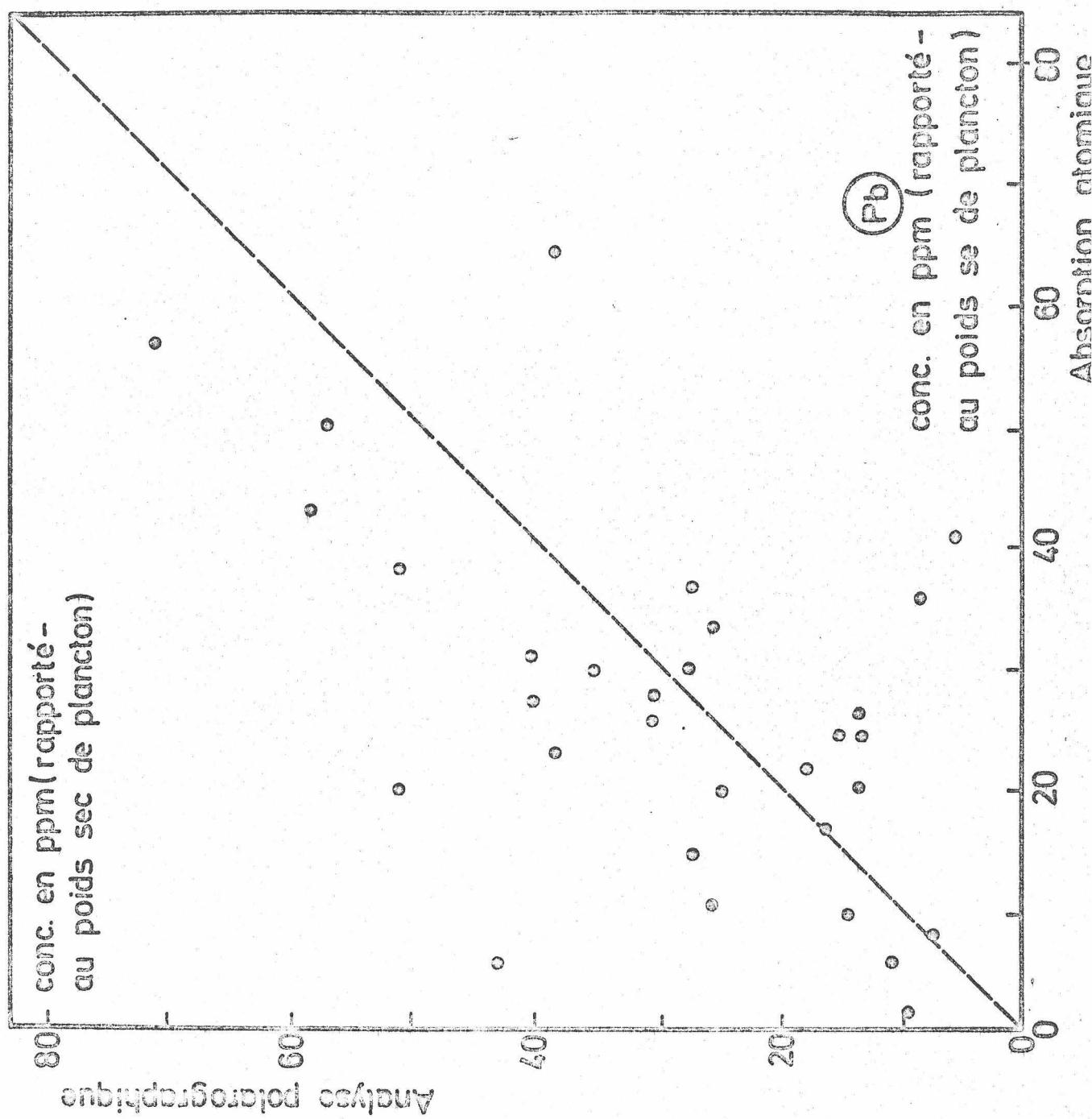


FIGURE 6

RESULTATS

Les résultats sont exprimés en ppm (rapporté au poids sec de plancton).

Croisière I janvier 1973					
Identification	Zn(ppm)	Cd(ppm)	Pb(ppm)	Cu(ppm)	
M01.240173.0900.00	822	2,1	74	109	
M01.250173.1400.00	561	2,8	58	71	
M06.290173.3-6 h.00	505	6,3	128	190	
M06.010273.3-6h.00	1429	4,4	14	45	
Croisière du 19 mars au 16 avril 73					
face ostende					
190373.1645.00	447	3,2	13	63	
M09.230373.1200.00	720	3,0	17	43	
M09.260373.1200.00	682	6,6	54	40	
Côte.290373.1200.00	842	7,7	10	31	
Côte.290373.1200.00	278	0,4	6	38	

Croisière 2 mars 1973					
Identification	Zn(ppm)	Cd(ppm)	Pb(ppm)	Cu(ppm)	
M05.240473.1550.01	1486	16,6	109	207	
M11.260473.1230.01	653	1,8	92	86	
M12.260473.1415.01	3250	4,0	74	40	
M09.270473.1030.01	384	2,9	45	60	
M21.030573.0615.01	1278	1,6	64	308	
M16.080573.1000.01	2388	8,1	51	280	

• M14.200573.1600.01 : 323 : 2 : 35 : 106
• M14.200573.1600.01 : 2666 : 2,3 : 26 : 102

• Croisière Jonsdap - Septembre
• octobre 1973

Identification	Zn(ppm)	Cd(ppm)	Pb(ppm)	Cu(ppm)
M05.240973.1400.01	652	0,9	24	67
M06.240973.1745.01	665	2,0	71	72
M1347.250973.0730.01	357	1,0	18	21
M1343.250973.1100.01	588	0,8	30	47
M1450.250973.1440.01	1383	3,1	38	54
M1452.250973.1810.02	3070	3,8	30	126
M14.260973.0910.01	1056	-	5	322
M60.260973.1325.01	579	3,6	66	39
M59.260973.1325.01	520	0,2	25	36
M2689.270973.0740.01	1022	5,1	10	11
M07.041073.1300.01	733	1,1	14	44
M23.051073.0750.01	2211	8,2	26	34
M22.051073.1050.01	613	0,2	13	24
M21.051073.1400.01	1189	0,9	18	45
M1989.051073.1730.01	4473	59,3	38	35
M1695.061073.0845.01	11462	-	26	30
M18.081173.2000.01	230	2,3	9	129
M63.081173.1000.01	8944	-	150	191
M1101.021073.1235.01	602	0,6	39	38
M02.021073.1655.01	772	3,1	38	173

MO6.111073.1030.01	7908	-	51	417
M17.111073.1115.01	757	11,4	24	13
M65.111073.1330.01	5452	2,6	43	57
M1993.111073.1715.01	3078	0,3	8	141
M1995.111073.1545.01	3569	0,9	13	281
MO3.121073.0730.01	1166	1,8	43	77
M52.121073.2000.01	949	1,3	51	36

CONCLUSIONS

Nous avons commencé une étude de l'analyse des métaux Zn, Cd, Pb et Cu dans le plancton, en envisageant différentes méthodes de minéralisation et également deux méthodes d'analyse du résidu minéral.

Trois méthodes de minéralisation ont été examinées, à savoir :

1. La calcination au four à 500°C;
2. La minéralisation par l'acide nitrique;
3. La minéralisation dans l'oxygène activé

Les premiers résultats obtenus nous permettent de constater que, en ce qui concerne le plomb et le cadmium, la calcination au four semble donner une perte.

Dans la comparaison des deux autres méthodes de minéralisation (LTA et HNO_3), il faut signaler que les analyses ont été effectuées par deux méthodes différentes : la polarographie d'une part et l'absorption atomique d'autre part. Une analyse statistique de l'ensemble des résultats obtenus devra être effectuée sur la base des écarts types des deux méthodes, de façon à pouvoir éventuellement mettre en évidence une erreur systématique.