

ALEXANDRE CARON

**ABAISSEMENT DE LA LIMITE DE
DÉTECTION DE MÉTAUX TRACES DANS DES
MATRICES ENVIRONNEMENTALES**

**Mémoire
présenté
à la Faculté des études supérieures
de l'Université Laval
pour l'obtention
du grade de maître ès sciences (M.Sc.)**

**Département de chimie
FACULTÉ DES SCIENCES ET DE GÉNIE
UNIVERSITÉ LAVAL**

AVRIL 2000

© Alexandre Caron, 2000



National Library
of Canada

Acquisitions and
Bibliographic Services

395 Wellington Street
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Bibliothèque nationale
du Canada

Acquisitions et
services bibliographiques

395, rue Wellington
Ottawa ON K1A 0N4
Canada

Your file *Votre référence*

Our file *Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-48911-6

Canada

Résumé

Le bruit de fond environnemental de métaux à l'état de traces dans l'eau, la chair de poisson et les sédiments des plans d'eau à proximité d'une future exploitation minière doit être établi si l'on veut suivre l'évolution de la contamination que pourront causer ces opérations industrielles. Il est alors important de développer des méthodes qui permettent de doser ces métaux avec toute la sensibilité nécessaire. Dans le cadre de ce projet, 17 métaux ont été étudiés mais trois ont retenu plus particulièrement notre attention en ce qui concerne leur faible teneur. Ce sont ces trois cas qui sont discutés en détails dans ce document. Le cobalt, le nickel et le plomb sont rarement observés en concentration supérieure à 1 µg/L dans les eaux des lacs concernés. Leur détection est donc d'autant plus difficile même avec une technique aussi sensible que l'est la spectrophotométrie d'absorption atomique avec atomiseur électrothermique (SAA-AE). La préconcentration des métaux avant de les introduire dans le tube de graphite permettra, croyons-nous, d'abaisser les limites de détection normalement atteintes par SAA-AE. Les méthodes développées ici pour préconcentrer les métaux l'ont été conformément à la démarche de validation de protocoles analytiques. Les différentes options qui sont envisagées pour préconcentrer les métaux sont l'évaporation contrôlée, l'injection multiple, l'extraction solvant-solvant et l'extraction de complexes métal-ligand sur résine de type C₁₈. L'objectif principal de cette étude est donc de valider des protocoles analytiques qui permettent d'abaisser la limite de détection de métaux dans l'ordre du nanogramme par litre. L'abaissement des limites de détection dans des matrices plus complexes comme dans la chair de poisson ou dans les moules est aussi considéré dans cette étude sans que de conclusions définitives soient par ailleurs tirées.

Avant-propos

La réalisation de cette étude a été possible grâce à la collaboration du Dr Jacques Turcotte, professeur titulaire au département de chimie de l'Université Laval et de Bernard Montminy, chimiste chez Envirolab, division de Roche Ltée, Groupe-conseil.

Je souligne aussi la participation de M. Jean-Eudes Côté pour son implication au laboratoire ainsi que celle de M. Dominic Larivière pour ses nombreux conseils au niveau de l'informatique.

Je remercie M. Serge Fortier, technicien senior chez Envirolab ainsi que tout le secteur de la chimie inorganique pour l'ensemble des travaux effectués dans le cadre de ce projet.

Je remercie tout le groupe Envirolab pour l'accueil reçu ainsi que le soutien financier durant mes études à la maîtrise.

Finalement, je désire remercier particulièrement mes parents Louise et Pierre, pour leur support tout au long de mes études ainsi qu'à tous ceux qui sont près de moi (Marie-Pier, Jonathan et Michelle)

Table des matières

Résumé	i
Avant-propos	ii
Table des matières	iii
Liste des figures et graphiques	vi
Liste des tableaux	vii
Introduction	1
Chapitre I	
Démarche analytique	5
1.1 Validation des protocoles analytiques	6
1.2 Limite de détection de la méthode (LDM) et limite instrumentale de détection (LID)	8
1.3 Limite de quantification de la méthode (LQM)	8
1.4 Sensibilité	9
1.5 Réplicabilité	9
1.6 Répétabilité	10
1.7 Justesse	11
1.8 Récupération	11

Chapitre II

Abaissment de la limite de détection par la méthode de

préconcentration	13
2.1 Instrumentation.....	18
2.2 Préconcentration par évaporation contrôlée.....	20
2.2.1 Matériel et protocole.....	20
2.2.2 Développement de la méthode.....	22
2.2.3 Interférences.....	23
2.3 Préconcentration par injections multiples.....	27
2.4 Préconcentration par extraction solvant-solvant (APDC-MIBK).....	34
2.4.1 Matériel et protocole de préconcentration.....	35
2.4.2 Programme de température.....	37
2.4.3 Validation du protocole de dosage de Co, Ni et Pb.....	39
2.5 Préconcentration par formation d'un complexe métal-ligand et séparation sur résine de type C ₁₈	42
2.5.1 Préparation de la colonne chromatographique.....	44
2.5.2 Préparation et purification du ligand NaHEDC.....	46
2.5.3 Préparation des échantillons.....	47
2.5.4 Éluion sur la colonne.....	49
2.5.5 Désorption des métaux de la résine.....	52
2.5.6 Étalonnage du SAA-AE.....	53

Chapitre III

Abaissment des limites de détection dans la chair de poisson..... 60

3.1 Homogénéisation des échantillons.....	65
3.2 Protocoles de digestion.....	68
3.2.1 Digestion dans la bombe de Téflon.....	69
3.2.2 Introduction solide (slurry sampling).....	70
3.2.3 Digestion acide nitrique/sulfurique et peroxyde d'hydrogène.....	72
3.2.4 Digestion HNO ₃ /H ₂ O ₂	74
3.3 Préconcentration des métaux dans les moules bleues, la chair, le foie et les branchies de poissons.....	79

Conclusion	80
Bibliographie	85
Références bibliographiques	88
Annexe A	
Programmes de température.....	90
Annexe B	
Optimisation des spectromètres d'absorption atomique avec atomiseur électrothermique	94

Liste des figures et graphiques

Figure 1	Éléments de validation d'un protocole analytique.....	7
Figure 2	Schéma montrant le complexe 2 : 1 HEDC-cobalt.....	47
Figure 3	Schéma du montage pour préconcentrer les métaux sur colonne C ₁₈ ...	51
Figure 4	Protocole d'échantillonnage.....	67
Graphique 1	Conductivité de l'eau du robinet en fonction du facteur de concentration	26
Graphique 2	Absorbance de l'éluat en fonction du volume de rinçage pour le contrôle de la contamination de la résine C ₁₈	45
Graphique 3	Évolution en fonction du temps de la concentration d'une solution de 2,0 µg/L dans le mélange HNO ₃ : méthanol 1N qui s'évapore lentement.....	58

Liste des tableaux

Tableau 1	Limites instrumentales de détection de certains métaux selon la technique employée.....	15
Tableau 2	Limites de détection obtenues et souhaitées de Co, Ni et Pb par SAA-AE dans l'acide nitrique 0,2%.....	16
Tableau 3	Validation du protocole analytique pour le dosage du cobalt, plomb et nickel par la méthode de préconcentration par évaporation contrôlée (facteur de concentration 20X).....	22
Tableau 4	Conductivité de l'eau du robinet en fonction du facteur de concentration.....	25
Tableau 5	Programme de température pour le dosage par injections multiples par SAA-AE selon P. Bermejo-Barrera et coll.....	28
Tableau 6	Programme de température pour le dosage par injections multiples du cobalt par SAA-AE avec un volume d'injection de 50 µL.....	30
Tableau 7	Programme de température pour le dosage par injections multiples du nickel par SAA-AE avec un volume d'injection de 50 µL.....	30
Tableau 8	Programme de température pour le dosage par injections multiples du plomb par SAA-AE avec un volume d'injection de 50 µL.....	31
Tableau 9	Comparaison des performances de l'injection multiple selon le protocole développé.....	32
Tableau 10	Validation du protocole analytique selon la technique de préconcentration par injections multiples (2 injections de 50 µL) par SAA-AE.....	33
Tableau 11	Programme de température pour le dosage du cobalt dans la phase de MIBK par SAA-AE.....	38
Tableau 12	Programme de température pour le dosage du nickel dans la phase de MIBK par SAA-AE.....	38
Tableau 13	Programme de température pour le dosage du plomb dans la phase de MIBK par SAA-AE.....	39

Tableau 14	Validation du protocole analytique par la méthode de préconcentration APDC-MIBK.....	40
Tableau 15	Exemple de contamination du cobalt par l'électrode à pH.....	49
Tableau 16	Essais de désorption des métaux avec 3 portions successives de 1,5 mL d'éluat.....	52
Tableau 17	Étalonnage du cobalt en milieu HNO ₃ 0,2%.....	54
Tableau 18	Étalonnage du cobalt en milieu HNO ₃ /méthanol 1N.....	54
Tableau 19	Étalonnage du nickel en milieu HNO ₃ 0,2%.....	55
Tableau 20	Étalonnage du nickel en milieu HNO ₃ /méthanol 1N.....	55
Tableau 21	Étalonnage du plomb en milieu HNO ₃ 0,2%.....	56
Tableau 22	Étalonnage du plomb en milieu HNO ₃ /méthanol 1N.....	56
Tableau 23	Limites de détection admises sans préconcentration et limites de détection visées pour le dosage des métaux dans les moules, la chair, le foie et les branchies de poissons.....	62
Tableau 24	Teneurs moyennes en métaux lourds dans les moules bleues, la chair, le foie et les branchies de poissons.....	63
Tableau 25	Programme de température pour le dosage de la suspension de poisson déshydraté et broyé par vaporisation au four au graphite couplée à ICP-MS.....	71
Tableau 26	Pourcentage de récupération de certains métaux selon la technique de digestion HNO ₃ /H ₂ SO ₄ /H ₂ O ₂	73
Tableau 27	Pourcentage de récupération selon la technique de digestion HNO ₃ /H ₂ O ₂	75
Tableau 28	Résultats du dosage des standards certifiés.....	78
Tableau 29	Limites de détection du Co, Ni et Pb par SAA-AE dans l'acide nitrique 0,2%.....	80
Tableau 30	Limites de détection obtenues selon les différentes méthodes de préconcentration.....	81

Introduction

La qualité de l'environnement est une préoccupation grandissante depuis ces dernières années. Les rejets produits par les activités industrielles dans l'atmosphère et les différents cours d'eau sont des sources importantes de contamination. La présente étude porte sur l'évaluation du bruit de fond environnemental des métaux à l'état de traces dans deux des trois matrices différentes à proximité d'une future exploitation minière. Cette étude a été réalisée dans le cadre d'une collaboration entre le groupe de chimie analytique du département de chimie de l'Université Laval et le groupe Envirolab, Division de Roche ltée, Groupe-conseil.

L'abaissement des limites de détection fait appel à des critères précis de validation de méthode. La démarche analytique utilisée dans le cadre de ce projet est basée sur une évaluation statistique de la limite de détection de la méthode (LDM). Valider une méthode consiste en la détermination de plusieurs paramètres qui caractérisent ses performances à différents niveaux. La limite de détection, la justesse, la répétabilité ainsi que la récupération en sont des exemples. Tous ces paramètres sont définis de façon très précise et seront élaborés dans le cadre de cette étude. Cependant, une attention plus particulière à la LDM est accordée en raison des objectifs visés ici.

Le site de forage où aura lieu l'extraction du minerai est situé dans le nord québécois. Avant le début des activités de la mine, il est important que le bruit de fond environnemental, c'est-à-dire la teneur naturelle des métaux, soit déterminé. Les travaux d'excavation conduiront inévitablement à l'accumulation de résidus miniers qui rendront accessibles par la suite plusieurs métaux. Des poussières pourront être

transportées par le vent et déposées à la surface de l'eau où certains métaux seront ensuite solubilisés. De plus, par lixiviation des résidus miniers, il y aura possibilité d'entraînement des métaux vers les cours d'eau environnants.

Pour détecter une éventuelle contamination, il est nécessaire de faire le dosage des différentes espèces qui sont susceptibles de contaminer les plans d'eau avoisinants avant le début des travaux. Ce bilan environnemental servira par la suite de niveau de référence à savoir s'il y a augmentation ou non de la teneur d'une ou plusieurs espèces chimiques dans l'environnement. Les contrôles environnementaux seront effectués sur trois matrices distinctes qui sont l'eau, les sédiments ainsi que la chair de poisson.

La première matrice à l'étude est l'eau de lac et de rivières aux abords des sites où il y aura de l'activité minière. L'eau douce est une ressource indispensable et la préservation de sa qualité est de première importance. Des contrôles seront faits au niveau de 17 métaux dans cette matrice. Ces métaux sont : Al, Ag, As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Hg, Ni, Pb, Se, V et Zn. Puisque certains de ces métaux existent à de très faibles concentrations dans l'eau de lac et de rivière, il est important que les méthodes utilisées puissent détecter des concentrations souvent inférieures à 1 µg/L. Afin de pouvoir suivre l'évolution dans le temps de la teneur des métaux dans les eaux de surface, les méthodes de dosage des métaux devront être suffisamment sensibles non seulement pour les détecter mais aussi pour les quantifier.

Pour effectuer de tels dosages, des techniques de pointe telles que la spectrométrie d'absorption atomique avec atomiseur électrothermique (SAA-AE) et la spectrométrie de masse couplée au plasma à couplage inductif (ICP-MS) sont généralement employées. Dans le cadre de cette étude, seule la spectrométrie d'absorption atomique avec atomiseur électrothermique a été utilisée. Cependant, ICP-MS est de plus en plus utilisée à cause de ses performances au niveau de la détection de certains métaux à l'état de traces.

Le spectrophotomètre d'absorption atomique qui est utilisé est de marque Perkin Elmer modèle 4100 ZL. Cet appareil qui offre une remarquable sensibilité est tout indiqué pour développer des méthodes d'abaissement de la limite de détection de métaux dans diverses matrices. Cette grande sensibilité est due au correcteur de bruit de fond à effet Zeeman longitudinal qui effectue avec justesse la correction d'une absorption non spécifique élevée. On sait que l'absorption non spécifique constitue une interférence très courante avec les fours au graphite. D'origine moléculaire et particulière, cette interférence est habituellement atténuée par une correction à source continue de type deutérium par exemple. Mais l'avènement de l'effet Zeeman, qui veut que les atomes et eux seuls et non pas les molécules, modifient leurs caractéristiques d'absorption sous l'effet d'un champ magnétique, permet une correction optimale du bruit de fond. L'appareil de modèle 4100 ZL est non seulement équipé d'un correcteur à effet Zeeman mais celui-ci est du type longitudinal plutôt que transversal. Le fait que le champ magnétique soit appliqué parallèlement au rayon lumineux il n'est pas nécessaire d'interposer un polariseur dans le faisceau, de sorte que la totalité de l'énergie lumineuse du signal sert à la mesure. Le rapport signal sur bruit considérablement amélioré donne des limites de détection instrumentale exceptionnelles. C'est donc le type d'appareil que nous considérons très performant qui sera utilisé pour valider des protocoles analytiques axés sur l'abaissement des limites de détection.

Comme certains métaux sont malgré tout difficilement détectables par SAA-AE dans des conditions habituelles d'utilisation, nous visons l'abaissement des limites de détection par préconcentration des échantillons avant l'atomisation dans le four au graphite. Le premier objectif de cette étude sera de valider des protocoles analytiques permettant d'obtenir des limites de détection les plus basses possible soit dans l'ordre du ng/L. Des techniques comme l'injection multiple, l'évaporation contrôlée, l'extraction solvant-solvant et l'extraction sur support solide de type C₁₈ par la formation de complexes, sont étudiées ici.

Le deuxième objectif de ce projet vise à l'élaboration d'un protocole de dosage des métaux dans la chair de poisson. Puisque la liste des métaux énumérés précédemment est importante, le mode de digestion de la chair de poisson proposé devra être à la fois assez général pour solubiliser tous ces métaux tout en étant spécifiques à certains pour limiter le plus possible le nombre d'opérations du prétraitement des échantillons. Afin d'évaluer la performance des différents protocoles mis à l'essai, des matériaux de référence certifiés provenant du CNRC ont été utilisés pour contrôler la justesse qui sera le facteur déterminant dans le choix de la méthode de digestion. Lorsque la méthode de digestion choisie permet de doser de façon exacte le standard certifié dont la concentration en plusieurs métaux lourds a été prédéterminée par plusieurs laboratoires indépendants, la validation de la méthode est complétée dans son ensemble dans le but bien sûr d'abaisser la LDM et de poursuivre avec des tentatives de préconcentration s'il y a lieu également avec cette matrice.

Quant à la matrice sédiments, elle n'a pas fait l'objet d'étude particulière dans le cadre de ce projet.

Chapitre I

Démarche analytique

Depuis quelques années, le contrôle de la qualité au niveau de l'analyse chimique occupe une place de plus en plus importante dans le domaine de la chimie analytique. C'est afin de minimiser le plus possible les risques d'erreurs associés au dosage de différentes espèces qu'un programme de contrôle de la qualité s'est vite imposé dans les laboratoires. Ce programme de contrôle de la qualité vise principalement à définir une démarche très rigoureuse à suivre dans tous les processus de travaux analytiques. Le contrôle de la qualité est le plus souvent appliqué au niveau des méthodes utilisées pour le dosage chimique et les différents éléments de ce contrôle servent à montrer que les résultats obtenus sont fiables. Les contrôles les plus souvent utilisés sont les blancs de méthode, les duplicata, les ajouts dosés ainsi que les échantillons de référence.

Pour cette étude qui vise principalement l'abaissement des limites de détection de certains métaux traces, des méthodes seront non seulement développées mais elles devront être aussi évaluées quant à leur performance analytique. La validation des méthodes analytiques fait donc aussi partie de ce contrôle de la qualité puisqu'elle permet de démontrer que la méthode utilisée est juste et appropriée pour le but poursuivi. La démarche statistique qu'est la validation de méthode constitue donc un très bon outil pour l'évaluation des performances des méthodes employées. Le paramètre prédominant sur lequel nous nous attarderons le plus dans chacune des sections est la limite de détection de la méthode (LDM).

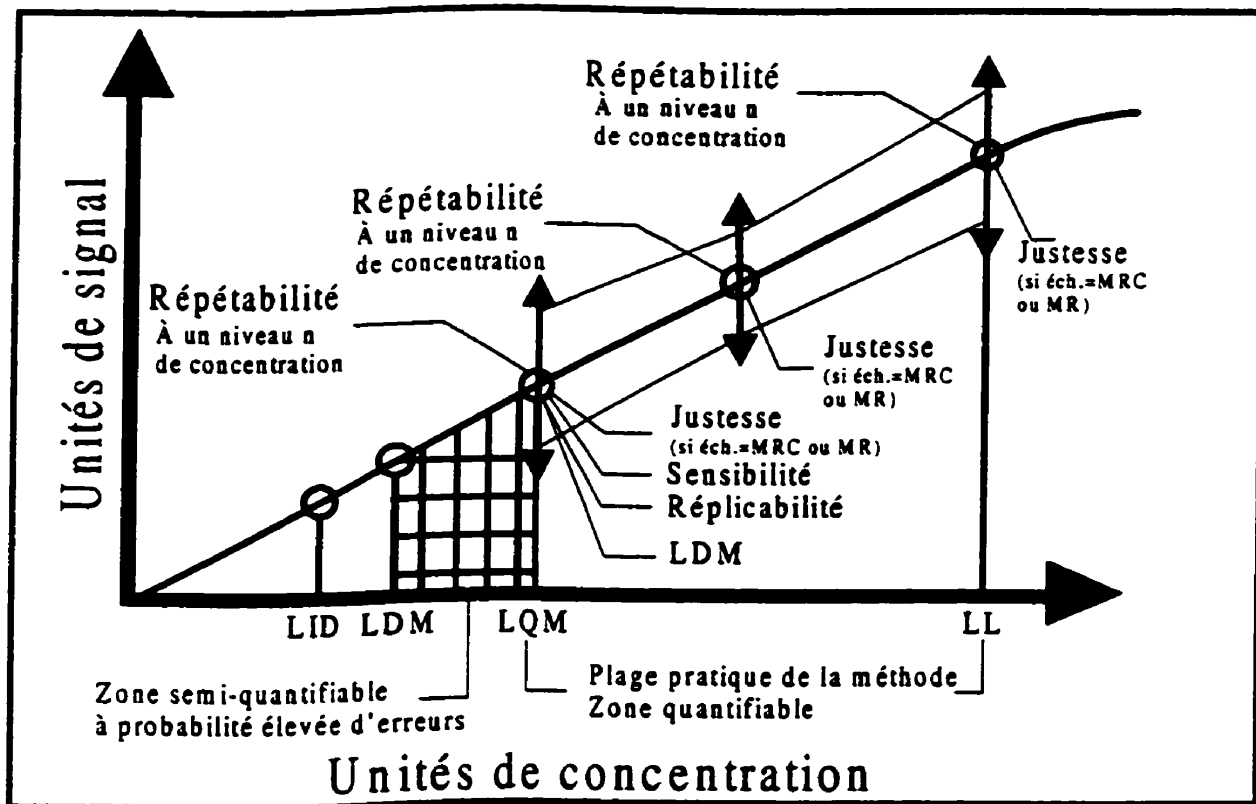
1.1 Validation des protocoles analytiques

Lors de la validation d'une méthode analytique, les paramètres suivants sont toujours déterminés: la limite de détection de la méthode (LDM), la limite de quantification de la méthode (LQM), sa sensibilité, sa répétabilité, sa réplicabilité, sa justesse ainsi que sa récupération. C'est cet ensemble de paramètres qui sert à évaluer la performance de la méthode utilisée. Ils sont montrés sur une courbe d'étalonnage fictive illustrée à la figure 1.

La limite instrumentale de détection (LID) ainsi que la limite de détection de la méthode (LDM) sont bien sûr les paramètres les plus déterminants dans le développement de protocoles qui visent l'abaissement du seuil de détection de métaux traces. Ces limites indiquent respectivement la teneur minimale qu'il est possible de doser à l'aide d'un type d'appareil (LID) ainsi que celle obtenue pour une méthode analytique donnée (LDM). La LID caractérise uniquement les performances instrumentales. Elle ne tient pas compte de la préparation des échantillons. Ce paramètre est utilisé dans le choix instrumental servant à l'analyse chimique. Quant à la LDM, elle englobe tout le processus analytique. Elle indique par conséquent la teneur minimale qu'il est possible de doser en tenant compte de toutes les difficultés pouvant survenir à compter de l'échantillonnage jusqu'au dosage lui-même. Tout au long de ce projet, une grande importance est accordée à la LDM étant donné la nature et le but des travaux à réaliser. Cependant, pour une meilleure compréhension de la démarche analytique, tous les paramètres inclus dans la validation de méthode sont pris en considération dans ce chapitre.

Figure 1

Éléments de validation d'un protocole analytique*



LID = Limite Instrumentale de Détection

LDM = Limite de Détection de la Méthode

LQM = Limite de Quantification de la Méthode

LL = Limite de Linéarité

MRC = Matériau de Référence Certifié

MR = Matériau de référence

* d'après Raymond, N., ed. C.d.r.S. gouvernementaux, 1995, Ste-Foy, Québec, Les Publications du Québec

1.2 Limite de détection de la méthode (LDM) et limite instrumentale de détection (LID)

Tel que représenté à la figure 1, la LID est toujours inférieure à la LDM. La LID est évaluée en mesurant l'écart type sur le dosage à 10 reprises d'un même blanc. En multipliant cet écart type par 3, on obtient la valeur de LID. La limite de détection de la méthode est quant à elle obtenue en dosant à 10 reprises ou plus, un échantillon ayant une concentration de 5 à 10 fois celle de la limite de détection estimée. Les 10 aliquotes de l'échantillon doivent passer par toutes les étapes de la méthode (broyage, digestion, etc.). La valeur de la LDM est par la suite calculée en utilisant l'écart type des 10 réplica multiplié par 3. Dans le cas où la matrice est différente de l'eau et qu'un traitement de l'échantillon soit requis avant l'analyse, l'erreur additionnelle reliée aux différentes manipulations contribue à l'augmentation de l'écart type et fait en sorte que la LDM deviendra nécessairement supérieure à la LID. Lorsque la LDM est établie, le rapport [concentration de l'échantillon/LDM obtenue] doit être mesuré. Si le rapport est inférieur à 5, on doit recommencer la validation de la LDM puisque la LDM obtenue est supérieure à la LDM estimée. Si le rapport est plus grand que 10, c'est que la LDM obtenue est inférieure à la LDM estimée alors la même démarche est reprise avec un échantillon de plus faible concentration.

1.3 Limite de quantification de la méthode (LQM)

La LQM est évaluée de façon similaire à la LDM sauf que sa valeur est obtenue cette fois en multipliant par 10 l'écart type obtenu lors de l'établissement de la LDM. C'est la valeur minimale à partir de laquelle on peut attribuer une concentration à un échantillon donné avec une fiabilité définie. La zone hachurée (figure 1) située entre LDM et LQM est une zone appelée semi-quantifiable où la probabilité d'erreurs est élevée. Cette zone est tellement près de la LDM que les résultats obtenus à ces concentrations peuvent varier de façon beaucoup plus importante que ceux obtenus sur

le reste de la courbe d'étalonnage où le signal instrumental est plus élevé. La LQM est donc un seuil minimum à partir duquel on peut établir la concentration d'un échantillon donné sans que le résultat final soit entaché d'une marge d'erreur trop importante. La LQM correspond à une concentration qui est nettement différenciée du bruit de fond. Il est cependant acceptable de rapporter des résultats dont la concentration se situe entre la LDM et la LQM mais avec les restrictions qui s'imposent.

1.4 Sensibilité

La sensibilité de la méthode est reliée à l'étalonnage de l'appareil. Elle est égale à la valeur de la pente de la courbe d'étalonnage et se mesure en abondance de signal par unité de concentration (Ex. Abs/ppb). Plus un appareil est sensible, plus il est en mesure de fournir un signal élevé pour une même concentration. Cependant, un appareil plus sensible n'assure pas nécessairement une amélioration de la limite de détection. Si cet appareil ou la méthode ne donne pas le même signal de façon répétitive, la statistique se rapportant à l'évaluation de la LDM sera affectée et la limite de détection de la méthode sera par le fait même augmentée.

1.5 Réplicabilité

La fidélité d'une méthode analytique peut s'évaluer à partir des caractéristiques réplicabilité ou répétabilité selon les circonstances d'utilisation de la méthode. Pour évaluer la réplicabilité, on doit prendre 10 aliquotes d'un même échantillon homogénéisé et lui faire subir toutes les étapes du protocole analytique en ne faisant varier aucune des conditions suivantes: l'analyste, l'appareil ou la journée de l'analyse.

L'équation utilisée pour calculer la réplicabilité est:

$$X \pm \frac{t(0,95;N_1 - 1) S_n}{n^{1/2}}$$

où

X: la moyenne arithmétique d'une série de mesures

n: nombre de données sur lesquelles s'appuient les calculs

S: l'écart type d'une série de mesures

$t(0,95;N_1 - 1)$: variable de la distribution de Student au niveau de confiance de 95%
pour $N_1 - 1$ degrés de liberté.

$N_1 - 1$: nombre de degrés de liberté

Par cette mesure statistique impliquant la loi de Student, il est possible de définir un intervalle de part et d'autre de la moyenne X des mesures expérimentales dans lequel on trouvera la valeur réelle 95% du temps ou 19 fois sur 20. La réplicabilité d'une méthode est un facteur très important puisque ceci aura un effet direct sur l'évaluation de la LDM. S'il n'est pas possible d'obtenir des résultats semblables lors du dosage de plusieurs aliquotes d'un même échantillon, ceci aura un impact négatif sur l'évaluation de la LDM.

1.6 Répétabilité

Pour évaluer la répétabilité, la même démarche que pour l'évaluation de la réplicabilité est suivie sauf qu'un des paramètres suivants doit être modifié soit l'analyste, l'appareil ou la journée. Une méthode où la répétabilité ne correspondrait pas à la réplicabilité serait difficilement acceptable pour des déterminations quantitatives puisque ceci aurait pour conséquence d'apporter une variation sur les résultats analytiques sans que les échantillons ou les instruments ne soient en cause. Une méthode devient intéressante lorsqu'elle peut être utilisée à tout moment et par plus d'un opérateur. La répétabilité d'une méthode sera généralement moins bonne si

une méthode donnée requiert des manipulations nécessitant une grande précision ou des aptitudes spécifiques.

1.7 Justesse

La justesse est un paramètre très important dans la validation d'une méthode. Elle correspond à l'étroitesse de l'accord entre la valeur certifiée par un organisme reconnue et le résultat moyen obtenu en appliquant le procédé expérimental 10 fois. On utilise généralement des matériaux de référence dont la matrice s'approche le plus possible de celle des échantillons et sont dosés exactement selon la méthode développée. La justesse s'exprime par l'erreur relative et elle se calcule de la façon suivante:

$$\text{Erreur relative (\%)} = \frac{|V_c - V_o|}{V_c} \times 100$$

Justesse = 100 - erreur relative

V_c = valeur certifiée

V_o = valeur obtenue

La justesse est un paramètre indépendant de ceux mentionnés jusqu'à maintenant puisque celui-ci ne tient pas compte d'un écart type entre différents réplica. Il reflète la qualité de l'étalonnage ainsi que les possibles pertes ou contaminations des échantillons par la méthode employée. Ce paramètre occupe une place très importante dans la validation d'une méthode.

1.8 Récupération

Un échantillon fortifié d'au moins 50% de sa concentration doit être utilisé pour l'évaluation de la récupération. Ce nouvel échantillon est alors dosé et la valeur obtenue doit correspondre à la valeur de la concentration réelle de l'échantillon plus la valeur de l'ajout effectué. L'évaluation du pourcentage de récupération a pour but de montrer les effets de la matrice lors du dosage lui-même sur l'appareil ou encore

mettre en évidence les effets négatifs ou positifs sur l'analyte associés à l'ensemble des étapes du protocole analytique qui vont de l'échantillonnage jusqu'à la production du résultat. Le pourcentage de récupération se calcule de la façon suivante:

$$(\%) \text{ récupération} = \frac{C_f - C}{C_a} \times 100$$

Cf: concentration de l'échantillon fortifié

C: concentration de l'échantillon non fortifié

Ca: concentration ajoutée

Une fois tous les paramètres de la méthode mesurés, il est possible d'établir des comparaisons avec d'autres protocoles et de s'assurer que la méthode choisie s'applique bien au type d'analyse à faire. Les performances établies s'appuient sur une évaluation statistique du résultat, ce qui assure un meilleur jugement dans l'interprétation que l'on fait de ces caractéristiques.

L'objectif ici rappelle le fait d'abaisser des limites de détection déjà existantes, la démarche de validation des protocoles proposés prend une toute autre dimension au niveau de difficulté. En effet, la validation est établie dans la zone semi-quantifiable plutôt que dans la région beaucoup plus confortable du centre de la courbe d'étalonnage où il est recommandé de travailler puisque la précision y est maximale. Cependant, comme la teneur de la majorité des échantillons à doser se trouve à proximité de la limite de détection ou de quantification il était plus représentatif d'effectuer ces validations dans un milieu à faible teneur en métaux. Ce mode d'évaluation de la performance des protocoles analytiques reflète d'avantage notre situation puisque la zone de travail habituelle dans le cadre de cette étude est la zone représentée par la zone quadrillée de la figure 1. Le signal instrumental associé à des concentrations de l'ordre du ng/L étant très faible, les moindres fluctuations du signal d'une mesure à l'autre conduisent nécessairement à une augmentation de la marge d'erreur des résultats produits. L'évaluation des caractéristiques du protocole analytique à de faibles concentrations est donc appropriée.

Chapitre II

Abaissement de la limite de détection par la méthode de préconcentration

La détermination de la teneur de métaux à l'état de traces au niveau du ng/L dans des matrices environnementales est de plus en plus requise pour le suivi du contrôle de la pollution dans différents milieux. Ces dosages sont principalement effectués à l'aide de deux types d'équipements analytiques soit SAA-AE, c'est-à-dire la spectrométrie d'absorption atomique avec atomiseur électrothermique ainsi que ICP-MS soit la spectrométrie de masse couplée au plasma à couplage inductif. L'absorption atomique avec atomisation à la flamme (SAAF) n'est quant à elle pas envisageable pour le dosage des métaux à l'état de traces étant donné les limites de détection trop élevées. L'appareil utilisé dans le cadre de la présente étude est un spectromètre d'absorption atomique avec atomiseur électrothermique (SAA-AE) et se révèle très efficace pour le dosage de métaux à l'état de traces. Généralement on utilise ce type d'appareil lorsque les concentrations à mesurer se situent dans l'ordre du $\mu\text{g/L}$. Les méthodes pour le dosage à ce niveau de concentration sont validées sans problème puisque le signal analytique associé à ces concentrations est nettement différencié de celui du bruit de fond instrumental. Cependant, dans le cadre de cette étude, les limites de détection à atteindre se situent généralement dans l'ordre du ng/L. À ce niveau, certains éléments sont indétectables puisque le signal généré par l'atomisation est pratiquement nul. C'est à partir de cette situation que la préconcentration des échantillons devient nécessaire pour leur dosage par SAA-AE. Évidemment, à la suite de ces opérations

importantes sur les échantillons, il est nécessaire de valider ce nouveau protocole afin d'en établir les nouvelles limites. L'analyse statistique des données doit porter sur une série d'au moins 10 aliquotes d'un échantillon qui ont passé par toutes les étapes de la nouvelle méthode soit de l'échantillonnage jusqu'au dosage par SAA-AE.

D'autre part, ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) est aussi un équipement de plus en plus utilisé pour le dosage des métaux à l'état de traces. L'atomisation dans un plasma est plus efficace que celle réussie dans un tube de graphite et la détection par spectrométrie de masse assure une sensibilité supérieure. Le tableau suivant indique à titre indicatif les limites de détection qu'il est possible d'obtenir à l'aide de ce type d'équipement comparativement à celles d'autres techniques de pointe.

Tableau 1**Limites instrumentales de détection de certains métaux
selon la technique employée**

Élément	SAAF µg/L	SAA-AE µg/L	ICP-AES µg/L	ICP-MS µg/L
Aluminium	45	0,1	3	0,006
Argent	1,5	0,02	0,9	0,003
Arsenic	150	0,2	50	0,006
Béryllium	1,5	0,008	0,08	0,01
Cadmium	0,8	0,008	1	0,003
Chrome	3	0,03	2	0,02
Cobalt	9	0,15	1	0,0009
Cuivre	1,5	0,1	0,4	0,003
Fer	5	0,1	2	0,005
Mercure	300	0,6	1	0,004
Magnésium	0,15	0,004	0,07	0,007
Manganèse	1,5	0,035	0,4	0,002
Nickel	6	0,3	5	0,005
Plomb	15	0,06	10	0,001
Sélénium	100	0,3	50	0,06
Vanadium	60	0,1	0,5	0,002
Zinc	1,5	0,1	1	0,003

The Guide to Techniques and Applications of Atomic Spectroscopy.
The Perkin-Elmer Corporation, June 1995, CT, USA

On constate que les limites instrumentales de détection de ICP-MS sont systématiquement 100 à 1000 fois plus faibles que celles des autres instruments de dosage. Actuellement, il s'agit de l'instrument le plus sensible pour le dosage des métaux à l'état de traces. Cependant son utilisation est moins répandue et à peu près pas utilisé comme appareil de routine.

Un premier objectif visé par cette étude est de développer une technique capable d'atteindre un seuil de détection se situant dans l'ordre du ng/L pour les métaux Co,

Ni, et Pb, et dont l'instrument de mesure est SAA-AE. Présentement, à l'aide de ce type d'équipement et en utilisant les protocoles analytiques courants, il est possible de doser ces trois éléments avec un seuil de détection se rapprochant de 1 µg/L.

La matrice étudiée dans cette première partie du projet est l'eau d'un lac et de ses affluents, plans d'eau qui sont situés aux abords d'une future exploitation minière dans le nord québécois. La première étape consiste à déterminer le bruit de fond environnemental de 17 métaux lourds présents dans ces eaux avant que ne débutent les activités de la mine. Pour être en mesure de suivre l'évolution de tout apport associé à ce site d'exploitation minière, il est donc très important de détecter au niveau le plus bas possible les éléments d'intérêt. Le tableau 2 indique d'une part les limites de détection obtenues avec SAA-AE sans effort préalable de préconcentration d'échantillons d'eau de ce lac, et d'autre part, les objectifs à rencontrer.

Tableau 2

**Limites de détection obtenues et souhaitées de Co, Ni et Pb
par SAA-AE dans l'acide nitrique 0,2%**

Métal	LDM µg/L	LDM exigées µg/L	LDM visées µg/L
Co	0,5	0,05	0,005
Ni	0,5	0,5	0,01
Pb	1	0,1	0,1

Dans la première colonne on retrouve les limites de détection obtenues couramment selon les protocoles habituels. Quant à la LDM exigée, elle représente la valeur seuil à laquelle le bruit de fond environnemental doit maintenant être évalué. La LDM visée signifie un seuil idéal pour l'instant mais tout indique que dans un futur rapproché les

organismes gouvernementaux opteront pour ces nouvelles limites. L'étude de la préconcentration des échantillons dans ce chapitre vise l'atteinte de ces objectifs.

Sur la base des limites de détection normalement obtenues par SAA-AE dans des conditions normales d'utilisation du spectrophotomètre, il est donc nécessaire d'entreprendre une action afin de diminuer ces seuils de détection à des niveaux encore plus bas. Puisque l'appareil utilisé limite les dosages au niveau du $\mu\text{g/L}$, des techniques de préconcentration devront être utilisées afin d'augmenter le signal instrumental associé à de telles concentrations. L'évaporation contrôlée, l'extraction APDCP-MIBK, la concentration par injections multiples ainsi que la concentration par formation d'un complexe métal-ligand avec adsorption sur support solide (résine de type C_{18}) seront étudiées. Toutes ces méthodes ont comme but de concentrer l'analyte avant l'atomisation mais elles n'offrent pas toutes les mêmes avantages au niveau de la facilité du traitement de l'échantillon. La méthode qui sera retenue pour le dosage des échantillons d'eau devra répondre à deux critères de performance : la méthode devra permettre un seuil de détection le plus bas possible et elle devra être adaptée aux exigences de l'analyse de routine d'un grand nombre d'échantillons.

2.1 Instrumentation

Rappelons que le développement des nouveaux protocoles a été réalisé à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique avec atomiseur électrothermique de marque Perkin Elmer modèle 4100ZL muni d'un correcteur de bruit de fond à effet Zeeman. L'appareil est aussi équipé d'un échantillonneur automatique (AS-70) d'une capacité de 40 échantillons. Afin de maximiser le signal généré par l'analyte, des tubes de graphite à bouts fermés provenant de chez Perkin Elmer et portant le numéro de série B3 000655 (B3 000654) et le numéro de lot 53314-03/96 T-EC ont été utilisés. L'avantage que comportent ces tubes est de maintenir les vapeurs de l'analyte dans un espace plus restreint lors de l'atomisation et ainsi augmenter l'intensité du signal. Ces tubes ayant des parois plus épaisses offrent une meilleure résistance à l'usure que les tubes conventionnels. Un autre type de four au graphite a été utilisé dans le cas de la préconcentration par APDC-MIBK et la description de ce spectrophotomètre est reprise à la section 2.4.

Après l'injection de la solution dans le tube de graphite le programme de température s'enclenche. L'échantillon est premièrement séché à des températures relativement basses (110-130 °C). Par la suite il est calciné à une température variant de 400 à 1200 °C dans le but de le débarrasser de la matière organique s'il y a lieu. Cette étape est indispensable au bon déroulement du dosage car s'il reste de la matière organique associée à l'échantillon lors de l'atomisation, ceci se traduit par une augmentation du bruit de fond. L'étape de l'atomisation des métaux se déroule généralement autour de 2000 °C. C'est dans cet état qu'ils ont la propriété d'absorber la radiation électromagnétique à une longueur d'onde bien spécifique. Enfin, une étape de nettoyage est préconisée pour éliminer la contamination résiduelle due à la dernière atomisation.

Pour s'assurer d'un signal analytique optimum pour chacun des métaux dosés, tous les paramètres du programme de température doivent être optimisés. Bien que la période

de séchage soit sensiblement la même d'un élément à l'autre pour un même volume de solution injecté, les températures et les temps de calcination et d'atomisation sont par ailleurs très spécifiques à chaque élément. Une période de calcination trop courte ou à trop basse température a comme effet de diminuer la qualité du signal à cause de l'augmentation du bruit de fond. À l'opposé, un temps de calcination trop long ou encore si la calcination se déroule à température trop élevée, peut contribuer à la diminution du signal lors de l'atomisation puisqu'il y aura eu perte d'échantillon par volatilisation. La température d'atomisation doit aussi être ajustée de façon à ce qu'elle soit complète sur une période relativement courte qui est généralement de 5 secondes. Une température trop basse provoque un élargissement du pic d'atomisation qui peut même s'étendre au delà de la période d'atomisation. Une température trop élevée entraîne des pertes de l'échantillon et ainsi diminue le signal d'absorption de l'analyte. On retrouve à l'annexe A les programmes de températures pour le dosage de Co, Ni et Pb par SAA-AE à l'état de traces ainsi qu'à l'annexe B, pour tous les autres paramètres optimisés.

2.2 Préconcentration par évaporation contrôlée

En général lorsqu'on doit concentrer une solution, l'évaporation contrôlée est très rarement utilisée puisqu'il s'agit d'une technique qui a pour effet de charger la matrice au même rythme que le facteur de concentration recherché. De plus, cette technique est relativement difficile à exécuter puisque bien que la solution doit être chauffée près de la température d'ébullition pour que l'évaporation se fasse à une vitesse satisfaisante, elle ne doit jamais être portée à ébullition pour ne pas provoquer de pertes par éclaboussure.

L'effet de matrice est très important à considérer ici puisque les teneurs en métaux étant indétectables dans les conditions habituelles d'opération, il ne faut pas que l'augmentation du bruit de fond entraîné par l'augmentation de la force ionique de la solution ne vienne masquer le signal de l'analyte. Cette technique peut sembler à première vue inadéquate pour la concentration d'eau de surface. Mais si on tient compte de la conductivité des échantillons d'eau du lac dont il est question, elle se situe autour de 50-75 $\mu\text{S}/\text{cm}$, la teneur en sels dissous est faible et la matrice très peu chargée. C'est sur cette base qu'il est permis de croire que des résultats intéressants puissent être obtenus en préconcentrant la solution par évaporation contrôlée.

2.2.1 Matériel et protocole

Puisque la technique de dosage utilisée (SAA-AE) requiert de très faibles volumes par injection, l'évaporation contrôlée peut être faite sur une faible quantité d'échantillon et obtenir un volume final se situant autour de 3 à 5 mL seulement. Le volume initial de la solution est de 60 mL et il est mesuré à l'aide d'une balance analytique de façon à éviter tout risque de contamination due aux instruments de mesure des liquides. L'évaporation de la solution se fait sur des plaques chauffantes en évitant de la porter à ébullition pour éviter les projections et limiter les pertes et la

contamination des autres béchers. L'évaporation est poursuivie jusqu'à ce qu'il ne reste qu'une mince pellicule d'eau au fond du bécher qui correspond à environ 2 mL. Le temps d'évaporation est d'environ une heure. Il faut éviter d'évaporer à sec pour ne pas perdre les métaux volatils tels que le plomb et le cadmium ou favoriser l'adsorption des métaux sur les parois du bécher. Une fois la solution refroidie, le volume final est ajusté à 3 mL par différence de pesée. La concentration finale est 20 fois supérieure à la concentration initiale.

L'acide nitrique utilisé pour acidifier les solutions ou encore pour laver la verrerie est de qualité métaux traces et provient de chez Fischer Scientific co.. Toute la verrerie a préalablement trempée dans l'acide nitrique 10% pour une période d'au moins 24 heures. Elle est ensuite rincée à l'eau ultra pure au moins à trois reprises. Les échantillons une fois acidifiés ont une concentration de 0,2% v/v d'acide nitrique.

Toutes les manipulations sont réalisées dans une pièce réservée à ce projet. L'air qui entre dans le laboratoire est filtré et les surfaces de travail sont nettoyées régulièrement afin de prévenir la contamination. La décontamination des béchers est faite de façon à manipuler le moins possible la verrerie tout en favorisant un milieu très agressif pour que le nettoyage soit le plus efficace possible. Deux mL d'acide nitrique sont introduits dans chaque bécher et portés à ébullition jusqu'à ce que les parois soient recouvertes d'un film chaud d'acide nitrique. Après environ 5 minutes, les béchers sont rincés à l'eau ultra pure et placés à nouveau sur la plaque chauffante pour évaporer le surplus d'eau. Les béchers qui sont utilisés pour cette technique de préconcentration sont neufs et ils ne servent exclusivement qu'à ce projet.

2.2.2 Développement de la méthode

Le protocole de préconcentration par évaporation contrôlée a été validé selon les critères déjà énumérés au chapitre précédent. Au tableau 3 on retrouve les données statistiques se rapportant à la préconcentration d'un échantillon qui a été partagé en 10 aliquotes et qui ont suivi chacune des étapes du protocole de préconcentration par évaporation contrôlée avant d'être dosées. Le programme de température utilisé dans cette section est celui de l'annexe A. L'étalonnage a été réalisé à l'aide d'une seule injection de 25 µL sur un domaine linéaire de 0 à 20 µg/L pour chaque élément.

Tableau 3

Validation du protocole analytique pour le dosage du cobalt, plomb et nickel par la méthode de préconcentration par évaporation contrôlée (facteur de concentration 20X)

	Co µg/L	Ni µg/L	Pb µg/L
Concentration attendue (CA)	0,25	0,50	0,50
Échantillon contrôle (EC)	0,25	0,63	0,84
Écart type	0,01	0,02	0,04
LDM	0,03	0,06	0,13
LQM	0,11	0,18	0,45
Répliquabilité	0,25±0,01	0,63±0,01	0,84±0,01
Écart entre EC et CA (%)	0	26	68

Sur la première ligne du tableau on retrouve la concentration de la solution qui a servi aux essais de préconcentration. Elle est préparée par dilution d'une solution mère concentrée. Toutes les solutions étalons primaires utilisées dans le cadre de ces

travaux proviennent des fournisseurs Fisher Scientific Company et Aldrich Chemical Company. L'échantillon contrôle qui a été utilisé pour l'étude de la préconcentration par évaporation contrôlée a été préparé à partir d'un étalon primaire différent de celui utilisé pour l'étalonnage de l'appareil dont la valeur est certifiée à (1000 ± 10) ppm. Les données des autres lignes sont des valeurs se rapportant au dosage des 10 aliquotes de l'échantillon contrôle. À ces niveaux de concentration, il est normal que la moyenne des réplica ne soit pas exactement égale à la concentration calculée. Les performances obtenues avec Ni et Pb sont moins bonnes au niveau de l'écart entre l'échantillon contrôle et la valeur attendue puisqu'il y a contamination par ces métaux que l'on retrouve même dans l'acide servant à la préparation des échantillons ainsi que sur le matériel utilisé même après sa décontamination. Cette contamination est aussi responsable de l'augmentation de la LDM pour ces métaux puisqu'elle n'est pas toujours constante et que l'écart type calculé sur les réplica est nécessairement plus élevé.

2.2.3 Interférences

Il a été mentionné précédemment que la concentration par évaporation apportait inévitablement le problème de la concentration de la matrice en même temps que celle de l'analyte. Puisque les échantillons d'eau avec lesquels nous travaillons ici ont une conductivité de l'ordre de $50 \mu\text{S}/\text{cm}$, l'augmentation de la teneur d'un facteur 20 entraîne une augmentation de la conductivité du même ordre. Rappelons ici que la conductivité est un paramètre facile à mesurer et qu'il correspond fidèlement à la teneur de sels dissous responsable des effets de matrice. La conductivité finale des échantillons se situe donc par la suite de cette opération autour de $1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, ce qui est une conductivité relativement élevée. Cependant, comme le signal de l'analyte est d'autant plus augmenté, il est possible grâce au correcteur de bruit de fond à effet Zeeman d'obtenir un signal distinct de celui du bruit de fond et de doser des échantillons concentrés par cette méthode sans problème même à ces valeurs de conductivité. Mais bien sûr on peut s'attendre à ce que la conductivité limite la

méthode de préconcentration. Pour en connaître les limites, une matrice légèrement plus chargée a aussi été étudiée. L'eau du robinet possède une conductivité qui se situe autour de 180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ce qui est à environ 4 fois la valeur de la conductivité des échantillons d'eau analysés jusqu'à maintenant. Au tableau 4, on montre les valeurs qu'atteint la conductivité de l'eau du robinet qui a été concentrée par évaporation.

Tableau 4

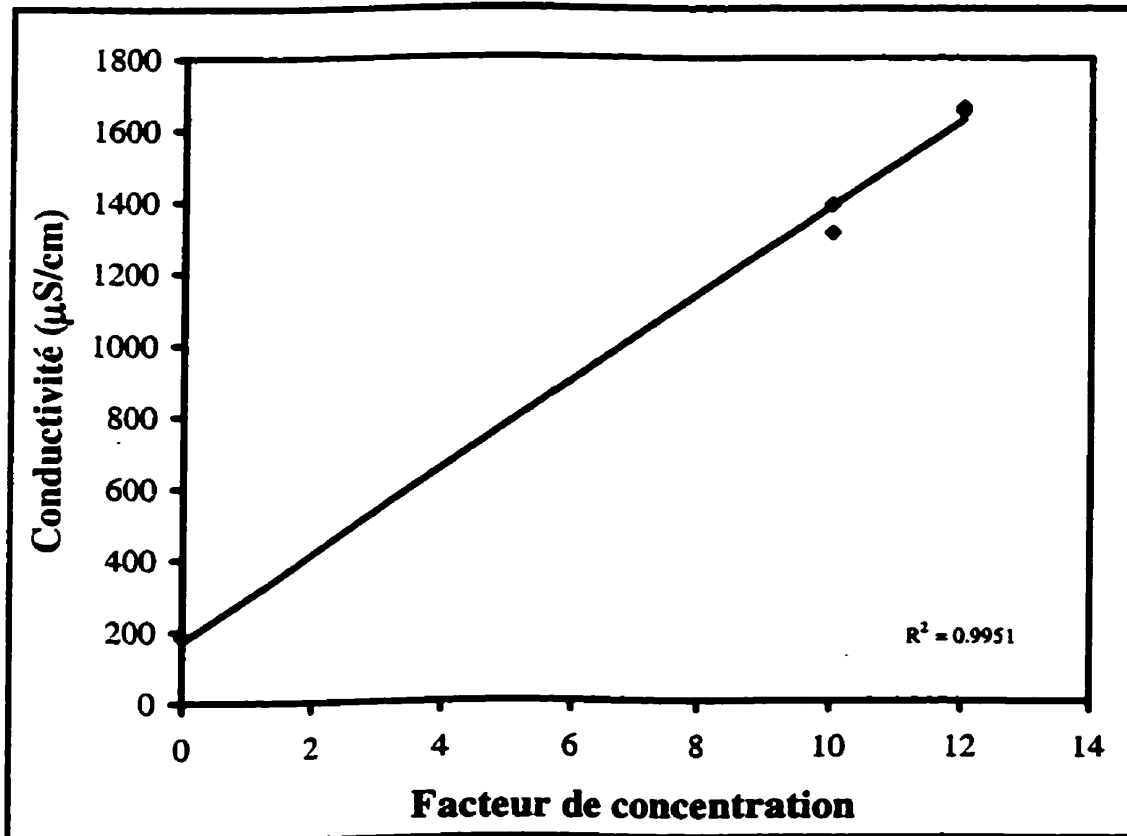
**Conductivité de l'eau du robinet en fonction
du facteur de concentration**

Échantillons	Facteur de concentration	Conductivité $\mu\text{S}/\text{cm}$
Eau du robinet d'origine	0	183
Eau du robinet concentrée par évaporation	10	1310
	10	1390
	12	1650
	12	1660

Le facteur de concentration maximum qu'il est possible d'atteindre avant que les sels ne précipitent est de 12. Comme la précipitation des sels dissous entraîne en partie les métaux par coprécipitation ou par adsorption, il ne sera pas possible de concentrer un échantillon d'eau par évaporation au delà de la limite de la précipitation. Chaque type d'eau présentera un facteur de concentration différent selon sa teneur de sels dissous. Le graphique 1 montre que la relation entre la conductivité de l'eau et le facteur de concentration est linéaire.

Graphique 1

**Conductivité de l'eau du robinet en fonction
du facteur de concentration**



2.3 Préconcentration par injections multiples

La préconcentration de l'analyte par injections multiples dans l'appareil (SAA-AE) de la solution à doser est une autre voie utilisée pour augmenter le signal lors de l'atomisation. Cette technique permet en effet de concentrer l'échantillon d'un facteur 5 à 10 sans faire de manipulations directes sur la solution. Normalement un dosage par SAA-AE requiert un volume d'injection de 20 μL pour le fonctionnement habituel. Cependant, lorsque la concentration devient inférieure à 1 $\mu\text{g/L}$, l'injection de 20 μL n'apporte plus suffisamment d'analyte dans le tube de graphite pour obtenir un signal adéquat. Par ailleurs, l'injection successive de plusieurs aliquotes totalisant un volume final de 100 à 200 μL permet d'obtenir une meilleure sensibilité et d'abaisser le seuil de détection des métaux à doser.

Cependant il n'est pas possible d'introduire un volume entre 100 et 200 μL en une seule injection puisque le diamètre d'une goutte de ce volume s'étend sur une trop grande surface à l'intérieur du tube de graphite. Entre chacune des injections, un temps de séchage est alloué afin de permettre à la goutte injectée précédemment de sécher et de déposer son contenu sur les parois du tube. Deux approches sont utilisées pour ce qui est du mode d'injection. Une première développée par P. Bermejo-Barrera et coll. [1] consiste à injecter à plusieurs reprises un volume de 20 μL jusqu'à l'obtention du volume final désiré. Chaque portion de 20 μL est alors séchée avant l'injection suivante. L'injection d'un aussi faible volume (20 μL) permet de raccourcir le temps de séchage comparativement à celui nécessaire pour un volume d'injection plus grand. Le tableau 5 présente le programme de température utilisé par ce groupe de recherche pour la préconcentration par injections multiples pour le dosage de Ni.

Tableau 5

**Programme de température pour le dosage par
injections multiples par SAA-AE selon P. Bermejo-Barrera et coll.**

Programme de température	Température °C	Temps (s)		Débit d'argon mL/minute
		montée	durée	
Séchage	130	1	5	300
	150	5	30	300
Calcination	1700	10	10	300
Atomisation	2100	0	3	0
Nettoyage	2600	1	3	300

Lampe à cathode creuse en nickel, longueur d'onde utilisée : 232,0 nm, courant de la lampe : 25 mA, largeur de la fente : 0,2 nm, temps d'intégration : 3s, mesure du signal selon l'air sous la courbe. Transverse Heated Graphite Atomizer (THGA) avec plate-forme intégrée.

Il faut généralement compter environ 1,5 seconde par microlitre d'injection comme temps de séchage. Dans ce cas-ci, le temps de séchage en combinant les deux étapes est de 41 secondes pour 20 μL d'injection. La température d'injection selon ce protocole a été fixée à 20 °C. Cependant, ce groupe a aussi fait des essais d'injections de 40 μL et la température du tube au moment de l'injection était de 120 °C. La vitesse du piston de la seringue d'injection a aussi été réduite au maximum, à savoir à 40% de sa vitesse habituelle afin d'obtenir la goutte la moins étendue possible tout en favorisant le début de l'évaporation durant l'injection.

Une deuxième approche que nous avons élaborée pour la préconcentration par injections multiples consiste à injecter un volume de solution plus important pour atteindre le volume final avec moins d'injections. Par contre le temps de séchage doit être augmenté en conséquence afin d'assécher complètement le tube avant l'injection suivante. Les programmes de température pour les éléments Co, Ni et Pb dans ces nouvelles conditions se retrouvent aux tableaux 6, 7 et 8. Le volume d'échantillon

injecté qui a été retenu pour la méthode développée ici est de 50 μL . Au delà de ce volume, les résultats ne sont pas répétables à cause de la diffusion de la solution dans le tube.

Avec un volume d'injection de 50 μL , la température du tube de graphite au moment de l'injection est fixée à 90 °C et la vitesse du piston de la pipette réglée à 40% de sa vitesse maximale. Le choix de la température d'injection est fait en tentant de limiter les éclaboussures sur les parois du tube qui surviennent à une température trop élevée lors de l'injection et qui modifient l'allure du pic d'atomisation. Une atomisation irrégulière due à la dispersion de l'analyte dans le tube donne un pic déformé et puisque la mesure de l'absorbance se fait en mesurant l'aire sous le pic, la lecture de l'absorbance est faussée. Il devient alors impossible d'étalonner l'appareil dans de telles conditions puisque le signal obtenu lors de l'atomisation n'est plus linéaire en fonction de la concentration de l'analyte. Il y a perte de matière par diffusion hors de la zone d'interaction entre le faisceau lumineux et l'analyte ou condensation précoce dans les zones plus froide du four. Afin de prévenir ces fluctuations, la température d'injection a donc été fixée sous la valeur de la température d'ébullition de l'eau même si Bermejo-Barrera et coll. [1] n'ont pas observé le phénomène à 120 °C.

Comme la température de calcination est très élevée par rapport à la température de séchage, il faut s'assurer que l'intérieur du tube où se trouve l'échantillon est bien sec avant d'atteindre la nouvelle température sinon des microgouttelettes éclatent sur les parois du tube et déformeront le pic d'atomisation. D'ailleurs si la période de séchage n'est pas suffisamment longue un léger crépitement se fait entendre à l'intérieur du tube dû à l'éclaboussure provoquée par la brusque montée de température. La meilleure façon d'évaluer la période de séchage adéquate est d'utiliser un miroir situé au dessus du trou d'injection et d'observer la formation de la vapeur d'eau à la surface du miroir. Lorsqu'il n'y a plus de formation de vapeur d'eau, c'est que la période de séchage est complète.

Tableau 6

Programme de température pour le dosage par injections multiples du cobalt par SAA-AE avec un volume d'injection de 50 μ L

Programme de température	Température °C	Temps (s)		Débit d'argon mL/minute
		montée	durée	
Séchage	110	1	35	250
	130	5	40	250
Calcination	1000	5	15	250
Atomisation	2400	0	5	0
Nettoyage	2500	1	4	250

Tableau 7

Programme de température pour le dosage par injections multiples du nickel par SAA-AE avec un volume d'injection de 50 μ L

Programme de température	Température °C	Temps (s)		Débit d'argon mL/minute
		montée	durée	
Séchage	110	1	35	250
	130	5	40	250
Calcination	1000	5	10	250
Atomisation	2300	0	5	0
Nettoyage	2500	1	5	250

Tableau 8

Programme de température pour le dosage par injections multiples du plomb par SAA-AE avec un volume d'injection de 50 μ L

Programme de température	Température °C	Temps (s)		Débit d'argon mL/minute
		montée	durée	
Séchage	110	1	35	250
	130	5	40	250
Calcination	1000	5	10	250
Atomisation	1500	0	5	0
Nettoyage	2400	1	5	250

Nous préconisons deux injections de 50 μ L comparativement aux 5 injections de 20 μ L selon P. Bermejo-Barrera et coll.[1]. La durée du séchage pour les deux injections est ramenée à 162 secondes comparativement à 205 secondes selon leur protocole, notre méthode se révèle donc plus rapide pour 100 μ L d'injection.

Les températures de calcination et d'atomisation ont été sélectionnées selon les critères habituels. La température optimale de calcination est celle qui permet l'atomisation subséquente sans perte de signal alors que la meilleure température d'atomisation est celle qui donne le signal analytique le plus élevé. On sait qu'une température d'atomisation trop faible diminue le rendement de l'atomisation et que la température trop élevée conduit à une perte d'échantillon. Il est à noter que le courant de gaz est interrompu durant l'atomisation pour éviter les fluctuations du signal causées par la dispersion de l'analyte à l'intérieur du tube de graphite. Ceci permet d'obtenir une sensibilité optimale.

Les conditions que nous avons développées permettent d'effectuer tout le programme de température sur une période de 4,5 minutes par échantillon comparativement à 6

minutes selon la technique de P. Bermejo-Barrera et coll [1]. À grande échelle, l'économie de temps peut être appréciable puisqu'il est possible de doser environ 13 échantillons à l'heure comparativement à un maximum de 10 échantillons selon la technique à 5 injections. Les deux méthodes utilisent le même type de spectrophotomètre mais nous croyons qu'il est préférable d'utiliser des tubes à bouts fermés comme il a déjà été mentionné.

Tableau 9

Comparaison des performances des deux méthodes d'injection multiple pour le dosage du nickel

Méthode	Temps	LDM	Matrice
	Minutes	ng/L	
Présente étude	4,5	60	Eau lac
P. Bermejo-Barrera et coll.	6	200	Eau mer

Dans ces conditions d'opération il nous a été possible de valider le protocole analytique et d'obtenir pour le nickel un seuil de détection de 0,06 $\mu\text{g/L}$ comparativement à 0,2 $\mu\text{g/L}$ pour le groupe de P. Bermejo-Barrera et coll.[1]. La différence entre les deux valeurs de la LDM s'explique par le fait que leur étude a porté sur le dosage du nickel dans l'eau de mer. Comme la conductivité de cette eau est de l'ordre de 1000 $\mu\text{S/cm}$, l'effet de matrice a un impact plus important sur le dosage que dans le cas d'eau douce. Le tableau 10 montre les valeurs des paramètres de la validation des trois protocoles de dosage pour le cobalt, le nickel et le plomb selon la méthode de préconcentration à deux injections de 50 μL . La concentration obtenue est la valeur calculée à partir des 10 aliquotes mesurées.

Tableau 10

**Validation du protocole analytique selon la
technique de préconcentration par injections multiples
(2 injections de 50 μ L) par SAA-AE**

Paramètres	Cobalt μ g/L	Nickel μ g/L	Plomb μ g/L
Concentration attendue (CA)	0,40	0,25	0,50
Échantillon contrôle (EC)	0,34	0,20	0,49
Écart type	0,02	0,02	0,03
LDM	0,07	0,06	0,09
LQM	0,25	0,21	0,32
Répliquabilité	0,34 \pm 0,02	0,20 \pm 0,01	0,5 \pm 0,2
Écart entre EC et CA (%)	-15	-20	-2

La technique de préconcentration par injections multiples permet d'obtenir des seuils de détection relativement bas. Cependant, comme pour le cas de la préconcentration par évaporation contrôlée, le bruit de fond augmente avec le facteur de concentration. Ceci a comme conséquence d'augmenter l'écart type entre les mesures ce qui conduit à l'augmentation de la LDM. Il est normal ici de se retrouver avec un seuil de détection inférieur pour le nickel (tableau 9) puisque la teneur en sels dissous des échantillons aqueux, et par conséquent la sévérité d'éventuels effets de matrice, est beaucoup plus faible que celle des échantillons d'eau de mer de P. Barrera et coll.

2.4 Préconcentration par extraction solvant-solvant (APDC-MIBK)

La technique de préconcentration par extraction solvant-solvant communément appelée extraction APDC-MIBK a été largement employée par le passé et constitue une méthode reconnue [2]. Cette méthode a d'abord été mise au point pour concentrer les métaux en solution aqueuse pour leur dosage par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation à la flamme (SAAF). La méthode est simple et agit par formation d'un complexe métal-ligand qui est extrait avec un solvant organique non miscible avec l'eau. Le ligand en question est l'ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC). Il a la propriété de former des complexes stables avec les métaux Ag, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn. Une fois le complexe formé, il est extrait avec une portion de méthyl isobutyl cétone (MIBK). Les métaux qui se trouvaient dispersés dans un volume connu d'eau se retrouvent maintenant concentrés en totalité dans une petite quantité aussi connue de MIBK. C'est cette solution organique qui est ensuite introduite dans la flamme.

Il est permis de croire que cette technique pourrait vraisemblablement être aussi efficace pour abaisser les limites de détection de métaux au niveau du ng/L, c'est-à-dire tel qu'on les mesure par SAA-AE. Comme la teneur des échantillons qui seront mesurés ici est de 100 à 1000 fois inférieure à celle des solutions pour lesquelles la méthode avait été développée originalement, la validation analytique doit être reprise puisqu'il n'est pas évident à première vue que cette méthode puisse être applicable à la préconcentration de métaux à de si faibles teneurs.

Le protocole instrumental choisi est aussi différent de celui qui est utilisé pour les déterminations en solution aqueuse. En effet, le MIBK ne possédant pas la même température d'ébullition ni la même tension de vapeur que celles de l'eau, ceci mènera à des conditions de séchage différentes. On devra également prendre en considération le fait que le complexe APDC-métal introduit une plus grande quantité de matière organique dans le tube de graphite. Donc la température de calcination devra être ajustée en conséquence.

De même pour l'étalonnage il doit être fait dans des conditions identiques à celles des solutions à doser. Les étalons sont extraits de la même façon que le sont les échantillons. L'erreur sur les résultats augmente en conséquence puisque des manipulations supplémentaires s'ajoutent ici. Toute la démarche de validation du protocole analytique doit donc être reprise pour établir si la méthode répond à l'objectif d'abaissement des limites de détection.

Cette méthode comporte cependant une limite quant au facteur de concentration qu'il est possible d'atteindre. En effet, lorsque les proportions de MIBK : Eau dépassent le rapport 1:20, il y a des pertes et il devient difficile de récupérer suffisamment de MIBK contenant l'analyte pour les fins d'analyse. Celui-ci étant partiellement miscible dans l'eau, il est difficile d'aller au-delà de cette limite. Nous avons donc retenu un facteur de concentration 20X.

2.4.1 Matériel et protocole de préconcentration

La validation du protocole pour le dosage des métaux par préconcentration APDC-MIBK a été réalisée avec un spectromètre d'absorption atomique avec atomiseur électrothermique de marque Varian modèle SpectrAA 10/20 avec injecteur automatique et correcteur de bruit de fond avec lampe au deutérium. Les réactifs utilisés sont les suivants :

- Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC), spectrosol® BDH Chemicals Ltd.
- Méthyl isobutyl cétone, Fisher Scientific co.
- Eau de qualité HPLC, Barnstead (NANOpure II)

Puisqu'il s'agit d'une méthode destinée à l'analyse de métaux traces, toute la verrerie utilisée pour ces manipulations a préalablement été décontaminée à l'acide nitrique 10% et rincée à l'eau ultra pure au moins à trois reprises. Le protocole utilisé ici pour éviter toute trace de contamination est quelque peu modifié par rapport à celui proposé à la référence [2].

Protocole d'extraction

1. Mesurer dans une fiole jaugée de 250 mL à l'aide d'une balance analytique 200 mL d'échantillon ou de la solution étalon.
2. Ajouter 4 gouttes de méthyle orange 0,01% à la solution. Cet indicateur tourne dans la zone de pH 3,2-4,4 et l'extraction de Co, Ni, Pb est optimale à ces valeurs de pH. On a constaté qu'il faut éviter d'utiliser une électrode puisque celle-ci contribue à la contamination à un niveau inacceptable compte tenu des teneurs à mesurer.
3. Ajuster le pH jusqu'au point d'équivalence avec HNO_3 ou NH_4OH 1N à l'aide d'une pipette Pasteur et s'assurer que l'indicateur reste rouge avant de continuer. Si la solution devient jaune, on ajoute une goutte d'acide nitrique 1N pour que l'indicateur revienne au rouge. Le pH d'extraction du nickel est juste à la limite de l'indicateur puisque sa plage d'extraction optimale se situe dans l'intervalle de pH de 2-4. En maintenant la coloration de l'indicateur au rouge, on s'assure un pH autour de 3,2 qui est suffisant pour une extraction efficace.
4. Ajouter à la solution 1 mL d'une solution d'APDC 4% et agiter quelques secondes.
5. Ajouter 10 mL de MIBK et agiter environ 30 secondes.

6. Compléter le volume de la fiole jaugée et retirer la phase organique à l'aide d'une pipette Pasteur. Cette phase est immédiatement transférée dans une cellule de l'échantillonneur automatique pour dosage.

La courbe d'étalonnage est obtenue à partir d'étalons extraits de la même façon que les échantillons et des blancs constitués de HNO_3 0,2% sont aussi préparés. Pour valider la méthode, 10 solutions de concentration connue sont concentrées selon ce protocole et sont dosées individuellement.

2.4.2 Programme de température

Les tableaux 11, 12, et 13 donnent des valeurs du programme de température pour chacun des métaux Co, Ni et Pb. Les valeurs ont été ajustées en tenant compte du fait que bien sûr la vitesse d'évaporation du solvant MIBK est différente de celle de l'eau et aussi que la sensibilité de la méthode est différente pour chaque métal. C'est pourquoi le volume des injections n'est pas le même pour les trois métaux. En effet, deux injections de 55 μL ont été utilisées pour le cas du cobalt, une seule de 55 μL pour le nickel et une injection de 30 μL est suffisante pour le plomb.

Tableau 11

**Programme de température pour le dosage
du cobalt dans la phase de MIBK par SAA-AE**

Programme de température	Température °C	Temps (s)		Débit d'azote L/minute
		montée	durée	
Séchage	100	5	0	3
	110	15	0	3
	120	25	0	3
Calcination	750	5	10	3
	750	0	2	0
Atomisation	2300	1,1	0,5	0
Nettoyage	2500	2	0	3

Deux injections de 55 µL, courbe d'étalonnage de 0 à 200 ng/L

Tableau 12

**Programme de température pour le dosage
du nickel dans la phase de MIBK par SAA-AE**

Programme de température	Température °C	Temps (s)		Débit d'azote L/minute
		montée	durée	
Séchage	100	5	0	3
	110	15	0	3
	120	25	0	3
Calcination	750	5	10	3
	750	0	2	0
Atomisation	2400	1	2	0
Nettoyage	2600	2	0	3

Une injection de 55 µL, courbe d'étalonnage de 0 à 1000 ng/L

Tableau 13

**Programme de température pour le dosage
du plomb dans la phase de MIBK par SAA-AE**

Programme de température	Température °C	Temps (s)		Débit d'azote L/minute
		montée	durée	
Séchage	100	5	0	3
	110	20	0	3
	120	10	0	3
Calcination	400	5	10	3
	400	0	2	0
Atomisation	2000	1	2	0
Nettoyage	2500	2	0	3

Une injection de 30 µL, courbe d'étalonnage de 0 à 2000 ng/L

Puisque MIBK se volatilise plus facilement que l'eau, le volume de solvant introduit affecte peu la durée de la période de séchage d'un protocole à l'autre. Cependant un temps minimum de 35 secondes est requis pour le plomb même si le protocole nécessite une seule injection de faible volume.

2.4.3 Validation du protocole de dosage de Co, Ni et Pb

Puisqu'en définitive la matrice analytique est constituée d'un solvant organique et qu'une méthode d'étalonnage spécifique à cette matrice doit être appliquée, le domaine d'étalonnage de chacun des trois métaux a été adapté en fonction de la LDM attendue ainsi que selon le domaine de linéarité de chaque élément. Pour s'assurer que la courbe d'étalonnage est fiable, une solution de contrôle pour chacun des métaux dont la teneur se situe dans le domaine de travail est extraite afin de confirmer l'efficacité de l'extraction. Il est essentiel de faire une telle

vérification puisque toutes les déterminations subséquentes reposent sur la qualité de la courbe d'étalonnage.

Pour chaque élément, 10 aliquotes d'une solution de concentration connue sont concentrées selon le protocole décrit. Le tableau 14 montre les valeurs des paramètres de la validation du protocole pour doser Co, Ni et Pb par la méthode de préconcentration par extraction APDC-MIBK et de mesure par SAA-AE.

Tableau 14

**Validation du protocole analytique par la méthode
de préconcentration APDC-MIBK**

Paramètre de validation	Cobalt ng/L	Nickel ng/L	Plomb ng/L
Concentration attendue (CA)	97	244	526
Échantillon contrôle (EC)	100	250	500
Écart type	4	13	16
LDM	11	39	48
LQM	38	129	159
Réplicabilité	97±2	144±8	526±9
Écart entre EC et CA (%)	-3	-2	5

Cette méthode de dosage par préconcentration par extraction solvant-solvant se révèle relativement performante surtout en ce qui concerne les LDM obtenues. Pour le cobalt l'objectif de 5 ng/L n'est pas encore atteint mais la méthode permet tout de même un seuil de détection de 11 ng/L ce qui s'approche de la limite souhaitée. Cependant comme il est indiqué au tableau 2, le premier objectif concernant le cobalt était fixé à 50 ng/L, objectif atteint ici. Pour le nickel, les objectifs concernant les LDM exigées et souhaitées sont respectivement de 100 et 10 ng/L. Comme dans le cas du cobalt, la limite exigée de 100 ng/L est atteinte mais il reste encore quelques améliorations à apporter pour l'abaisser à 10 ng/L. En ce qui concerne le plomb, un seul objectif à 100 ng/L a été fixé. L'extraction APDC-MIBK permet aussi de l'atteindre. Cependant le

plomb étant relativement plus volatil, il est possible que le complexe formé avec APDC se volatilise plus facilement lors des périodes de calcination et d'atomisation et qu'il y ait parfois des pertes ce qui rend la méthode plus difficile à reproduire. Une façon de contrer ceci est d'abaisser la température d'atomisation pour augmenter la stabilité du signal. De plus, la température de calcination est aussi diminuée pour la même raison. Malheureusement, on observe simultanément un élargissement du pic d'atomisation et une légère diminution du signal.

Même si les performances obtenues avec cette méthode sont assez concluantes, il faut cependant prendre conscience qu'à grande échelle il peut être fastidieux d'utiliser cette méthode. En effet, il est difficile d'automatiser tout ce protocole pour réaliser plusieurs extractions simultanément. De plus, la méthode nécessite un volume d'échantillon relativement plus grand soit 200 mL pour obtenir un facteur de concentration 20X étant donné la miscibilité partielle de MIBK dans l'eau. En fait la récupération de MIBK est de l'ordre de 60% lorsqu'on applique un facteur de concentration 20X. Rappelons que cette phase organique contenant les métaux complexés est recueillie à la surface de l'eau dans la fiole jaugée et qu'elle est immédiatement transférée dans une cellule à échantillon pour dosage par SAA-AE.

2.5 Préconcentration par formation d'un complexe métal-ligand et séparation sur résine de type C₁₈

Ces dernières années une nouvelle technique de préconcentration des métaux avant leur dosage par SAA-AE ou ICP-MS a fait son apparition. Cette méthode propose d'abord la formation d'un complexe en milieu aqueux puis, la solution contenant le complexe est éluée sur une résine où le complexe est adsorbé. Avec un éluant spécifique les métaux seront par la suite désorbés de la résine et ils se trouveront concentrés dans un volume final beaucoup plus faible que le volume initial. On trouve déjà dans la littérature de l'information utile à ce sujet [3-10]. Les principales différences entre chacune de ces méthodes se situent essentiellement autour de la nature du ligand utilisé ainsi que du type de résine qui sert à la séparation du complexe métallique.

Des ligands tels que le bis(carboxyméthyl) dithiocarbamate [11], l'acide N-méthylfurohydroxamic (N-MHA) [12] ainsi que le butane-2,3-dione bis(N-pyridinoacétyl hydrazone) [13] ont été utilisés par le passé. Ces ligands ont la propriété de complexer la majorité des métaux bivalents tels que Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb et Co mais malheureusement ils forment des complexes insolubles dans l'eau. L'adsorption sur les parois du récipient de l'échantillon ou à l'intérieur du tube de transfert du contenant de l'échantillon jusqu'à la colonne de rétention fait en sorte que le rendement global du processus de préconcentration avec ces ligands est plus faible en raison des pertes qui peuvent survenir.

Différentes résines sont aussi utilisées pour la rétention des complexes. Les plus courantes sont une résine de type XAD-4 [4], la C₁₈ sur base de gel de silice [3, 7, 10], l'acide cellulosique 8-hydroxyquinoline-5-sulphonique (sulphoxine cellulose) [9] ainsi qu'une résine de type C₁₈ fixée sur base de polystyrène [8].

Aucun de ces ligands combiné à la résine utilisée dans chacun des protocoles cités n'est approprié dans le cadre de la présente étude. Deux critères justifient ce choix.

Premièrement ils n'offrent pas une bonne adsorption sur les différentes résines utilisées [3-9]. Le complexe métal-ligand n'est pas toujours très stable et ceci entraîne une baisse de la performance quant au pourcentage de récupération. De plus les débits d'élution proposés dans ces méthodes sont lents et de l'ordre de 1-2 mL/minute. C'est donc dire que pour concentrer un échantillon de 100 mL, il faut entre 50 et 100 minutes. Il faut noter également qu'à des débits supérieurs à 2 mL/minute, le taux de récupération des métaux s'abaisse suffisamment pour qu'il ne soit pas possible de travailler à plus haut débit. Un autre inconvénient avec ces ligands c'est qu'ils sont difficiles soit à obtenir commercialement ou soit à synthétiser.

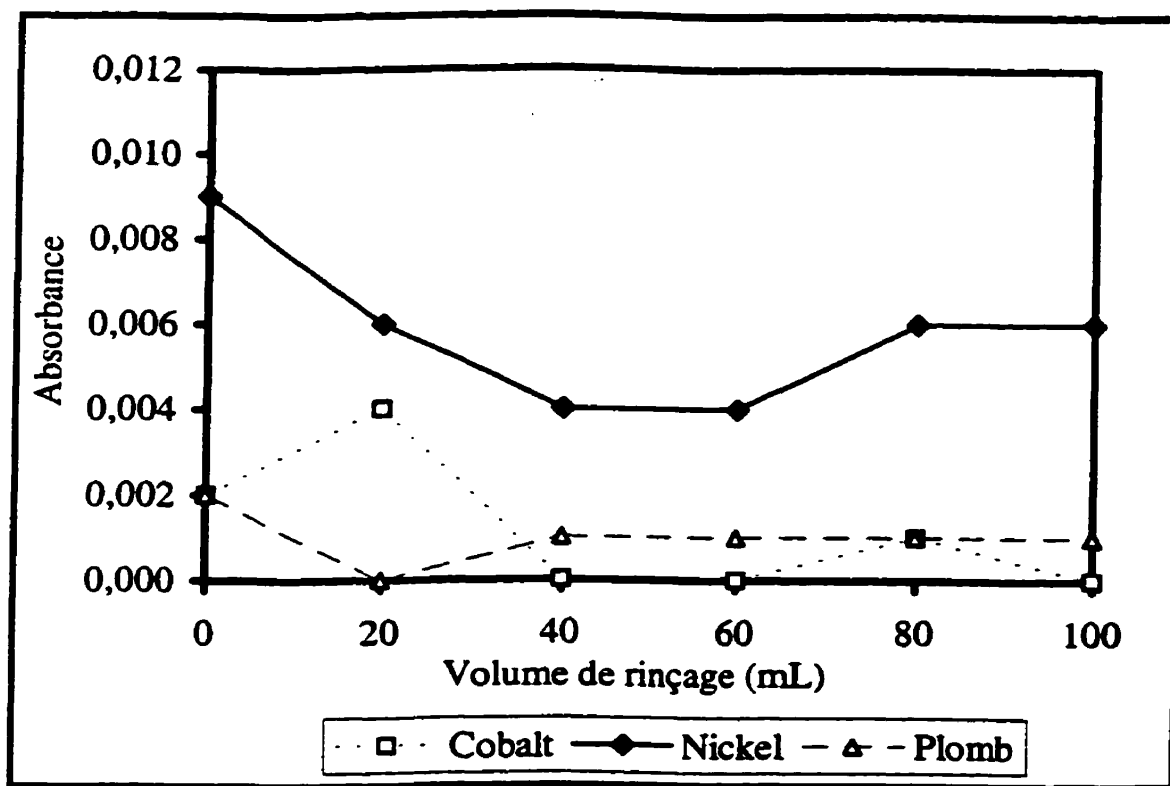
Une autre technique de préconcentration proposée dans la littérature est cependant beaucoup plus intéressante tout en s'appuyant sur le même principe de formation d'un complexe et sa rétention sur résine. King et Fritz [5] ont synthétisé le ligand bis(2-hydroxyéthyl) dithiocarbamate qui a la propriété de complexer les métaux solubles en milieu aqueux. Bien que ce ligand ne soit pas disponible commercialement, il n'en demeure pas moins très facile à synthétiser selon le protocole qu'ils ont élaboré. Une résine de type XAD-4 a été utilisée pour les essais de préconcentration qu'ils ont menés. Les résultats sont concluants mais le pouvoir de rétention de la résine fait en sorte que le débit d'élution de la solution à concentrer doit être inférieur à 1 mL/minute. Pour remédier à ce problème, le groupe de Wells et Bruland [8] a repris le ligand synthétisé par King et Fritz mais en utilisant une résine de type C₁₈ fixée sur base de polystyrène (BPR-80, 20-50 µm). Ce type de résine a été fabriqué spécialement par la firme Benson Polymeric (Sparks). Cette résine a les mêmes caractéristiques qu'une résine C₁₈ sur base de gel de silice mais elle contient moins d'impuretés métalliques. Cependant, comme cette résine est aussi difficile à obtenir commercialement, le protocole qui est développé ici est plutôt inspiré de celui proposé par Wells et Bruland [8] mais avec une résine différente. Rappelons de plus que le protocole qu'ils ont développé l'a été en fonction de dosages par ICP-MS. Certaines modifications ont donc été apportées pour que la méthode soit applicable à des dosages par SAA-AE.

Le protocole proposé est en fait une version modifiée de celui élaboré antérieurement par King et Fritz [5]. Ils ont réussi à faire augmenter la vitesse d'élution de 1 mL/minute à au moins 10 mL/minute. Cette amélioration rend la méthode maintenant beaucoup plus attrayante pour l'application en série.

2.5.1 Préparation de la colonne chromatographique

La résine utilisée ici est de type C_{18} fixée sur base de gel de silice et qui provient de chez Varian. Des colonnes d'un volume de 3 mL sont remplies avec 200 mg de la phase stationnaire. Cette colonne a été utilisée de préférence aux autres en raison de son coût relativement bas et de la facilité avec laquelle on peut l'obtenir chez plusieurs fournisseurs. Comme l'affirment Wells et Bruland [8], ce type de résine est plus susceptible de présenter des contaminations métalliques dues au support de silice. Pour obtenir la colonne la moins contaminée possible, nous avons introduit une étape de nettoyage avant de procéder aux extractions.

La colonne est rincée avec une solution d'acide nitrique 1N dans le méthanol. C'est cette même solution qui sert aussi pour désorber le complexe métal-ligand une fois l'échantillon élué sur la colonne. Un volume total de 100 mL de la solution HNO_3 : MeOH 1N est passé sur la colonne à une vitesse d'environ 10 mL/minute afin d'éliminer les impuretés métalliques. Ce volume de rinçage a été établi suite à l'étude de la décontamination par rapport au nombre nécessaire de lavages successifs de la colonne tel qu'il est montré au graphique 2. Des portions de 20 mL chacune sont introduites à chaque fois et elles ont été dosées pour chacun des trois métaux pour connaître l'état de la contamination de la colonne.

Graphique 2**Contrôle de la contamination métallique de la résine C₁₈**

D'après ce graphique on constate que du nickel demeure toujours sur la résine même après le lavage. C'est en fait un obstacle à l'abaissement de la limite de détection du nickel puisque ceci entraîne des fluctuations au niveau de la quantité désorbée lors du processus de préconcentration. Pour le plomb et le cobalt, le rinçage les élimine à la limite de l'observation du signal analytique malgré que dans le cas du plomb il a été observé à l'occasion qu'il pouvait y avoir encore des traces de fixées sur la résine même après un lavage avec 100 mL d'acide nitrique/méthanol 1N.

2.5.2 Préparation et purification du ligand NaHEDC

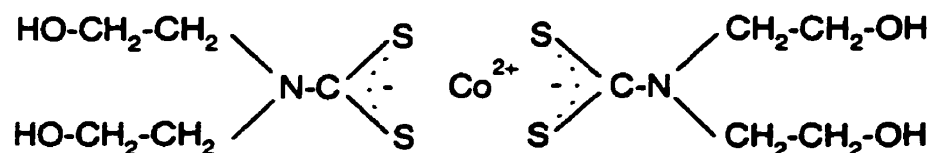
Le ligand NaHEDC (bis(hydroxyéthyl) dithiocarbamate) est préparé selon la directive de King et Fritz [5]. L'hydroxyde de sodium (40,0g ; 1 mole) et le diéthanolamine (105,1g ; 1 mole) sont dissous dans 400 mL de méthanol dans un ballon de 1L. La solution est refroidie à 10 °C dans un bain de glace. Le ballon est purgé à l'azote durant l'addition goutte à goutte du disulfure de carbone (114g ; 1,5 mole). Après deux heures d'agitation, le méthanol est évaporé sur évaporateur rotatif à 35 °C et le liquide visqueux restant est recristallisé par l'addition de 400 mL de 2-propanol et suivie d'une forte agitation. Une agitation mécanique est essentielle à cette étape-ci pour que le solide jaune précipite (NaHEDC). Le solide est filtré et séché sous vide durant 24h dans un dessiccateur. Le sel NaHEDC ainsi obtenu, soit environ 150g, est suffisant pour faire au moins 1000 extractions et le réactif se conserve au congélateur au moins pendant 5 ans [8].

La solution de NaHEDC 0,35M est préparée dans l'eau ultra pure. Contrairement à Wells et Bruland, le pH de la solution de NaHEDC n'a pas été ajusté à 8,5 puisqu'au départ la solution se trouve déjà à pH de 7,5 et que la très faible quantité de cette solution qui est nécessaire pour chaque extraction (200 µL) n'affecte pas le pH des échantillons qui doivent être tamponnés avant leur extraction comme il sera décrit à la section suivante.

La purification du ligand sous forme de sel de sodium se fait par le passage de la solution de NaHEDC 0,35M sur une résine préalablement lavée selon le protocole précédent. Les impuretés métalliques contenues dans le NaHEDC synthétisé sont complexés tel que représenté à la figure 2. Lors de l'élution de la solution de NaHEDC 0,35 M, le complexe métal-ligand est retenue sur la résine tandis que le NaHEDC (sous sa forme ionique HEDC^- et Na^+) n'est pas retenu et il est récupéré à la sortie de la colonne. Après le passage de la solution complexante, la colonne est rincée à nouveau avec le solvant HNO_3 : MeOH 1N et le processus est répété à deux reprises.

Figure 2

Schéma montrant le complexe 2 : 1 HEDC-cobalt



2.5.3 Préparation des échantillons

Le complexe métal-ligand est un composé qui malheureusement n'est pas stable en milieu acide sur une longue période de temps. La plage de pH d'extraction optimum se situe dans l'intervalle 6 à 9. Pour s'assurer que le pH demeure basique lors de l'extraction, un tampon composé de l'acide maléique et de l'hydroxyde d'ammonium est utilisé [14]. Wells et Bruland préfèrent ce mélange car son pouvoir tampon à pH entre 4,5 et 9 est supérieur à celui du tampon d'acétate d'ammonium.

Ce tampon est préparé à partir d'une solution de 500 mL d'acide maléique 0,5M à laquelle est ajouté de l'hydroxyde d'ammonium 1N est jusqu'à l'obtention du pH désiré. Dans le cadre de cette étude-ci, la solution tampon a été ajustée à pH de 8,5. Puisque ce tampon est préparé à partir d'une quantité appréciable d'acide maléique (28g pour 500 mL), il est important de purifier la solution tampon avant son utilisation puisque l'acide maléique apporte aussi quelques contaminations métalliques. On purifie en ajoutant 1 mL de NaHEDC à la solution tampon qui est ensuite éluée sur résine C₁₈ préalablement lavée. La solution tampon purifiée est récupérée à la sortie de

la colonne. Cette opération est répétée à trois reprises avant d'utiliser la solution pour tamponner.

On sait que lorsque de l'eau de surface est échantillonnée, elle doit être acidifiée avec de l'acide nitrique de qualité exempte de métaux traces (concentration finale 0,2% v/v) pour prévenir la précipitation des métaux que l'on veut doser. Pour ramener à la valeur du pH d'extraction autour de 8, il faut neutraliser l'acide avant d'introduire la solution tampon sinon le milieu demeurera acide. Une solution d'hydroxyde d'ammonium 1 N est utilisée pour la neutralisation. Cette base est préférée aux autres puisque c'est la plus pure du point de vue de la contamination métallique. Une fois le pH des échantillons augmenté à 7,5, le réactif NaHEDC ainsi que la solution tampon sont ajoutés. À 75 mL d'échantillon, 200 μ L de NaHEDC 0,35M sont ajoutés ainsi que 1 mL de la solution tampon. Le pH résultant se situe entre 8,0 et 8,5. Pour mesurer le pH une électrode avec solution saturée de KCl n'est pas appropriée puisqu'on a constaté qu'elle contribue à la contamination au niveau des métaux étudiés. Un exemple de contamination par le cobalt est montré au tableau 15. La mesure du pH doit également se faire sans modifier le volume de l'échantillon puisque 75 mL très précisément doivent passer sur la colonne pour que les résultats soient répétables d'un échantillon à l'autre. Il n'est donc pas possible dans ce cas-ci de prélever un aliquote de l'échantillon pour en mesurer le pH à l'électrode. Pour remédier à ce problème le pH est ajusté à l'aide de papier indicateur de pH. Un capillaire est utilisé pour effectuer un prélèvement dans la solution lorsqu'une mesure de pH doit être effectuée. Cette technique est suffisamment précise pour le niveau de pH exigé. Même s'il n'est pas possible de rapporter le pH avec une décimale, il est possible de situer le pH dans la zone comprise entre 7,5 et 9 qui est l'intervalle optimum pour complexer les métaux étudiés. La perte d'échantillon engendrée par le capillaire est négligeable.

Tableau 15**Exemple de contamination du cobalt par l'électrode à pH**

Eau	[Co] µg/L	
	Avant la mesure	Après la mesure
Ultra-pure HNO ₃ 0,2%		
Blanc	<0,07	1,68

La solution de KCl utilisée pour le remplissage de l'électrode a été dosée et il s'avère qu'il y a une contamination appréciable au niveau des métaux Co, Ni et Pb. Donc l'électrode n'a pas été retenue pour mesurer le pH et le papier pH a plutôt été utilisé.

2.5.4 Élution sur la colonne

Pour adsorber les métaux sur la colonne, un système sous vide a été utilisé tel que montré à la figure 3. La colonne de polyéthylène qui est en fait une seringue qui contient la résine C₁₈, est ajustée à l'aide d'un adaptateur sur un erlenmeyer sous vide. Un réservoir pouvant contenir 80 mL d'échantillon est fixé à l'embouchure de la colonne pour y introduire la solution à éluer. Un vide partiel de 30 mm de Hg obtenu à l'aide d'une pompe mécanique est suffisant pour opérer le système.

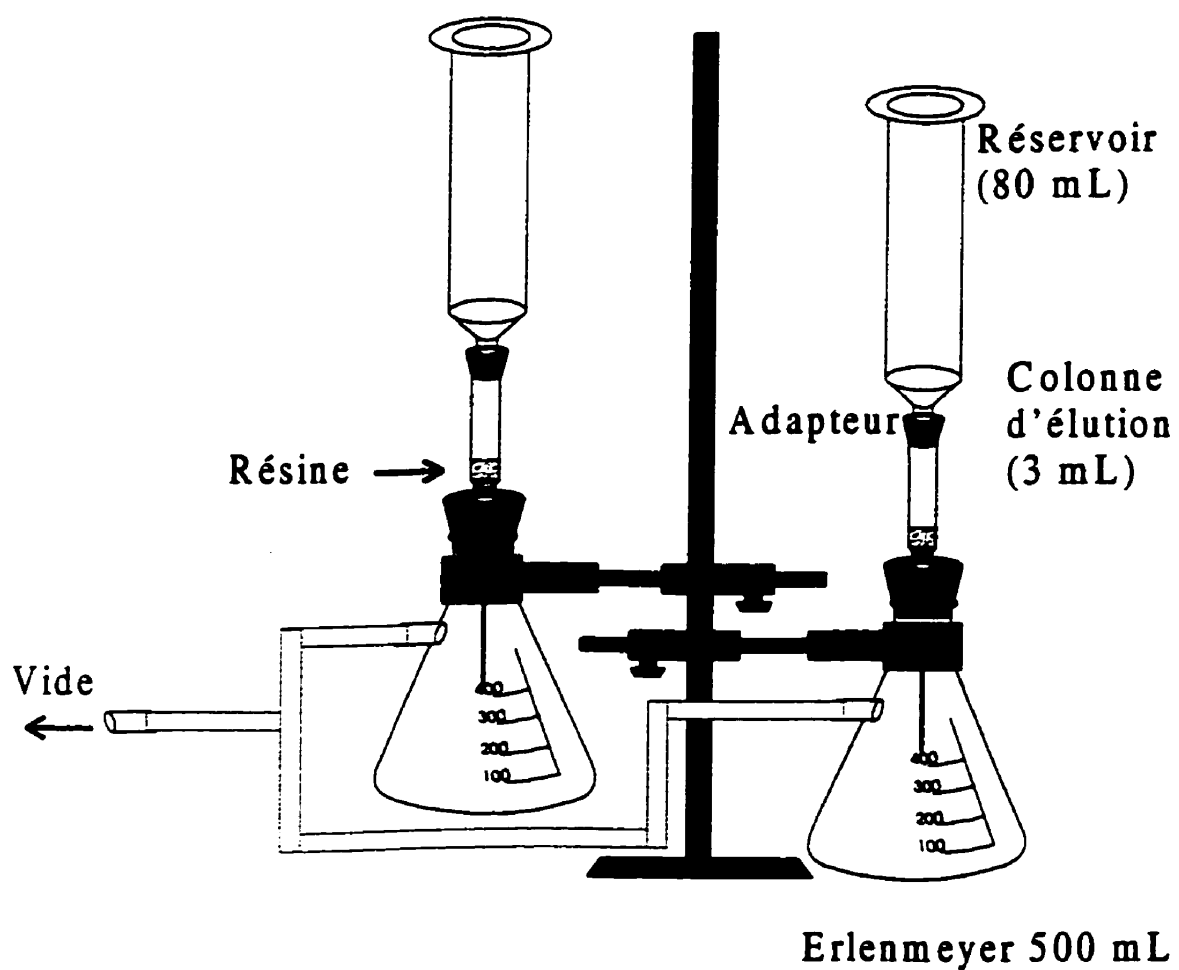
L'aspiration créée par la pompe est ajustée en fonction du débit voulu à la sortie de la colonne à élution. Un débit de 10 mL/minute est jugé satisfaisant et est maintenu durant le processus d'élution. Selon le protocole élaboré par Wells et Fritz, c'est plutôt une pompe péristaltique qui force la solution à traverser la résine au lieu de l'aspirer par le vide. Le désavantage de cette méthode est que pour effectuer des préconcentrations en série, plusieurs pompes sont nécessaires. Dans le cas d'un

montage sous vide, il est beaucoup plus facile de placer plusieurs erlenmeyers en série reliés à une seule pompe.

Avant d'éluer les échantillons, on doit s'assurer que la résine qui a été nettoyée soit neutralisée à la valeur du pH d'extraction. Puisqu'un lavage à l'acide nitrique : méthanol 1N vient d'être effectué, la neutralisation de la colonne est nécessaire pour que le complexe formé en solution aqueuse puisse s'adsorber sur la résine. Un dernier rinçage avec une portion de 5 mL d'eau ultra pure sert finalement à éliminer les sels qui pourraient rester sur la résine. Ensuite, 1 mL de la solution tampon purifiée est introduit et diffusé sur la résine. Un temps d'attente de 3 minutes est respecté pour que l'excès d'acidité soit neutralisé et que la colonne acquiert le pH d'extraction. Un mL d'eau ultra pure est ensuite passé sur la colonne pour éliminer l'excès de la solution tampon.

Figure 3

Schéma du montage pour préconcentrer les métaux sur colonne C₁₈



2.5.5 Désorption des métaux de la résine

Lorsque les métaux sont complètement adsorbés sur la résine, elle est rincée avec 3 mL d'eau ultra pure pour en éliminer les sels dissous avant de procéder à la désorption.

Pour désorber les métaux, 1,5 mL du mélange HNO_3 : méthanol 1N est introduit dans la colonne et passé au travers la résine pour être recueilli directement dans une cellule à échantillon du carrousel de l'échantillonneur automatique. Puisque le volume de la fraction désorbée est très faible, cette façon de faire minimise les pertes dues au transfert de la solution et élimine aussi la contamination.

On a pu vérifier que la désorption de la colonne est complète même avec un volume aussi faible que 1,5 mL. Le tableau 16 montre trois essais de désorption successifs sur une colonne qui a servi à la préconcentration d'un échantillon. Ce tableau indique clairement que dès la première désorption il ne reste plus de métaux sur la résine.

Tableau 16

Essais de désorption des métaux avec 3 portions successives de 1,5 mL d'éluat

Métal	1 ^{ère} désorption Absorbance	2 ^e désorption Absorbance	3 ^e désorption Absorbance
Co	0,072	0,000	0,001
Ni	0,089	0,008	0,005
Pb	0,067	0,000	0,000

Cette vérification confirme que le volume d'acide nitrique/méthanol 1N utilisé est suffisant pour effectuer la désorption complète. On remarque dans le cas du nickel un faible signal qui persiste toujours même après trois essais de désorption. Ce signal est normal dans ces conditions puisqu'il correspond au bruit de fond qui vient de la colonne qui est un peu plus élevé que pour le cobalt et le plomb.

2.5.6 Étalonnage du SAA-AE

L'étalonnage en milieu aqueux a été étudié en parallèle avec celui en milieu HNO_3 : méthanol 1N pour vérifier s'il y a une différence significative entre les deux matrices. Lorsque l'appareil est étalonné en milieu aqueux, des solutions de concentrations connues en milieu HNO_3 : méthanol 1N sont dosées afin de vérifier si la valeur attendue correspond bien à la valeur obtenue. L'exercice inverse est aussi refait en étalonnant cette fois le spectrophotomètre en milieu HNO_3 : méthanol et en vérifiant des solutions de référence préparées en milieu acide nitrique 0,2%. Les tableaux 17 à 22 montrent les différences obtenues selon le mode d'étalonnage choisi.

**Effet de la matrice des solutions standards sur l'étalonnage sur
de Co, Ni et Pb dosés par SAA-AE**

Tableau 17

**Étalonnage du cobalt
en milieu HNO₃ 0,2%**

Échantillon	Co µg/L
Blanc HNO ₃ 0,2%	0,06
2,0 µg/L HNO ₃ 0,2%	2,02
Blanc HNO ₃ /MeOH 1N	0,23
2,0 µg/L HNO ₃ /MeOH 1N	2,57
5,0 µg/L HNO ₃ /MeOH 1N	5,83

Tableau 18

**Étalonnage du cobalt
en milieu HNO₃/méthanol 1N**

Échantillon	Co µg/L
Blanc HNO ₃ /MeOH 1N	<0,07
2,0 µg/L HNO ₃ /MeOH 1N	1,99
Blanc HNO ₃ 0,2%	<0,07
2,0 µg/L HNO ₃ 0,2%	1,81
5,0 µg/L HNO ₃ 0,2%	4,36

Tableau 19**Étalonnage du nickel
en milieu HNO₃ 0,2%**

Échantillon	Concentration µg/L
Blanc HNO ₃ 0,2%	0,20
2,0 µg/L HNO ₃ 0,2%	1,94
Blanc HNO ₃ /MeOH 1N	0,43
2,0 µg/L HNO ₃ /MeOH 1N	2,77
5,0 µg/L HNO ₃ /MeOH 1N	5,74

Tableau 20**Étalonnage du nickel
en milieu HNO₃/méthanol 1N**

Échantillon	Concentration µg/L
Blanc HNO ₃ /MeOH 1N	0,10
2,0 µg/L HNO ₃ /MeOH 1N	1,94
Blanc HNO ₃ 0,2%	<0,06
2,0 µg/L HNO ₃ 0,2%	1,77
5,0 µg/L HNO ₃ 0,2%	4,74

Tableau 21**Étalonnage du plomb
en milieu HNO₃ 0,2%**

Échantillon	Concentration µg/L
Blanc HNO ₃ 0,2%	<0,1
3,8 µg/L HNO ₃ 0,2%	3,7
Blanc HNO ₃ /MeOH 1N	<0,1
3,8 µg/L HNO ₃ /MeOH 1N	4,5
5,0 µg/L HNO ₃ /MeOH 1N	5,8

Tableau 22**Étalonnage du Pb
en milieu HNO₃/méthanol 1N**

Échantillon	Concentration µg/L
Blanc HNO ₃ /MeOH 1N	<0,1
3,8 µg/L HNO ₃ /MeOH 1N	3,7
Blanc HNO ₃ 0,2%	<0,1
3,8 µg/L HNO ₃ 0,2%	3,6
5,0 µg/L HNO ₃ 0,2%	4,6

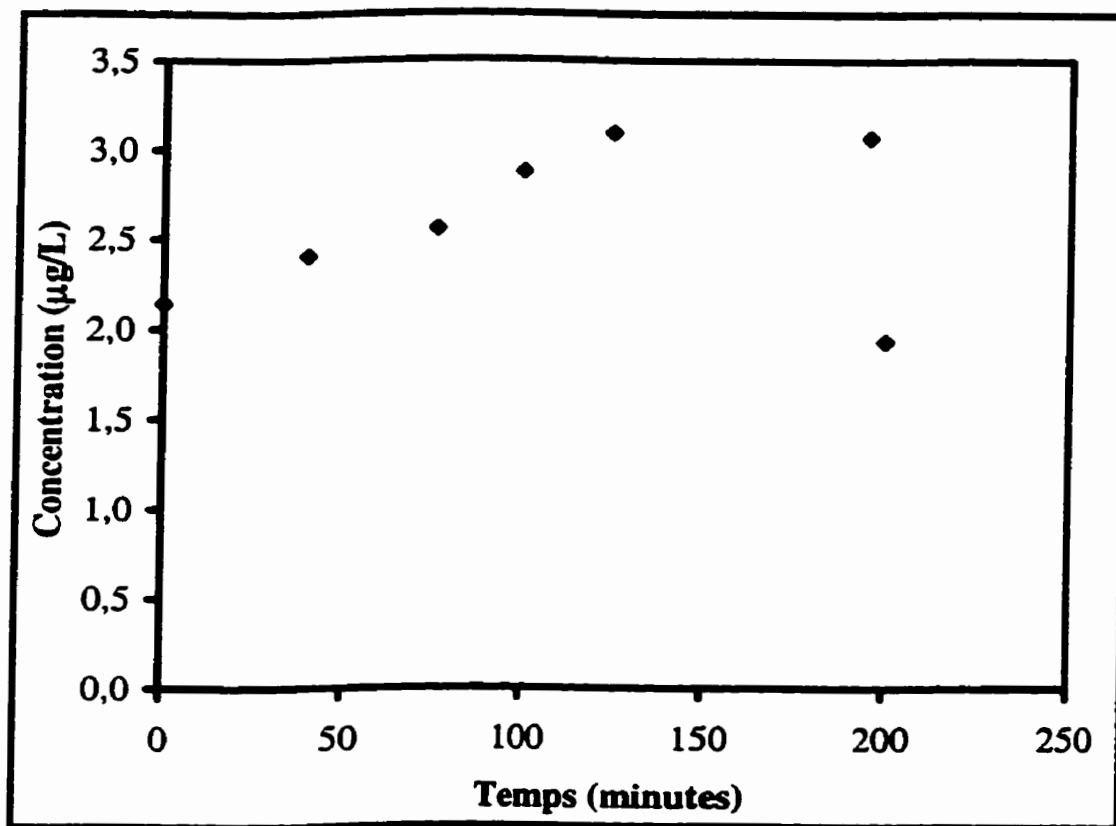
Il est évident d'après ces données que l'étalonnage doit être fait dans le même milieu que celui des échantillons à analyser c'est-à-dire ici en milieu HNO_3 : méthanol 1N. Il semble en effet qu'une solution de même concentration en milieu aqueux ou en milieu HNO_3 : méthanol 1N ne donne pas le même signal analytique. Une solution en milieu HNO_3 : méthanol 1N donnera un signal plus élevé qu'attendu lorsque l'instrument est étalonné en milieu HNO_3 0,2%.

Le phénomène inverse est aussi remarqué. Si l'étalonnage est fait en milieu HNO_3 : méthanol 1N et qu'une solution standard en milieu HNO_3 0,2% est dosée, celle-ci affichera une concentration plus faible qu'attendue ce qui est en accord avec les observations précédentes.

Cependant le fait de travailler en milieu HNO_3 : méthanol 1N comporte un certain inconvénient puisque le méthanol à la température de la pièce est un composé relativement volatil, du moins beaucoup plus que ne l'est l'eau à la même température. C'est donc dire que les fractions désorbées ne peuvent pas être mis en attente indéfiniment. Elles doivent être dosées le plus rapidement possible. Le graphique 3 montre la courbe de croissance de l'absorbance d'un échantillon dans une matrice HNO_3 : méthanol 1N en fonction du temps. On observe en fait sur ce graphique la concentration de l'échantillon qui augmente suite à l'évaporation de la solution.

Graphique 3

**Évolution en fonction du temps de la concentration
d'une solution de 2,0 $\mu\text{g/L}$ dans un mélange
 HNO_3 : méthanol 1N qui s'évapore lentement**



Sur ce graphique on remarque que le dernier point se trouve au même niveau de concentration que le premier point. Pour cette dernière mesure c'est une solution nouvelle qui a été utilisée afin de montrer que la variation dans le temps est bien causée par l'évaporation de la solution et non par une dérive de l'appareil. Le dosage des échantillons concentrés dans le milieu HNO_3 : méthanol doit donc se faire dans l'heure suivant leur désorption afin de ne pas surestimer les résultats. Dans le cas où un grand nombre d'échantillons est préparé en même temps, ils doivent être recouverts d'un couvercle de plastique propre et placés au réfrigérateur pour contrer le phénomène d'évaporation. Selon Wells et Bruland [8], il faut également se rappeler que la solution de NaHEDC se dégrade dans l'intervalle de 2 à 3 jours, ce qui oblige à faire les dosages le plus rapidement possible après la préconcentration.

Chapitre III

Abaissement des limites de détection dans la chair de poisson

Le deuxième objectif de cette étude porte sur l'abaissement des limites de détection des métaux dans la chair de poisson. Cette deuxième matrice environnementale représente un défi d'une plus grande importance puisque le traitement de l'échantillon est nécessairement plus élaboré que dans le cas d'une matrice aussi simple que celle de l'eau de faible conductivité. Effectivement, pour déterminer la teneur en métaux lourds contenus dans la chair de poisson, une étape de digestion doit être effectuée avant de penser à la préconcentration s'il y a lieu. De plus, le protocole de préconcentration devra être pensé de façon à ne pas concentrer la matrice analytique davantage puisque la digestion aura eu pour effet d'accroître de façon appréciable la quantité de matière organique dans la solution. Les échantillons de poissons sont étudiés au niveau du foie, des branchies et de la chair. Des moules bleues ont aussi été étudiées. La complexité de la matrice et la complexité du prétraitement des échantillons font en sorte que la méthode analytique devra répondre à des critères précis de répétabilité et de justesse qui seront plus difficiles à rencontrer que dans le cas du dosage des métaux dans l'eau. Des seuils de détection spécifiques à chaque élément devront aussi être considérés.

Le traitement des échantillons solides préalable à leur dosage comporte plusieurs étapes. Premièrement l'homogénéisation de la masse solide à analyser est une étape importante puisque la distribution des métaux à l'intérieur des différentes parties de

l'organisme n'est pas nécessairement uniforme. Une fois l'échantillon homogénéisé il doit être digéré. La méthode choisie devra permettre de solubiliser le plus grand nombre de métaux afin de minimiser les opérations de digestion qu'il faudrait faire sur chaque échantillon. Par la suite l'échantillon est dosé par SAA-AE ou SAAF selon la teneur des métaux passés en solution.

L'échantillon qui est utilisé pour valider le protocole est divisé en 10 aliquotes qui subissent exactement le même traitement soit de l'homogénéisation jusqu'au dosage sur l'appareil.

Les limites de détection de méthodes présentement connues et où le dosage des métaux est fait par SAA-AE ainsi que les limites de détection visées dans le cadre de cette étude en ce qui concerne le dosage des métaux dans les différentes parties du poisson ou des moules bleues se trouvent au tableau 23. On sait d'ores et déjà que certaines limites de détection à atteindre demanderont un effort de préconcentration puisque l'écart qui les sépare des limites obtenues présentement par SAA-AE est parfois de l'ordre de 100 fois plus faible.

Tableau 23

Limites de détection admises sans préconcentration et limites de détection visées pour le dosage des métaux dans les moules, la chair, le foie et les branchies de poissons

Métal	LDM admise mg/kg	LDM visée mg/kg
Aluminium	1	0,01
Arsenic	0,02	0,005
Béryllium	0,0001	0,0013
Cadmium	0,04	0,01
Chrome	0,01	0,01
Cobalt	0,005	0,0001
Cuivre	0,1	0,1
Fer	0,4	0,1
Mercure	0,01	0,0001
Nickel	0,01	0,005
Plomb	0,01	0,005
Vanadium	0,003	0,0024
Zinc	0,1	0,1

À l'observation de ces données on comprend qu'il sera nécessaire de consentir des efforts de préconcentration pour atteindre les limites visées. Cependant comme en témoigne le tableau 24, certains métaux montrent une teneur naturelle plus élevée que la LDM actuelle. Alors il est inutile d'effectuer une préconcentration de ces échantillons avant leur dosage. Ces échantillons pourront à ce moment être traités selon le protocole de digestion développé à la section 3.2.4 et être dosés directement. Les moules et les poissons filtrent de grandes quantités d'eau tout au long de leur vie et concentrent certains métaux qui sont pratiquement indétectables dans l'eau. Ce processus de concentration naturel fera en sorte que les seuils de détection visés pour cette étude n'auront pas à être atteints pour tous les métaux puisque le but premier est

de doser avec certitude les différents éléments et non d'abaisser les LDM dans un but unique d'améliorer les performances d'une méthode.

Tableau 24

Teneurs moyennes en métaux lourds observées dans les moules bleues, la chair, le foie et les branchies de poissons au site d'échantillonnage

Métal	Moules bleues mg/kg	Chair mg/kg	Foie mg/kg	Branchies mg/kg
Aluminium	10			2
Arsenic	2	<0,01		
Béryllium	0,005		0,03	
Cadmium	0,5		0,1	
Chrome	0,3		0,02	
Cobalt	0,2	0,01		
Cuivre	1,5		15	
Fer	50	3		
Mercure	0,05	0,2		
Nickel	1		0,1	
Plomb	0,1		0,02	
Vanadium	0,08		0,01	
Zinc	10	2		

Dans le tableau 24, là où aucune valeur n'est indiquée signifie que cet élément n'a pas à être mesuré pour cette matrice. Certains de ces éléments sont parfois indétectables même si la teneur moyenne des échantillons se situe au dessus de la limite de détection actuelle. Il peut arriver que certains échantillons aient des concentrations en métaux lourds inférieures à la limite de détection. Pour ces métaux des techniques de dosage plus élaborées devront être développées afin d'abaisser leur seuil de détection aux niveaux présentés au tableau 23.

Le chrome, le plomb ainsi que le vanadium sont les métaux pour lesquels on retrouve le plus fréquemment des échantillons dont la teneur est inférieure à la limite de détection.

3.1 Homogénéisation des échantillons

Pour obtenir des résultats justes et représentatifs avec des matériaux solides dont la composition est hétérogène, il faut nécessairement les traiter de façon à ce qu'ils soient rendus le plus homogène possible. Puisque les masses prélevées sont nécessairement beaucoup plus importantes que ce que l'analyse nécessite, il faut savoir sélectionner une fraction de l'échantillon originale qui aura la composition la plus représentative possible. La composition d'un échantillon de chair de poisson sous la forme de filets par exemple n'est pas nécessairement identique sur toute l'étendue du filet. Le mode de sélection est donc très important et il doit être fait de façon à refléter à petite échelle ce qu'est en réalité l'échantillon original. Le mode de prélèvement conduit à différents types d'échantillons, soit l'échantillon représentatif, sélectif, aléatoire ou composite [15]. Le type d'échantillon le plus approprié pour ce projet est l'échantillon représentatif qui se divise en quatre secteurs : homogène, hétérogène, statique ou dynamique.

Un échantillon homogène est un échantillon où une seule phase est observable. Il faut faire attention ici à ne pas confondre l'homogénéisation d'un échantillon avec un échantillon homogène. Lorsqu'un échantillon est dit « homogénéisé », ceci veut dire qu'il a été rendu le plus identique possible en tout point de l'échantillon mais ne veut pas nécessairement dire que ce même échantillon ne comporte qu'une seule phase. L'échantillon hétérogène est quant à lui un échantillon où l'on retrouve plus d'une phase. Les échantillons de chair de poisson en suspension dans l'eau en sont des exemples. Les échantillons statiques et dynamiques font référence au milieu échantillonné. Un échantillon prélevé en milieu isolé (ex. : baril d'huile) sera considéré comme étant un échantillon statique tandis qu'un échantillon prélevé dans un environnement toujours changeant (ex. : eau de rivière) est considéré comme étant un échantillon dynamique. Ces différents types d'échantillons sont tous valables mais pour des circonstances bien précises d'analyse. Un type d'échantillonnage peut être applicable à certaines situations mais être complètement inadéquat pour une autre situation. Le choix du type d'échantillon et la manière de le prélever sont des choix

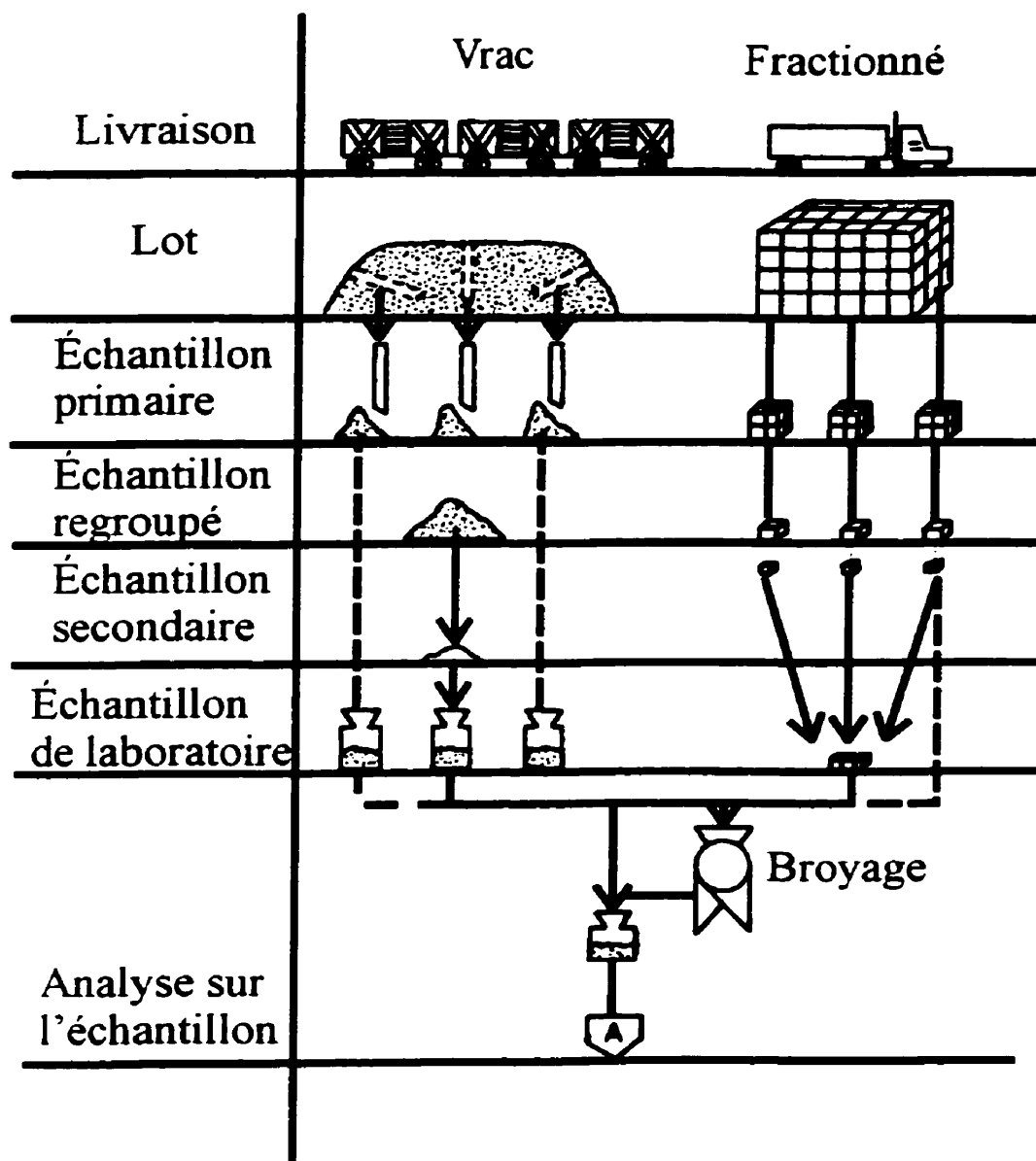
d'une très grande importance dans le processus de détermination analytique. À la figure 4, on retrouve la démarche adéquate d'un bon échantillonnage.

Les échantillons de chair de poisson ont un poids humide se situant autour de 75g. La masse d'échantillon nécessaire à la digestion étant de l'ordre d'environ 3 à 5 grammes, on doit broyer l'ensemble afin de le rendre dans un état le plus homogène possible. On utilise à cette fin un broyeur mécanique qui est fort efficace tant au point de vue broyage que de la contamination. Les échantillons de chair de poisson sont broyés et déchiquetés jusqu'à ce qu'ils deviennent dans un état crémeux. Pour faciliter le broyage, une quantité d'eau équivalente au poids de l'échantillon est ajoutée.

L'homogénat de poisson ainsi obtenu peut ensuite servir à la digestion chimique. La suspension demeure stable suffisamment longtemps pour qu'une aliquote puisse être prélevée sans observer le phénomène de décantation des phases liquide et solide. L'ajout d'eau dans le processus de broyage n'est pas un obstacle à l'obtention d'une meilleure limite de détection puisque l'eau ajoutée pour le broyage est facilement éliminée lors de l'étape de digestion. L'eau de dilution utilisée doit évidemment être de qualité certifiée exempte des analytes d'intérêt.

Figure 4

Protocole d'échantillonnage



3.2 Protocoles de digestion

Les échantillons de chair de poisson homogénéisés sont gardés au congélateur pour une meilleure conservation. Ils sont décongelés au réfrigérateur 24 heures avant leur digestion.

La digestion a pour but de solubiliser les métaux et d'éliminer le plus possible la matière organique, c'est-à-dire de simplifier la matrice. La digestion s'effectue généralement en milieu fortement acide et dans des conditions très oxydantes. La dissolution de la chair de poisson en milieu acide est relativement facile. Cependant, l'étape d'oxydation de la matière organique est un peu plus compliquée. Les protéines contenues dans la chair sont oxydées facilement avec l'acide nitrique concentré pour donner une coloration jaune à la solution qui disparaît lorsque l'oxydation est complétée. Cependant, les lipides en solution acide concentrée, même à chaud, sont beaucoup plus résistants à l'oxydation. Lorsque la solution acide est chauffée, les lipides ont tendance à se solubiliser et un oxydant puissant doit être utilisé pour les attaquer. Les différents protocoles proposés dans le cadre de cette étude utilisent un milieu acide pour la digestion. Cependant, le choix de l'oxydant pour l'attaque des lipides diffère d'une méthode à l'autre. Différents protocoles sont étudiés ici afin de déterminer lequel est le plus favorable non seulement pour digérer un grand nombre d'échantillons mais libérer complètement les métaux tout en limitant les interférences. Le choix du protocole sera fait sur la base de la justesse que permet chaque méthode. Puisque la validation complète d'une méthode analytique est très longue à faire dans ces conditions, l'évaluation de la justesse à l'aide d'un matériau de référence certifié sera un bon guide pour nous indiquer la pertinence ou non de poursuivre avec ce protocole.

3.2.1 Digestion dans la bombe de Téflon

La technique qui utilise la bombe de Téflon permet de digérer rapidement et efficacement tout genre de matériaux : sédiments, résidus solides, poisson, etc... Elle a aussi l'avantage de ne nécessiter qu'un faible volume de réactifs pour la mise en solution des métaux. Une étude a été menée au Conseil National de Recherche du Canada [16] pour évaluer la digestion de la chair de poisson avec ce type d'équipement. Cette étude porte en particulier sur deux modes de digestion micro-onde. Une première méthode consiste à utiliser un système parfaitement étanche où la pression ne peut être libérée au cours de la digestion. L'autre type est aussi effectué dans une bombe de Téflon mais où la pression est contrôlée. Les réactifs utilisés dans les deux cas sont un mélange d'acide nitrique (6 mL) et d'acide perchlorique (0,5 mL). Le temps de digestion est d'environ 30 minutes. Cette méthode est cependant limitée à des échantillons dont le poids sec se situe autour de 0,25g, ce qui correspond approximativement à 0,45g en poids humide. La quantité de chair qui est possible de digérer est limitée par l'augmentation de la pression qui ne doit pas dépasser 75 p.s.i. à l'intérieur de la bombe. Le système à évacuation de pression pourrait toutefois être utilisé mais celui-ci n'a pas comme première utilité de régulariser la pression durant la digestion mais d'éviter l'explosion. L'inconvénient vient de ce que lorsque la valve d'échappement s'ouvre, il y a risque de projection d'une partie du milieu réactionnel à l'extérieur de la bombe, ce qui n'est évidemment pas souhaitée. De plus, l'utilisation de l'acide perchlorique n'est pas conseillée pour n'importe quelle installation puisque des équipements prévus à cette fin doivent être utilisés. La substitution de l'acide perchlorique peut être faite au profit du peroxyde d'hydrogène mais nécessite un volume plus important en raison de son pouvoir oxydant moins important.

La digestion micro-onde est très efficace mais difficilement applicable à grande échelle à cause de l'équipement qu'elle nécessite. La faible quantité d'échantillon qu'il est possible d'introduire dans la bombe est aussi un inconvénient important à la méthode.

3.2.2 Introduction solide (slurry sampling)

Dès les débuts de l'utilisation des atomiseurs électrothermiques on a tenté d'exploiter la technique de l'injection de l'échantillon sous sa forme solide (slurry sampling). Cette pratique limite considérablement le temps de préparation de l'échantillon et surtout elle élimine plusieurs manipulations susceptibles d'introduire des erreurs analytiques. Cette technique a eu peu de succès avec des échantillons de nature réfractaire mais elle s'avère souvent un bon compromis avec des matériaux biologiques ou des végétaux. Récemment, le groupe de Li et Jiang [17] a proposé un protocole qui permet d'injecter directement de la chair de poisson dans le tube de graphite. Ils utilisent le four de graphite pour la vaporisation de l'échantillon et ICP-MS pour obtenir une sensibilité optimum sur la mesure.

Les échantillons doivent malgré tout subir un certain traitement physique avant d'être dosés. Premièrement une extraction à l'acétone est faite pour éliminer les graisses de la chair de poisson. Par la suite, le solide est séché sous vide durant 24 heures à température ambiante pour éliminer toute trace d'humidité. Une fois séché, il est broyé en une fine poudre la plus homogène possible. À partir de ce solide broyé, une suspension de 10 mL en milieu aqueux est préparé dans une fiole volumétrique en utilisant 0,1g du poisson séché et dégraissé. Avant de compléter au trait de jauge, NH_4NO_3 , HNO_3 ainsi que Triton X-100 sont ajoutés pour obtenir les concentrations suivantes : 0,4% (p/v) NH_4NO_3 , 2% (v/v) HNO_3 et 0,1% (v/v) Triton X-100. Le nitrate d'ammonium est utilisé comme modificateur de matrice puisque les éléments volatils comme le plomb et le cadmium peuvent être perdus durant la période de calcination dans le tube de graphite. Le modificateur de matrice permet de chauffer à une plus grande température tout en conservant l'analyte à l'intérieur du tube. L'acide nitrique est utilisé pour la conservation de l'échantillon puisqu'on le sait les métaux sont pour la plupart plus solubles en milieu acide et qu'au surplus tous les nitrates sont solubles. Quant au Triton X-100 il est utilisé afin de maintenir la suspension la plus stable possible avant l'injection dans le tube de graphite. Il s'agit d'un agent tensioactif qui favorise la stabilité de la suspension dans le temps.

La suspension doit être suffisamment stable, c'est-à-dire sans séparation des phases pour que l'échantillonnage par le capillaire d'injection soit représentatif.

Une fois la suspension injectée, elle est séchée, calcinée et vaporisée tel que décrit au tableau 25. C'est la vapeur produite qui est transférée dans le plasma de l'appareil ICP via un tube qui aspire les métaux. La détection et la mesure sont ensuite faites par le spectromètre de masse.

Tableau 25

Programme de température pour le dosage de la suspension de poisson déshydraté et broyé par vaporisation au four au graphite couplée à ICP-MS

Programme de température	Température °C	Montée s	Durée s
Séchage	120	20	30
Calcination	400	15	25
Vaporisation	2300	0	5
Nettoyage	2400	1	5
	20	1	5
	2400	1	5

Cette méthode a été développée par Li et Jiang [17] avec des standards certifiés provenant du CNRC¹ et qui ont été traités selon la méthode décrite précédemment. Le tableau 25 indique le programme de températures qu'ils ont utilisé. Si l'on considère toutes les étapes que cette méthode requiert, il n'y a pas d'économie de temps appréciable à l'utiliser comparativement à la méthode de digestion acide habituelle.

¹ CNRC, National Research Council of Canada, Montreal Road, Ottawa, Ontario, K1A 0R6

De plus, le couplage du four au graphite pour la vaporisation de l'échantillon à ICP-MS demeure une méthode peu accessible où une expertise très spécialisée est requise. Il serait cependant intéressant d'utiliser uniquement SAA-AE pour le dosage des suspensions. Si la méthode se révélait suffisamment sensible, il pourrait être envisageable de l'utiliser à petite échelle. Cependant, elle n'a pas été mise à l'essai dans le cadre de cette étude.

3.2.3 Digestion acide nitrique/sulfurique et peroxyde d'hydrogène

La méthode de digestion qui utilise le mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ et H_2O_2 est une méthode proposée par Environnement Canada [18]. La digestion est tout d'abord effectuée dans un mélange acide constitué dans les proportions suivantes : 10 mL HNO_3 et 1 mL H_2SO_4 . Le volume d'acide est diminué par chauffage jusqu'à 1-2 mL puis un second ajout de 10 mL d'acide nitrique est fait puis abaissé à nouveau jusqu'à un volume de 1-2 mL. À cette étape, il y a apparition d'un résidu noir provenant de la calcination des lipides par l'acide sulfurique. Pour éclaircir la solution, trois ajouts de 5 mL de peroxyde d'hydrogène 40% sont faits successivement en abaissant le niveau à 1-2 mL avant chaque ajout. On obtient une solution claire qui est par la suite jaugée à 50 mL.

Selon Nakashima [16], une telle digestion donne de meilleurs résultats en ce qui concerne la calcination de la matière organique. Des mesures ont été effectuées où la digestion micro-onde est comparée à cette digestion acide. Le pourcentage d'oxydation pour une digestion micro-onde est de l'ordre de 64 à 76% tandis que la digestion acide dans un simple bécher est plutôt de l'ordre de 88%. Plus la calcination de l'échantillon est importante, moins le bruit de fond et les interférences seront importants lors de l'atomisation.

La présence d'acide sulfurique n'est cependant pas idéale dans la détermination de tous les métaux puisque certains d'entre eux forment des sulfates insolubles et limitent ainsi leur dosage. D'ailleurs une étude de la récupération des métaux dosés par cette

méthode a été réalisée afin de démontrer l'interférence que peut produire l'acide sulfurique sur le dosage. Le tableau 26 indique le pourcentage de récupération de certains métaux suite à la digestion selon le protocole acide nitrique/sulfurique et peroxyde d'hydrogène. L'échantillon utilisé pour ces essais est un filet de truite commercial. Il a été digéré à deux reprises et à l'un des essais on a ajouté les métaux pouvant représenter le plus de problèmes quant à leur dosage. Le programme de température utilisé pour le dosage des échantillons de poisson digérés est le même que celui proposé à l'annexe A pour le Co, Ni et Pb à l'exception des températures d'atomisation qui diffèrent selon l'élément. La température d'atomisation utilisée pour chaque élément est celle recommandée par le fabricant du spectrophotomètre (Perkin Elmer).

Tableau 26

**Pourcentage de récupération de certains métaux selon
la technique de digestion $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$**

Métal	Concentration initiale mg/kg	Ajout mg/kg	Concentration avec ajout mg/kg	Récupération %
Be	0,0242	0,2000	0,144	60
Cd	0,0018	0,2000	0,218	108
Co	0,005	0,080	0,051	58
Cr	0,034	0,080	0,103	85
Cu*	0,60	5,00	5,20	92
Fe*	4,9	10,0	13,9	90
Ni	0,021	0,080	0,115	118
Pb	0,01	0,15	0,04	22
V	1,82	0,20	1,69	-60
Zn*	4,70	5,00	9,45	95

* Dosages effectués par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation à la flamme

L'observation de ces résultats montrent que le Be, Co, Cr, Pb, et V présentent des problèmes de récupération lorsqu'ils sont dosés après avoir été digérés avec le mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ et H_2O_2 . En ce qui concerne le vanadium, le pourcentage de récupération ne reflète pas vraiment la qualité de la digestion puisque l'ajout qui a été fait est insuffisant étant donné sa teneur relativement élevée dans la chair de truite. Un ajout d'au moins 1 mg/kg aurait dû être fait pour obtenir un pourcentage de récupération plus représentatif.

3.2.4 Digestion $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

La digestion des tissus biologiques peut également être faite de bien d'autres façon. En fait EPA [19] propose une méthode sensiblement identique à la précédente mais où l'on a éliminé l'acide sulfurique. Puisque tous les nitrates sont solubles et que le peroxyde d'hydrogène est un oxydant suffisamment puissant pour s'attaquer efficacement à la matière organique même s'il n'est pas réputé aussi fort que H_2SO_4 , cette méthode est proposée pour doser tous les métaux dont nous avons à améliorer la LDM. Afin d'établir une comparaison entre les modes de digestion, le même échantillon de truite commercial a été digéré selon le protocole modifié de l'EPA.

Une masse de 5g de filet de poisson humide est placée dans un bécher où 10 mL d'acide nitrique qualité métaux traces sont ajoutés. Le volume est ramené à 1-2 mL puis un second ajout de 10 mL d'acide nitrique est fait. Lorsque le volume de la solution est revenu à près de 2 mL, trois portions successives de 5 mL de peroxyde d'hydrogène 40% sont ajoutées en prenant soin d'attendre que la réaction diminue en intensité avant chaque ajout. L'ajout de peroxyde d'hydrogène donne lieu à une effervescence intense mais de courte durée. L'ajout doit donc être fait graduellement pour éviter tout débordement. Une fois la digestion complétée, la solution légèrement orangée est refroidie et jaugée à 50 mL. La teneur en acide nitrique après dilution est d'environ 10%. Le tableau 27 indique les résultats obtenus selon cette méthode de digestion. Une comparaison avec les performances obtenues avec la technique qui utilise l'acide sulfurique peut aussi être faite en se référant au tableau 26.

Tableau 27

**Pourcentage de récupération selon la technique
de digestion HNO₃/H₂O₂**

Métal	Concentration initiale mg/kg	Ajout mg/kg	Concentration avec ajout mg/kg	Récupération %
Be	0,0196	0,2000	0,228	104
Cd	0,0028	0,2000	0,221	109
Co	0,004	0,080	0,078	93
Cr	0,0031	0,0800	0,103	90
Cu*	0,40	5,00	5,00	92
Fe*	2,70	10,00	12,4	97
Ni	0,025	0,080	1,101	95
Pb	0,02	0,15	0,123	69
V	1,255	0,200	1,385	65
Zn*	4,81	5,00	9,75	99

* Dosages effectués par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation à la flamme

Les résultats obtenus selon ce mode de digestion sont beaucoup plus intéressants que ceux obtenus initialement selon la technique qui utilise l'acide sulfurique. Seulement le plomb et le vanadium n'offrent pas un pourcentage de récupération satisfaisant. Cependant, dans le cas du vanadium; la récupération n'est pas si mauvaise que ce qu'elle ne le paraît puisque l'ajout est faible comparativement à la teneur en vanadium dans l'échantillon lui-même. L'ajout en vanadium qui a été fait aurait dû être plus élevé soit dans l'ordre de 1 à 2 mg/kg mais nous ne nous attendions pas à observer une concentration si forte pour cet élément.

C'est à la suite de ces résultats que nous avons retenu ce protocole pour la digestion de la chair de poisson. Il a été vérifié avec des standards certifiés afin d'en évaluer la justesse tel que l'on a expliqué au chapitre 1. Des standards certifiés provenant du CNRC² ont donc été digérés selon cette méthode et le tableau 28 montrent les résultats obtenus. Les matériaux de référence Dorm-2 et Dolt-2 ont été préparés respectivement à partir de muscles et de foies de chien de mer. Ils se présentent à l'état de solides pulvérisés. Ils ont été dégraissés et séchés à température ambiante sous vide avant d'être broyés. Le standard Luts-2 est quant à lui sous la forme d'une suspension aqueuse. Il est constitué de pancréas de homard. Le standard Tort-2 est aussi préparé à partir de pancréas de homard mais il a aussi été dégraissé et déshydraté comme Dorm-2 et Dolt-2.

Dans la plupart des cas, la valeur obtenue correspond très bien à la valeur attendue. La méthode sélectionnée ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) permet de digérer la chair de poisson avec suffisamment d'efficacité pour doser pratiquement tous les métaux que nous devons optimiser tout en obtenant un pourcentage de récupération plus que satisfaisant. Dans le cas du dosage de l'arsenic, une méthode de digestion différente a été utilisée puisque la technique de dosage ici n'est pas SAA-AE. De plus, l'arsenic étant un élément relativement volatil, on se doit d'ajouter un modificateur de matrice lors de la digestion pour prévenir les pertes par chauffage.

² Ibid 1

Le standard DOLT-2 a été digéré selon la méthode $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ et dosé par SAA-AE et on remarque au tableau 28 que la valeur obtenue pour As est loin de la valeur attendue. Un autre problème est aussi survenu avec le dosage du chrome dans le standard DORM-2. Le pourcentage de récupération n'est que de l'ordre de 50% après plusieurs essais. La teneur élevée en chrome dans ce standard serait due à une contamination survenue lors de la préparation de cet échantillon selon la fiche technique fournie avec le matériau de référence. Malheureusement il ne nous est pas possible de doser ce matériau de référence à la concentration attendue.

Tableau 28

Dosage de standards certifiés selon le protocole
de digestion HNO₃/H₂O₂

	Al			As			Be			Cd		
	Obtenue mg/kg	Attendue mg/kg	Récupération %	Obtenue mg/kg	Attendue mg/kg	Récupération %	Obtenue mg/kg	Attendue mg/kg	Récupération %	Obtenue mg/kg	Attendue mg/kg	Récupération %
Blanc	<1			<0,02			<0,0001			<0,04		
DOLT-2	26,0	25,2±2,4	103	3,0	16,6±1,1	18	0,07	n.d.		19,8	20,8±0,5	95
DORM-2	10,9	10,9±1,7	100	19,0	18,0±1,1	106	0,07	n.d.		0,049	0,043±0,008	114
LUTS-2		n.d.		0,75	2,83±0,13	27	0,01	n.d.		2,43	2,12±0,15	115
TORT-2		n.d.		20,2	21,6±1,8	94	0,07	n.d.		26,5	26,7±0,6	99
	Co			Cr			Cu			Fe		
	Obtenue mg/kg	Attendue mg/kg	Récupération %	Obtenue mg/kg	Attendue mg/kg	Récupération %	Obtenue mg/kg	Attendue mg/kg	Récupération %	Obtenue mg/kg	Attendue mg/kg	Récupération %
Blanc	<0,005			<0,01			<0,1			<0,4		
DOLT-2	0,24	0,24±0,05	100	0,41	0,37±0,08	111	25,5	25,8±1,1	99	1092	1103±47	99
DORM-2	0,073	0,182±0,031	40	19,2	34,7±5,5	55	2,35	2,34±0,16	100	119	142±10	84
LUTS-2	0,051	0,051±0,006	100	0,076	0,079±0,012	96	15,7	15,9±1,2	99	11,9	11,6±0,9	103
TORT-2	0,52	0,51±0,09	102	0,75	0,77±0,15	97	94	106±10	89	105	105±13	100
	Ni			Pb			V			Zn		
	Obtenue mg/kg	Attendue mg/kg	Récupération %	Obtenue mg/kg	Attendue mg/kg	Récupération %	Obtenue mg/kg	Attendue mg/kg	Récupération %	Obtenue mg/kg	Attendue mg/kg	Récupération %
Blanc	<0,01			<0,01			<0,003			<0,1		
DOLT-2	0,28	0,20±0,02	140	0,21	0,22±0,02	95		n.d.		84,5	85,8±2,5	98
DORM-2	13,5	19,4±3,1	70	0,145	0,065±0,007	223		n.d.		23,9	25,6±2,3	93
LUTS-2	0,171	0,200±0,034	86	0,024	0,010±0,002	240		n.d.		14,4	12,4±0,8	116
TORT-2	2,49	2,50±0,19	100	0,16	0,35±0,13	46	1,65	1,64±0,19	101	170	180±6	94

3.3 Préconcentration des métaux dans les moules bleues, la chair, le foie et les branchies de poissons

Tel que mentionné précédemment, le chrome, le plomb et le vanadium sont les métaux qui causent le plus de problèmes au niveau de leur limite de détection. Généralement la teneur de ces métaux dans la chair de poisson se situe autour de la limite de détection ou même inférieure à celle-ci.

Parmi les techniques de préconcentration que nous avons retenues pour améliorer la mesure des métaux dans l'eau de lac, la seule qui n'est pas envisageable est l'évaporation contrôlée puisque la matrice est déjà très chargée. L'injection multiple pourrait être considérée même s'il y a un effet de concentration de la matrice puisque l'étape de calcination contribue à en éliminer une grande partie. Les techniques de préconcentration par formation de complexes métal-ligand APDC-MIBK et NaHEDC-C₁₈ demandent un volume plus important d'échantillon. Il faudrait alors jauger la solution à 100 ou 200 mL au lieu de 50 mL. Mais le fait de jauger à un volume plus grand contribue à diluer les métaux, ce qui est un obstacle à l'abaissement de leur limite de détection.

On retrouve très peu de travaux à ce sujet dans la littérature. L'extraction APDC-MIBK peut selon Eaton [2] être utilisée pour ce genre d'analyse. Des efforts devront encore être concentrés pour arriver aux limites de détection visées et présentées au tableau 23.

Conclusion

L'objectif premier que nous nous étions fixés dans cette étude était d'abaisser la limite de détection du cobalt, du nickel et du plomb en deçà des limites actuelles qui servent à évaluer la qualité des eaux douces peu contaminées. Le suivi de l'impact d'une exploitation minière sur des plans d'eau passe nécessairement par une meilleure connaissance du bruit de fond environnemental quant à la présence de nombreux métaux dont les teneurs dans l'eau se situent malheureusement trop souvent au niveau des ultra traces. Tous les dosages chimiques qu'a nécessité cette étude ont été faits par spectrophotométrie d'absorption atomique utilisant un atomiseur électrothermique et dont la correction du bruit de fond est à effet Zeeman ou avec une lampe au deutérium. Le tableau 29 qui suit rappelle les limites de détection que l'on atteint actuellement et celles qui sont exigées pour les besoins de cette étude en plus de celles visées puisqu'il est connu que ce seront les nouveaux objectifs à brève échéance.

Tableau 29

**Limites de détection du Co, Ni et Pb par
SAA-AE dans l'acide nitrique 0,2%**

Métal	LDM µg/L	LDM exigées µg/L	LDM visées µg/L
Co	0,5	0,05	0,005
Ni	0,5	0,5	0,01
Pb	1	0,1	0,1

Bien que les spectrophotomètres d'absorption atomique récents soient plus performants, l'atteinte des objectifs suppose que l'on devra nécessairement faire appel à des méthodes de préconcentration de l'analyte avant de doser. Nous avons présenté une étude comparative des avantages et des inconvénients des méthodes de préconcentration que sont l'évaporation contrôlée, l'injection multiple, l'extraction APDC-MIBK et l'extraction HEDC-métal avec séparation sur résine C₁₈. Le tableau 30 donne les limites de détection atteintes pour chacun des trois métaux qui ont été préconcentrés selon les méthodes étudiées.

Tableau 30

Limites de détection obtenues selon les différentes méthodes de préconcentration

Méthode	LDM			Blancs
	ng/L			ng/L
	Co	Ni	Pb	
Évaporation	30 ± 10	80 ± 10	130 ± 10	<LDM
Injections multiples	70 ± 20	60 ± 10	90 ± 20	<LDM
APDC-MIBK	15 ± 5	40 ± 10		<LDM
C ₁₈	35 ± 5	130 ± 30	100 ± 20	<LDM

Les valeurs de la limite de détection ont été obtenues conformément à la démarche qui est suivie pour valider un protocole analytique. D'ailleurs la limite de détection est l'un des paramètres de validation d'une méthode analytique. Nous avons délibérément choisi d'améliorer la limite de détection de la méthode (LDM) puisqu'elle tient compte de l'ensemble des opérations qui mènent au résultat à savoir l'échantillonnage,

le traitement de l'échantillon, la préconcentration s'il y a lieu et le dosage, contrairement à la limite de détection instrumentale (LID) qui ne tient compte que des performances de l'instrument de mesure. Il est bon de rappeler ici que cette étude vise des objectifs dans un but bien précis à savoir suivre sur une base régulière l'évolution de la qualité d'eaux douces de faible conductivité et peu contaminées.

On constate d'après les données du tableau 30 que la technique de préconcentration par injections multiples permet de rencontrer les objectifs fixés à l'exception peut être du cobalt mais dont la valeur est tout de même assez près compte tenu de l'erreur sur la mesure. Mentionnons également que cette méthode est avantageuse en ce qui concerne les manipulations qu'elle nécessite. Elles sont réduites au minimum puisque c'est l'appareil lui-même qui procède aux injections successives, limitant d'autant les risques de contamination, d'erreurs et les modifications à la matrice analytique qu'introduisent les autres méthodes de concentration. Pour les trois métaux étudiés dans une eau de faible conductivité, le facteur de concentration qu'il est possible d'atteindre par injections multiples est d'environ 5.

Quant à l'extraction APDC-MIBK, c'est la méthode de préconcentration qui permet d'obtenir des seuils de détection les plus bas mais qui demande aussi le plus de manipulations des échantillons. Il faut dire aussi que le fait de passer d'un milieu aqueux à une matrice organique constitue un inconvénient puisque l'étalonnage en milieu organique est beaucoup plus difficile à contrôler. C'est ce qui explique que la réplicabilité et la répétabilité de cette méthode peuvent varier plus d'une fois à l'autre en raison des nombreuses manipulations qu'elle nécessite. Il a cependant été démontré que cette méthode est très sensible et qu'elle peut se révéler fort utile dans un cas comme celui du cobalt par exemple alors que l'injection multiple n'est pas suffisante avec son facteur de concentration de 5 seulement.

L'extraction des métaux par complexation avec le ligand NaHEDC et séparation sur une résine de type C₁₈ offre des performances très intéressantes dans le cas du cobalt mais cependant plus décevantes pour le nickel et le plomb. Le principal obstacle à la

préconcentration de ces métaux par cette technique est la contamination du support de la résine par ces deux métaux. Même après des lavages répétés il est difficile d'éliminer complètement le plomb et le nickel associés à la base de silice. D'une colonne à l'autre ou même d'une élution à l'autre sur la même colonne le bruit de fond varie trop, ce qui affecte l'écart type sur les mesures des répliqués qui sert finalement à évaluer la LDM. Notons par ailleurs que la méthode permet facilement de préconcentrer des échantillons d'un facteur 50 ou même 100 et que rien ne s'oppose à travailler en série sur un grand nombre d'échantillons avec cette méthode. De plus, l'étalonnage en milieu HNO_3 : méthanol 1N est plus facile à faire que dans le cas de l'extraction APDC-MIBK.

L'évaporation contrôlée permet aussi d'obtenir des seuils de détection intéressants à l'exception du plomb où l'objectif n'a pas été rencontré. Cette méthode est simple et facile à adapter pour des mesures en série. Cependant, elle constitue la méthode où l'augmentation de la concentration de la matrice a l'impact le plus important. Elle est limitée à une catégorie bien précise d'échantillons à savoir des eaux de surface de très faible conductivité.

Le deuxième objectif de cette étude portait sur la mise au point d'une méthode de digestion de tissus animaux d'origine marine. Parmi les méthodes qui ont été étudiées mentionnons la digestion micro-onde, l'introduction du solide directement dans le tube de graphite du spectrophotomètre, la digestion dans le mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ et la digestion dans le mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$. Nous avons conclu que le meilleur paramètre pour évaluer le mérite de chacune des méthodes était la justesse de la méthode mesurée avec des matériaux de référence certifiés. C'est sur la base de ces résultats que nous avons retenu la digestion dans le mélange $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

Cette méthode permet surtout de doser la quinzaine de métaux que nous avons à évaluer sauf le mercure, l'arsenic et le sélénium qui sont dosés par d'autres techniques que SAA-AE. Le travail de validation de la méthode dans son entier n'est pas complété à ce jour et devra l'être. Le travail dans ce cas est plus fastidieux puisqu'il

fait intervenir un grand nombre d'opérations qui vont du processus d'homogénéisation des échantillons à la digestion et dosage des métaux dans des matrices biologiques animales. Suite de l'évaluation des performances de la méthode pour chaque élément, il devra être décidé si des opérations de préconcentration seront nécessaires. Tel qui l'a été mentionné au chapitre III, le chrome, le plomb et le vanadium seront trois métaux sur lesquels il faudra probablement se pencher et apporter un effort additionnel afin de les détecter à des teneurs aussi faibles qu'on les retrouve dans certains échantillons. La préconcentration de ces métaux dans une matrice aussi complexe constitue un travail d'une grande importance si l'on tient compte de la complexité de concentrer des métaux dans une matrice aussi simple que l'eau de lac de faible conductivité.

Bibliographie

1. Bermejo-Barrera, P., J. Moredo-Pineiro, A. Moredo-Pineiro, A. Bermejo-Barrera, *Direct electrothermal atomic absorption spectrometry determination of nickel in sea water using multiple hot injection and Zeeman correction*. *Talanta*, 1998. **45**: p. 807-815.
2. Eaton, A.D., L. S. Clesceri, A. E. Greenberg, *Standard methods for the examination of water and wastewater*. 19 ed. 1995, Hanover, Maryland: American Public Health Association.
3. Akatsuka, K., T. Susuki, N. Nobuyama, S. Hoshi, K. Haraguchi, K. Nakagawa, T. Ogata, T. Kato, *Determination of trace elements in sea-water by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration by formation of water-soluble complexes and their adsorption on C18-bonded silica gel*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1998. **13**: p. 271-275.
4. Geen, V., E. Boyle, *Automated preconcentration of trace metals from seawater and freshwater*. *Analytical chemistry*, 1990. **62**: p. 1705-1709.
5. King, J.N., J. S. Fritz, *Concentration of metal ions by complexation with sodium bis(2-hydroxyethyl)dithiocarbamate and sorption on XAD-4 resin*. *Analytical Chemistry*, 1985. **57**: p. 1016-1020.
6. Long, S.E., T. D. Martin, *Determination of trace elements in marine waters by on-line chelation preconcentration and inductively coupled plasma-mass spectrometry*. U.S. Environmental Protection Agency, ed. o.o.r.a.d. Environmental monitoring systems laboratory. 1992, Cincinnati, Ohio.

7. Pozebon, D., V. L. Dressler, J. A. Gomes Neto, A. J. Curtius, *Determination of arsenic(III) and arsenic(V) by electrothermal atomic absorption spectrometry after complexation and sorption on a C-18 bonded silica column*. *Talanta*, 1998. **45**: p. 1167-1175.
8. Wells, M. L., K. W. Bruland, *An improve method for rapid preconcentration and determination of bioactive trace metals in seawater using solid phase extraction and high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry*. *Marine Chemistry*, 1998. **63**: p. 145-153.
9. Zih-Perényi, K., A. Lásztity, Z. Horváth, Á. Lévai, *Use of a new type of 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid cellulose (sulfoxine cellulose) for the preconcentration of trace metals from highly mineralised water prior to their GFAAS determination*. *Talanta*, 1998. **47**: p. 673-679.
10. Colbert, D., K. S. Jonhson, K. H. Coale, *Determination of cadmium in seawater using automated on-line preconcentration and direct injection graphite furnace atomic absorption spectrometry*. *Analytica Chimica Acta*, 1998. **377**: p. 255-262.
11. Plant, M.R., J. S. Fritz, F. G. Smith, R. S. Houk, *Separation of Trace Metal Complexes for Analysis of Samples of High Salt Content by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*. *Analytical Chemistry*, 1989. **61**: p. 149.
12. Jiang, S.J., J. S. Palmieri, J. S. Fritz, R.S. Houk, *Chromatographic Retention of Molybdenum, Titanium and Uranium Complexes for Removal of Some Interferences in Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry*. *Analytica Chimica Acta*, 1987. **200**: p. 559.
13. Yang, H.-J., K.-S. Huang, S.-J. Jiang, C.-C. Wu, C.H. Chou, *Analytica Chimica Acta*, 1993. **282**: p. 437.

14. Pai, S., T. Chen, G. T. F. Wong, C. Hung, *Maleic acid/ammonium hydroxyde buffer system for preconcentration of trace metals from seawater*. Analytical Chemistry, 1990. **62**: p. 774-777.
15. Prichard, E., N.T. Crosby, J.A. Day, W.A. Hardcastle, D.G. Holcombe, R.D. Treble, *Quality in the Analytical Chemistry Laboratory*, 1995 Chichester, John Wiley and son.
16. Nakashima, S., R. E. Sturgeon, S. N. Willie, S. S. Berman, *Acid degestion of marine samples for trace analysis using microwave heating*. Analyst, 1988. **113**(January): p. 159-163.
17. Li, Y.C., S. J. Jiang, *Determination of Cu, Zn, Cd and Pb in fish samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*. Analytica Chimica Acta, 1998. **359**: p. 205-212.
18. Environnement Canada, *Manuel des méthodes analytiques*. 1986, Ottawa.
19. Smoley, C.K., *Methods for the determination of metals in environmental samples / Environmental monitoring systems laboratory*, ed. U.S.E.P. Agency. 1992, Cincinnati, Ohio: CRC Press, Inc.

Références bibliographiques

Ahsan, S., S. Kaneco, K. Ohta, T. Mizuno, T. Suzuki, M. Miyada, Y. Taniguchi (1998). *Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of lead in calcium drug samples by direct atomization technique*, *Analytica Chimica Acta* **362**: 279-284.

Ali, A., H. Shen, X. Yin (1998). *Simultaneous determination of trace amounts of nickel, copper and mercury by liquid chromatography coupled with flow-injection on-line derivatization and preconcentration*, *Analytica Chimica Acta* **369**: 215-223.

Becker, J. S., H. J. Dietze (1998). *Inorganic trace analysis by mass spectrometry*, *Spectrochimica Acta Part B*: 1475-1506.

EPA, U. S. (1991). *Methods for the Determination of Metals in Environmental Monitoring System Laboratory*, Office of Research and Development, Cincinnati, OH.

Fang, Z. L. (1998). *Trends and potentials in flow injection on-line separation and preconcentration techniques for electrothermal atomic absorption spectrometry*, *Spectrochimica Acta Part B* **53**: 1371-1379.

Feldman, I. W. Tittes, N. Jakubowski, D. Stuewer, U. Giessmann (1994). *Performance characteristics of inductively coupled plasma mass spectrometry with high mass resolution*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **9**: 1007-1014.

Gerwinski, W., D. Schmidt (1998). *Automated solid-phase extraction for trace-metal analysis of seawater : sample preparation for total-reflexion X-ray fluorescence measurements*, *Spectrochimica Acta Part. B* **53**: 1355-1364.

Hadgu, N., W. Frech (1997). *Improved performance of transverse heated graphite atomizers by elimination of convective gas flows*, *Spectrochimica Acta Part B* **52**: 1431-1442.

Hoenig, M., A. Cilissen (1997). *Performance and practical application of simultaneous multi-element electrothermal atomic spectrometry the case of the SIMAA 6000*, *Spectrochimica Acta Part B* **52**: 1443-1449.

Ivanova, E., W. Van Mol, F. Addams (1998). *Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cadmium and lead in blood using flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor*, *Spectrochimica Acta Part B* **53**: 1041-1048.

Kelko-Levai, Á., I. Varga, K. Zih-Perényi, A. Lásztity (1999). *Determination of trace elements in pharmaceutical substances by graphite furnace atomic absorption spectrometry and total reflection X-ray fluorescence after flow-injection ion-exchange preconcentration*, *Spectrochimica Acta Part B* **54**: 827-833.

Li, Y. C., S. J. Jiang (1998). *Determination of Cu, Zn, Cd and Pb in fish samples by slurry sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry*, *Analytica Chimica Acta* **359**: 205-212.

Nguyen, T. H., J. Boman, M. Leermakers (1998). *EDXRF and ICP-MS analysis of environmental samples*, *X-Ray Spectrometry* **27**: 265-276.

Parthasarathy, N., M. Pelletier, J. Buffle (1997). *Hollow fiber based supported liquid membrane : a novel analytical system for trace metal analysis*, *Analytica Chimica Acta* **350**: 183-195.

Posta, J., A. Alimonti, F. Petrucci, S. Caroli (1996). *On-line separation and preconcentration of chromium species in seawater*, *Analytica Chimica Acta* **325**: 185-193.

Raymond, N. (1995). *Assurance et contrôle de la qualité pour les travaux analytiques contractuels en chimie*, Ste-Foy, Québec, Les Publications du Québec.

Sturgeon, R. E. (1996). *Graphite furnace atomic absorption spectrometry and environmental challenges at the ultra-trace level---a review*, *Spectrochimica Acta Part B* **52**: 1451-1457.

Su, P. G., S. D. Huang (1998). *Direct and simultaneous determination of molybdenum and vanadium in sea-water using a multielement electrothermal atomic absorption spectrometer*, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13**(July): 641-645.

Subramanian, K. S. (1988). *Determination of chromium(III) and chromium(VI) by ammonium pyrrolidinedithioate-methyl isobutyl ketone furnace atomic absorption spectrometry*, *Analytical Chemistry* **60**: 11-15.

The Perkin-Elmer Corporation (June 1995). *The Guide to Techniques and Applications of Atomic Spectroscopy*, CT, USA.

Todoli, J. L., J. M. Mermet (1999). *Acid interferences in atomic spectrometry: analyte signal effects and subsequent reduction*, *Spectrochimica Acta Part B* **54**: 895-929.

Annexe A

Programmes de température

Programme de température utilisé pour le dosage du cobalt par absorption atomique avec atomisation électrothermique modèle PE 4100ZL

Étape	Température °C	Temps (s)		Débit d'argon mL/minute	Lecture
		montée	durée		
1	110	1	35	250	non
2	130	5	45	250	non
3	1000	5	15	250	non
4	2400	0	5	0	oui
5	2500	1	4	250	non

Température d'injection: 90 °C

Programme de température utilisé pour le dosage du cobalt par absorption atomique avec atomisation électrothermique modèle Varian SpectraA 10/20

Étape	Température °C	Temps (s)		Débit d'azote L/minute	Lecture
		montée	durée		
1	90	5	0	3	non
2	100	30	0	3	non
3	120	25	0	3	non
4	750	5	1	3	non
5	750	0	2	0	non
6	2300	1,1	0,5	0	oui
7	2500	2	0	3	non

Température d'injection: 90 °C

**Programme de température utilisé pour le dosage du
nickel par absorption atomique avec atomisation
électrothermique modèle PE 4100ZL**

Étape	Température °C	Temps (s)		Débit d'argon ml/minute	Lecture
		montée	durée		
1	110	1	35	250	non
2	130	5	45	250	non
3	1100	5	10	250	non
4	2300	0	5	0	oui
5	2500	1	5	250	non

Température d'injection: 90 °C

**Programme de température utilisé pour le dosage du
nickel par absorption atomique avec atomisation
électrothermique modèle Varian SpectraA 10/20**

Étape	Température °C	Temps (s)		Débit d'azote L/minute	Lecture
		montée	durée		
1	90	5	0	3	non
2	100	15	0	3	non
3	120	25	0	3	non
4	700	5	10	3	non
5	700	0	2	0	non
6	2400	0	3	0	oui
7	2700	2	0	3	non

**Programme de température utilisé pour le dosage du
plomb par absorption atomique avec atomisation
électrothermique modèle PE 4100ZL**

Étape	Température °C	Temps (s)		Débit d'argon ml/minute	Lecture
		montée	durée		
1	110	1	35	250	non
2	130	5	40	250	non
3	700	5	10	250	non
4	1500	0	5	0	oui
5	2400	1	5	250	non

Température d'injection: 90 °C

**Programme de température utilisé pour le dosage du
plomb par absorption atomique avec atomisation
électrothermique modèle Varian SpectraA 10/20**

Étape	Température °C	Temps (s)		Débit d'azote L/minute	Lecture
		montée	durée		
1	90	5	0	3	non
2	100	30	0	3	non
3	120	25	0	3	non
4	400	5	10	3	non
5	400	0	2	0	non
6	2000	1	2	0	oui
7	2500	2	0	3	non

Température d'injection: 90 °C

Annexe B

Optimisation des spectrophotomètres d'absorption atomique avec atomiseur électrothermique

Tableau des paramètres optimisés pour le dosage du Co par absorption atomique avec atomiseur électrothermique Perkin Elmer

Paramètres	
1. Appareil 1.1 Modèle 1.2 Correcteur de bruit de fond 1.3 Lampe multi éléments	PE 4100ZL Zeeman Cathode creuse 15 mA
2. Domaine de travail 2.1 Étalonnage 2.2 LDM 2.3 Concentration pour évaluation de la LDM	0-5 µg/L 0,07 µg/L 0,40 µg/L
3. Général 3.1 Longueur d'onde 3.2 Type de fente 3.3 Largeur de fente 3.4 Type de signal 3.5 Mesure du signal 3.6 Temps de lecture	242,5 nm Basse 0,2 nm Zeeman Aire sous le pic 5 s
4. Étalonnage 4.1 Étalon le plus concentré 4.2 Volume injecté 4.3 Unités 4.4 Type d'étalonnage	5,00 µg/L 50 µL µg/L Linéaire
5. Séquence 5.1 Nombre d'injections	2
6. Contrôle de la qualité 6.1 Concentration trop élevée 6.2 Échantillon de contrôle 6.3 Limite inférieure 6.4 Limite supérieure 6.5 Fréquence de vérification 6.6 Action si hors limite	Dilution 2,00 µL 1,75 µL 2,25 µL 15 échantillons Étalonnage

Tableau des paramètres optimisés pour le dosage du Co par absorption atomique avec atomiseur électrothermique Varian

Paramètres	
1. Appareil 1.1 Modèle 1.2 Correcteur de bruit de fond 1.3 Lampe mono élément	Varian SpectrAA 10/20 Lampe au deutérium Cathode creuse 7 mA
2. Domaine de travail 2.1 Étalonnage 2.2 LDM 2.3 Concentration pour évaluation de la LDM	0-5 µg/L 0,1 µg/L 1,0 µg/L
3. Général 3.1 Longueur d'onde 3.2 Type de fente 3.3 Largeur de fente 3.4 Type de signal 3.5 Mesure du signal 3.6 Temps de lecture	240,7 nm Non applicable 0,2 nm Simple faisceau Hauteur de pic 3 s
4. Étalonnage 4.1 Étalon le plus concentré 4.2 Volume injecté 4.3 Unités 4.4 Type d'étalonnage	5,0 µg/L 50 µL µg/L Linéaire
5. Séquence 5.1 Nombre d'injections	3
6. Contrôle de la qualité 6.1 Concentration trop élevée 6.2 Échantillon de contrôle 6.3 Limite inférieure 6.4 Limite supérieure 6.5 Fréquence de vérification 6.6 Action si hors limite	Dilution 2,0 µg/L 1,5 µg/L 2,5 µg/L 15 échantillons Étalonnage

Tableau des paramètres optimisés pour le dosage du Ni par absorption atomique avec atomiseur électrothermique Perkin Elmer

Paramètres	
1. Appareil 1.1 Modèle 1.2 Correcteur de bruit de fond 1.3 Lampe mono élément	PE 4100ZL Zeeman Cathode creuse 30 mA
2. Domaine de travail 2.1 Étalonnage 2.2 LDM 2.3 Concentration pour évaluation de la LDM	0-5 µg/L 0,06 µg/L 0,25 µg/L
3. Général 3.1 Longueur d'onde 3.2 Type de fente 3.3 Largeur de fente 3.4 Type de signal 3.5 Mesure du signal 3.6 Temps de lecture	232,0 nm Basse 0,2 nm Zeeman Aire sous le pic 5 s
4. Étalonnage 4.1 Étalon le plus concentré 4.2 Volume injecté 4.3 Unités 4.4 Type d'étalonnage	5,00 µg/L 50 µL µg/L Linéaire
5. Séquence 5.1 Nombre d'injections	2
6. Contrôle de la qualité 6.1 Concentration trop élevée 6.2 Échantillon de contrôle 6.3 Limite inférieure 6.4 Limite supérieure 6.5 Fréquence de vérification 6.6 Action si hors limite	Dilution 2,00 µg/L 1,80 µg/L 2,20 µg/L 15 échantillons Étalonnage et continue

Tableau des paramètres optimisés pour le dosage du Ni par absorption atomique avec atomiseur électrothermique Varian

Paramètres	
1. Appareil 1.1 Modèle 1.2 Correcteur de bruit de fond 1.3 Lampe mono élément	Varian SpectrAA 10/20 Lampe au deutérium Cathode creuse 4 mA
2. Domaine de travail 2.1 Étalonnage 2.2 LDM 2.3 Concentration pour évaluation de la LDM	0-10 µg/L 0,4 µg/L 2,0 µg/L
3. Général 3.1 Longueur d'onde 3.2 Type de fente 3.3 Largeur de fente 3.4 Type de signal 3.5 Mesure du signal 3.6 Temps de lecture	232,0 nm Non applicable 0,2 nm Simple faisceau Hauteur de pic 3 s
4. Étalonnage 4.1 Étalon le plus concentré 4.2 Volume injecté 4.3 Unités 4.4 Type d'étalonnage	10 µg/L 50 µL µg/L Linéaire
5. Séquence 5.1 Nombre d'injections	2
6. Contrôle de la qualité 6.1 Concentration trop élevée 6.2 Échantillon de contrôle 6.3 Limite inférieure 6.4 Limite supérieure 6.5 Fréquence de vérification 6.6 Action si hors limite	Dilution 2,0 µg/L 1,5 µg/L 2,5 µg/L 15 échantillons Étalonnage et continue

Tableau des paramètres optimisés pour le dosage du Pb par absorption atomique avec atomiseur électrothermique Perkin Elmer

Paramètres	
1. Appareil 1.1 Modèle 1.2 Correcteur de bruit de fond 1.3 Lampe mono élément	PE 4100ZL Zeeman Cathode creuse 12 mA
2. Domaine de travail 2.1 Étalonnage 2.2 LDM 2.3 Concentration pour évaluation de la LDM	0-5 µg/L 0,10 µg/L 0,50 µg/L
3. Général 3.1 Longueur d'onde 3.2 Type de fente 3.3 Largeur de fente 3.4 Type de signal 3.5 Mesure du signal 3.6 Temps de lecture	283,3 nm Basse 0,7 nm Zeeman Aire sous le pic 5 s
4. Étalonnage 4.1 Étalon le plus concentré 4.2 Volume injecté 4.3 Unités 4.4 Type d'étalonnage	5,00 µg/L 50 µL µg/L Linéaire
5. Séquence 5.1 Nombre d'injections	3
6. Contrôle de la qualité 6.1 Concentration trop élevée 6.2 Échantillon de contrôle 6.3 Limite inférieure 6.4 Limite supérieure 6.5 Fréquence de vérification 6.6 Action si hors limite	Dilution 3,50 µg/L 3,30 µg/L 3,70 µg/L 15 échantillons Étalonnage et continue

Tableau des paramètres optimisés pour le dosage du Pb par absorption atomique avec atomiseur électrothermique Varian

Paramètres	
1. Appareil 1.1 Modèle 1.2 Correcteur de bruit de fond 1.3 Lampe mono élément	Varian SpectrAA 10/20 Lampe au deutérium Cathode creuse 5 mA
2. Domaine de travail 2.1 Étalonnage 2.2 LDM 2.3 Concentration pour évaluation de la LDM	0-5 µg/L 0,06 µg/L 0,50 µg/L
3. Général 3.1 Longueur d'onde 3.2 Type de fente 3.3 Largeur de fente 3.4 Type de signal 3.5 Mesure du signal 3.6 Temps de lecture	283,3 nm Non applicable nm Simple faisceau Hauteur de pic 3 s
4. Étalonnage 4.1 Étalon le plus concentré 4.2 Volume injecté 4.3 Unités 4.4 Type d'étalonnage	5,00 µg/L 50 µL µg/L Linéaire
5. Séquence 5.1 Nombre d'injections	4
6. Contrôle de la qualité 6.1 Concentration trop élevée 6.2 Échantillon de contrôle 6.3 Limite inférieure 6.4 Limite supérieure 6.5 Fréquence de vérification 6.6 Action si hors limite	Dilution 3,75 µg/L 3,50 µg/L 4,00 µg/L 15 échantillons Étalonnage et continue