

Projet de Physique P6
STPI/P6/2013 – 51

ETUDE DE LA TENEUR EN ELEMENTS LOURDS DANS LES SOLS PAR SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ATOMIQUE



Etudiants :

Baptiste Delalande

Chuqing Fu

Célia Hédin

Delphine Krzak

Aurore Lesage

Mélanie Ragot

Enseignant-responsable du projet :

Isabelle DELAROCHE

Date de remise du rapport : **17/06/2013**

Référence du projet : **STPI/P6/2013 – 51**

Intitulé du projet : ***Etude de la teneur en éléments lourds dans les sols par spectroscopie d'absorption atomique.***

Type de projet : ***Expérimental***

Objectifs du projet :

Nous avons pour but d'évaluer la teneur en métaux lourds, en particulier le plomb, dans différents sols, certains que nous avons nous-même prélevés et d'autres qui nous ont été donnés par Marie-Charlotte Leroy, doctorante à l'ESITPA. Pour ce faire, nous avons élaboré différents protocoles (échantillons, étalons) avant de pouvoir utiliser le spectromètre d'absorption atomique, grâce auquel nous avons pu déterminer les teneurs des différentes terres. Ce projet fera l'objet d'un rapport et d'une soutenance, dans lesquels nous présenterons les résultats obtenus.

Mots-clefs du projet : ***spectroscopie, analyse, plomb, sols***

Table des matieres

1. Introduction.....	7
2. Méthodologie / Organisation du travail.....	8
3. Travail réalisé et résultats.....	9
3.1. Présentation du plomb.....	9
3.2. Instrumentation (présentation et principe).....	10
3.2.1. Le micro-ondes.....	10
3.2.2. Le spectromètre d'absorption atomique à flamme.....	10
3.3. Expérimentation (préparation des solutions et analyse par spectromètre).....	12
3.3.1. Préparation des étalons.....	12
3.3.2. Préparation des échantillons.....	12
3.4. Résultats et exploitations.....	13
3.4.1. 1ère campagne.....	13
3.4.2. 2ème campagne.....	17
3.4.3. 3ème campagne : Dopage.....	18
3.4.4. 4ème campagne	18
3.4.5. 5ème campagne : Ajouts dosés avec le four.....	20
4. Conclusions et perspectives.....	22
5. Bibliographie.....	25
6. Annexes.....	26
6.1. Fiches toxicologiques des produits utilisés lors des manipulations.....	26
6.2. Risques du plomb sur la santé.....	27
6.3. Protocole d'utilisation du spectromètre d'absorption atomique et du logiciel SOLAAR.....	28
6.4. Création d'une méthode pour le spectromètre.....	28
6.5. Protocole de préparation des étalons	29
6.6. Explication de la méthode statistique utilisée pour calculer les incertitudes sur les concentrations en plomb et les teneurs en plomb des sols.....	32
6.7. Protocole de dopage d'un échantillon.....	33
6.8. Protocole pour la préparation des ajouts dosés	34
6.9. Compléments ajouts dosés.....	36
6.10. Courbes d'étalonnage.....	38

REMERCIEMENTS

Avant de présenter nos travaux de P6, nous souhaitons remercier toutes les personnes qui, de près ou de loin, nous ont accompagnés et aidés au cours de notre projet.

En premier lieu, nous tenons à remercier Mme Isabelle Delaroche, qui nous a encadrés, guidés tout au long de notre projet. Nous souhaitons aussi la remercier d'avoir pris le temps de nous expliquer comment mettre en œuvre notre projet, d'avoir répondu à nos multiples questions. Nous lui sommes aussi reconnaissants de nous avoir mis en contact avec Mlle Marie-Charlotte Leroy, doctorante à Mont-Saint-Aignan, que nous voulons donc aussi remercier. Ses échantillons de terres ont été pour nous d'une grande aide. Nous sommes particulièrement reconnaissants du temps qu'elle a accepté de nous consacrer lors de notre visite à l'ESITPA, où elle nous a présenté ses recherches et a répondu à nos questions.

Ensuite, nous souhaitons aussi remercier M. Stéphane Marcotte, responsable du laboratoire de chimie analytique de l'INSA, pour nous avoir autorisé à travailler dans les laboratoires.

Nous voulons aussi remercier l'équipe du laboratoire Céline Grisel, Christine Devouge Boyer, Christine Fauvel, Fatima Mattius, et Kévin Leroux, qui nous ont permis de manipuler dans les meilleures conditions, que ce soit en préparant le matériel, en prenant le temps de répondre à nos questions, en nous donnant des conseils ou en nous encadrant.

Nous sommes aussi reconnaissants à Victorine Levasseur, stagiaire au sein de l'INSA qui a pris le temps de nous expliquer comment utiliser le four sur lequel elle travaillait.

Pour terminer, nous souhaitons remercier le groupe de P6 « Etude de la teneur en éléments lourds dans les sols par spectroscopie d'émission atomique, atomisation par plasma » avec qui nous avons beaucoup travaillé et échangé pour mener à bien notre projet.

NOTATIONS, ACRONYMES

I.C.P. : Inductively Coupled Plasma

L.D. : Limite de Détection

L.Q. : Limite de Quantification

P.P.M : Partie Par Millions, mg/L

P.P.B : Partie Par Milliard, $\mu\text{g/L}$

S.A.A. : Spectromètre d'Absorption Atomique

1. INTRODUCTION

Pour notre 4ème semestre à l'INSA de Rouen, nous avons eu l'opportunité de choisir un projet à mener par équipe. Nous avons donc décidé de nous pencher sur une problématique faisant appel à des connaissances et des méthodes relevant de la chimie : la recherche de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'absorption atomique. Pour des raisons pratiques, nous nous concentrerons sur la présence d'un seul métal lourd dans ces sols : le plomb.

Mais pourquoi s'intéresser à la présence de métaux lourds dans les sols ?

Tout d'abord, les métaux lourds représentent environ 37% de la composition des sols pollués. Ces derniers sont des micropolluants inorganiques et sont issus de l'activité agricole, industrielle ou encore urbaine.[1]¹ Les principales sources de contamination des sols par le plomb sont les essences à plomb (dont on trouve encore des traces, bien qu'elles ne soient plus utilisées aujourd'hui) ou encore les peintures que l'on peut trouver dans des bâtiments assez anciens, qui ont été faites à base de plomb.

La pollution de sols par des éléments lourds peut engendrer une dégradation réelle ou potentielle de leur qualité, entraînant de ce fait des problèmes écologiques et environnementaux. Une analyse scientifique de ces sols nous permet de récolter des données grâce auxquelles nous pourrions évaluer la pollution éventuelle. La mise en évidence d'un sol contaminé amène à s'interroger sur l'origine de sa teneur trop élevée ainsi qu'à réfléchir sur des moyens d'appauvrir ce sol en plomb. On peut aussi s'interroger sur ses risques potentiels sur la santé. En effet, des sols pollués représentent un danger sanitaire. S'il existe aujourd'hui peu de cas en France, une plombémie (taux de plomb dans le sang) excessive est synonyme d'une maladie aux conséquences dramatiques : le saturnisme.

Ne pouvant pas réaliser une campagne de grande envergure pour ce projet, nous avons pris des échantillons à différents endroits près de l'INSA et nous avons aussi utilisé ceux de Marie-Charlotte Leroy, doctorante à Mont-Saint-Aignan, qui étudie la dépollution des sols par les plantes. Notre objectif, comme nous l'avons défini, est de mettre au point une méthode afin de mesurer la teneur en éléments lourds grâce à la spectrométrie d'absorption atomique, qui est un moyen simple, rapide, précis et fiable, si les teneurs en élément lourd ne sont pas trop faibles.

Nous avons tout d'abord rédigé les protocoles de préparation des étalons et des échantillons. Puis après avoir pris connaissance du fonctionnement du spectromètre, nous l'avons étalonné pour qu'il soit en mesure d'analyser nos échantillons. Grâce à la mesure de leur absorbance nous avons pu déterminer les concentrations des échantillons. Enfin, nous avons comparé les teneurs en éléments lourds pour les différents endroits, en prenant pour référence notamment les échantillons de Marie-Charlotte Leroy, afin de conclure sur l'éventuelle pollution des sols. Après une présentation de nos protocoles et du matériel utilisé, nous présenterons nos résultats et leur analyse, afin de conclure sur l'éventuelle contamination des sols.

1 [] est un renvoi au lien de la bibliographie

2. MÉTHODOLOGIE / ORGANISATION DU TRAVAIL

A l'issue de notre première séance, où nous avons pris connaissance des objectifs du projet, nous avons chacun de notre côté commencé à faire quelques recherches. Il nous fallait rapidement élaborer des protocoles et comprendre le fonctionnement du spectromètre afin de commencer les analyses le plus tôt possible.

Pour faciliter la répartition des tâches, nous avons choisi de définir clairement le rôle de chacun de la manière suivante :

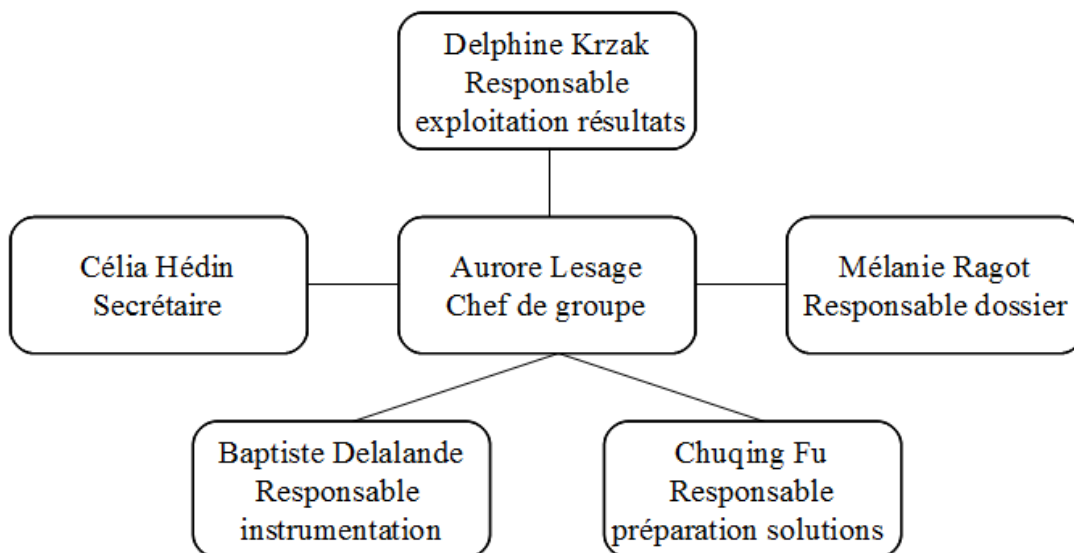


Figure 1: Organigramme de la répartition du travail

Il est rapidement apparu que, à cause de nos emplois du temps différents, il était difficile de trouver des créneaux communs pour les manipulations. C'est pour cela qu'en réalité, nous avons presque tous préparé des échantillons ou des étalons ou analysé les échantillons au spectromètre au cours du projet.

Mélanie, Baptiste et Aurore pouvaient manipuler le mardi de 9h30 à 11h15. Il leur arrivait de commencer avant, quand la réunion avec le groupe finissait en avance. Célia et Delphine ont manipulé le lundi après-midi. Il nous est arrivé aussi de manipuler le vendredi soir, n'ayant pas d'autre temps libre en commun avec tout le groupe.



Les réunions de P6 (mardi, 8h00) servaient à la mise en commun de nos résultats, à faire le point sur l'avancement du projet. Au début, elles étaient surtout l'occasion de poser des questions sur les différentes parties des manipulations. Chaque semaine, un compte-rendu était effectué. Nous y rapportions le contenu des discussions de la séance ainsi que sa conclusion et nous y répartissions les tâches à effectuer pour la semaine suivante. Le partage de nos parties se faisait soit par messagerie électronique, soit via une plateforme de travail collaboratif.

Nous avons donc dans un premier temps rédigé les protocoles, puis le principe et la méthode d'utilisation du spectromètre. Nous les avons mis en œuvre dès que possible et avons exploité les résultats ainsi obtenus. En parallèle, nous nous sommes renseignés sur les dangers du plomb.

3. TRAVAIL RÉALISÉ ET RÉSULTATS

3.1. Présentation du plomb

Étant donné que nous utilisons la spectroscopie d'absorption atomique à flamme, il est difficile d'analyser les différents métaux lourds contenus dans la terre (nécessité de changer de lampe à cathode creuse, préparation d'étalons différents). Nous avons donc jugé plus sensé de nous concentrer sur un seul élément, le plomb dont voici quelques informations.

Pictogrammes	Risques	Précautions et consignes de sécurité
 Toxique	Nocif par inhalation, ingestion. Toxique par inhalation. Effets toxiques sur la reproduction et le développement chez l'homme si exposition répétée.	Ne pas jeter à l'évier, mettre dans des bidons de récupération. Port de protections (blouse, lunettes, gants) pour éviter tout contact.
 Dangereux pour l'environnement	Très toxique pour l'environnement, peut entraîner des effets néfastes à long terme	

Numéro atomique : 82
 Masse atomique : 207.2 g/mol
 Point de fusion : 327.5°C
 Point d'ébullition : 1749°C

Actuellement, il n'existe pas de normes concernant la teneur en plomb limite dans les sols. Les réglementations imposées pour l'épandage sont les seules références possibles aujourd'hui.

Pour plus d'informations sur les risques du plomb sur la santé, voir *annexe 6.2*.

3.2. Instrumentation (présentation et principe)

Tout au long du projet nous allons devoir étudier la teneur en éléments lourds, et plus précisément le plomb, dans des sols à différents endroits. Afin de pouvoir analyser ces sols, nous allons devoir dans un premier temps réaliser les solutions, puis les échantillons et enfin nous analyserons ces échantillons. Pour cela, nous allons utiliser deux machines : le micro-ondes et le spectromètre d'absorption atomique à flamme.

3.2.1. Le micro-ondes

Le micro-ondes va permettre de dissoudre les éléments lourds grâce à la mise en contact du sol à analyser avec un acide fort. C'est ce qu'on appelle la digestion assistée par micro-ondes. C'est une technique très rapide. En effet, la température et la pression augmentent rapidement. Par exemple, l'échauffement «brutal» de la matière est dû à l'activation des molécules provoquée par le couplage du champ électrique de l'onde et le moment dipolaire de la molécule. Tous ces facteurs permettent ainsi d'accélérer la vitesse de décomposition de l'échantillon et la dissolution de celui-ci. Après l'obtention de la solution, il faut la centrifuger avant de l'analyser grâce au spectromètre d'absorption atomique (SAA).

3.2.2. Le spectromètre d'absorption atomique à flamme²

3.2.2.1. Principe

On introduit la solution à doser dans le spectromètre et elle est directement mise en contact avec une flamme. Les atomes que l'on souhaite doser sont donc dans cette flamme et sont appelés : les atomes « cibles ».

Une source lumineuse, la lampe à cathode creuse, permet de générer un rayonnement. Nous expliquerons plus en détail le fonctionnement de cette lampe. Ce rayonnement est alors absorbé par les atomes cibles qui sont excités. L'absorption de ce rayonnement est mesurée et permet ainsi de connaître la concentration de l'espèce à doser.

En effet, d'après la loi de Beer-Lambert, la concentration d'une espèce dans une solution est proportionnelle à l'absorbance de celle-ci et à la longueur du trajet parcouru par la lumière dans la solution. Nous obtenons la relation suivantes : $A = \epsilon l C$

- A : l'absorbance
- ϵ : le coefficient d'absorption molaire en L.mol⁻¹.cm⁻¹
- l : la largeur de cuve en cm
- c : la concentration de la solution en mol/L

Cependant, un monochromateur est indispensable puisque, pour pouvoir appliquer cette relation, la lumière incidente doit être monochromatique.

² Cf bibliographie [5][6][7][8][9]

3.2.2.2. Fonctionnement

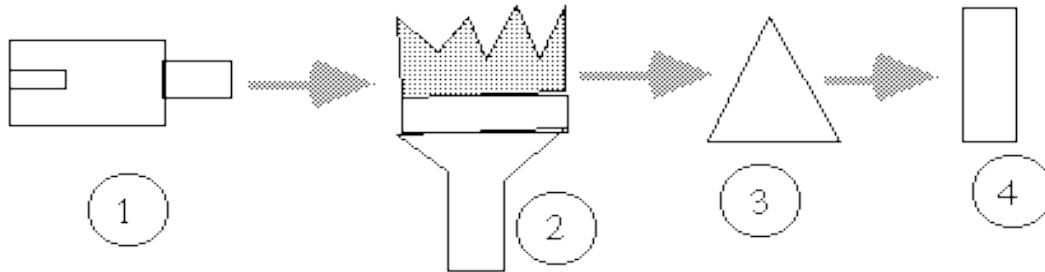


Figure 2: Principe du spectromètre d'absorption

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| 1 → Lampe à cathode creuse | 2 → Brûleur et nébuliseur |
| 3 → Monochromateur | 4 → Détecteur |

La lampe à cathode creuse

La lampe à cathode creuse contient une cathode creuse et une anode. La cathode creuse est constituée de l'élément à doser. À l'intérieur de l'ampoule on réalise un vide poussé puis on la remplit d'un gaz rare. On établit ensuite une différence de potentiel entre la cathode et l'anode. On observe alors une décharge qui permet au gaz rare d'être ionisé. Ces ions arrivent sur la cathode et arrachent les atomes de l'élément à doser. Après excitation, ces atomes vont émettre un rayonnement en direction de la flamme qu'ils vont alors traverser.

Le nébuliseur

Lorsqu'on veut doser la teneur en plomb d'une solution, celle-ci est aspirée par le nébuliseur et ressort sous forme d'aérosol. À sa sortie, on obtient un brouillard homogène qui atteint le brûleur.

La flamme

Ce brouillard homogène pénètre dans le brûleur puis atteint la flamme qui élimine le solvant pour laisser les particules solides. Le rayonnement engendré par la lampe à cathode arrive en contact avec la flamme et donc avec l'élément à doser (qui est initialement dans son état fondamental). Les atomes cibles sont alors excités et une partie du rayonnement est absorbée. L'intensité du rayonnement avant et après la flamme permet de mesurer l'absorbance.

Le monochromateur

Il permet de sélectionner une bande de longueur d'onde où se trouve en son centre la raie avec laquelle on veut travailler.

Le détecteur

Il mesure l'absorbance. Pour cela le détecteur mesure l'intensité transmise avec l'échantillon, I , et sans l'échantillon, I^0 . L'absorbance s'obtient avec la relation suivante :

$$A = \log(I^0/I)$$

Les protocoles pour l'utilisation du spectromètre ainsi que la création d'une méthode d'analyse sont détaillés en *annexes 6.3 et 6.4*.

3.3. Expérimentation (préparation des solutions et analyse par spectromètre)

3.3.1. Préparation des étalons

But : Par dilutions successives de nitrate de plomb $Pb(NO_3)_2$, réaliser cinq étalons et un blanc dont les concentrations seront situées entre 0 et 20 ppm.

Nous avons choisi, pour chaque campagne, une gamme d'étalonnage appropriée à la teneur supposée en plomb contenue dans nos échantillons, ainsi que pour rester dans la gamme de linéarité de l'appareil.

Par la suite, nous avons travaillé sur des échantillons non-contaminés c'est pourquoi nous avons réduit notre gamme d'étalonnage entre 0 et 2 ppm.

Protocole détaillé en *annexe 6.4*.

3.3.2. Préparation des échantillons

But : Préparation de la terre et mise en solution après attaque acide au micro-ondes et centrifugation.

- Tout d'abord, après avoir grossièrement « émietté » la terre, on la fait sécher dans une étuve (au moins 24 heures à 105 °C).
- Après cela, il faut broyer le sol à l'aide d'un pilon et d'un mortier (si le sol est contaminé, il est recommandé de porter un masque pour ne pas respirer les poussières).
- Puis on tamise à 0,2 mm.

Maintenant que le sol est prêt, on prépare l'extraction assistée par micro-ondes. Pour cela, il faut suivre les étapes suivantes :

- On pèse environ 0,5 g de sol, qu'on introduit dans les bombes pour l'extraction acide.
- On ajoute 2 mL d'eau milliQ.
- On ajoute 2 mL d'acide nitrique concentré et 6 mL d'acide chlorhydrique. Le mélange eau et acides forme l'eau régale.
- Ensuite on chauffe au micro-ondes. Il y a trois périodes de chauffage de 50 secondes à 70 % de 1200 W, où la température atteint 150 °C. Après chauffage, on maintient les échantillons 5 minutes à cette température, puis on les laisse refroidir pendant 10 minutes.

Il faut maintenant préparer les échantillons pour le passage au spectromètre d'absorption atomique :

- On rince d'abord les bombes acides avec de l'eau milliQ et on verse le contenu dans une fiole jaugée de 50 mL que l'on complète jusqu'au trait de jauge.
- Puis on agite pour bien homogénéiser.
- Ensuite, on verse l'échantillon dans un tube de 50 mL pour le passer à la centrifugeuse.
- On centrifuge pendant 7 minutes à 9000 tours/minute.
- Enfin, on récupère le surnageant, que l'on verse dans un autre flacon. L'échantillon est prêt à être analysé.

3.4. Résultats et exploitations

3.4.1. 1ère campagne

Pour notre première campagne, nous avons décidé de prendre des échantillons contenant une teneur en plomb importante (échantillons déjà analysés par la doctorante Marie-Charlotte Leroy). Nous avons analysé trois échantillons du même sol M1CS et un échantillon du sol M4CS (échantillons pris près d'une route avec une circulation importante). Les valeurs respectives mesurées par la doctorante sont 172 mg/kg et 184,85 mg/kg. Par conséquent, comme la teneur en plomb attendue était assez élevée, nous avons choisi de préparer une gamme de cinq étalons de concentrations 1, 2, 5, 10 et 20 ppm. La préparation de nos échantillons a été réalisée afin que leurs concentrations entrent dans cette gamme.

L'analyse au spectromètre d'absorption atomique de flamme commence par le passage d'un blanc et des étalons afin d'obtenir une courbe d'étalonnage. Son coefficient de corrélation doit être supérieur à 0,9995 pour que l'on puisse affirmer que cette courbe est bien linéaire.

La première analyse effectuée n'a pas donné des résultats concluants. En effet, on trouvait des valeurs d'absorbance anormalement faibles pour un étalon relativement concentré : 0,072 pour l'étalon à 20 ppm. Nous avons alors soupçonné un défaut dans les réglages. Le problème venait d'un mauvais alignement de la flamme avec l'échantillon.

Nous avons ainsi procédé à notre deuxième passage, et nous avons trouvé une absorbance bien plus élevée pour chaque échantillon ce qui nous a conduit à obtenir des concentrations bien plus significatives.

Voici l'exploitation détaillée de notre première campagne.

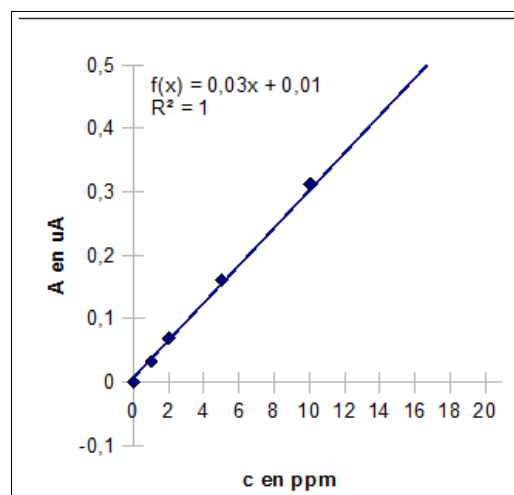
Échantillon M1CS, répétition 1 :

Il faut commencer par recalculer les concentrations exactes des étalons. Le détail des calculs se trouve à la fin du protocole de préparation des étalons (*annexe 6.5*).

On trace sur un tableur la courbe d'étalonnage en mettant en ordonnée l'absorbance et en abscisse la concentration. Les valeurs de l'absorbance sont connues grâce à l'analyse des échantillons faite par le spectromètre d'absorption atomique à flamme.

Voici les valeurs et la courbe correspondante :

[X] ppm	Absorbance uA
0	0
1,006	0,033
2,012	0,069
5,03	0,161
10,06	0,312
20,119	0,595



L'équation de la droite de tendance obtenue à l'issue de l'étalonnage est :

$$f(x) = 0,0294995305x + 0,0070535745$$
$$R^2 = 0,9992190558$$

Elle nous servira à trouver la concentration de nos échantillons. Auparavant, il nous faut déterminer les limites de quantification et de détection afin de pouvoir savoir si nos résultats sont exploitables.

Limite de quantification et limite de détection

Définitions

La limite de quantification correspond à la plus faible concentration que l'on puisse analyser dans un échantillon avec un niveau de confiance donné.

La limite de détection correspond à la plus faible concentration que l'on puisse détecter avec un niveau de confiance donné dans l'échantillon.

Pour résumer, si l'échantillon à analyser contient une concentration de l'élément à doser inférieure à la limite de détection l'appareil de mesure ne pourra pas détecter la présence de l'espèce. De plus, si la concentration de l'élément à doser est comprise entre la limite de détection et la limite de quantification, alors l'appareil sera en mesure de détecter l'espèce mais ne pourra pas évaluer la concentration exacte. En revanche, lorsque la concentration de l'élément est supérieure à la limite de quantification alors l'appareil pourra donner la concentration exacte de cet élément.

Ces deux limites dépendent donc de l'appareil de mesure. Nous avons voulu déterminer ces limites dans le cas du spectromètre d'absorption atomique de flamme lors d'une analyse de plomb (deuxième campagne).

Détermination de ces limites expérimentalement

Pour déterminer la limite de détection et de quantification il faut tout d'abord passer au spectromètre le blanc méthode 10 fois. Dans notre cas le blanc méthode est passé 4 fois au spectromètre avec 3 répétitions à chaque fois ce qui veut dire que le blanc méthode a été analysé 12 fois. On calcule ensuite l'écart type correspondant à l'absorption de formule :

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n}}$$
 avec x_i la valeur d'absorption pour chaque mesure, \bar{x} la moyenne de ces

valeurs et n le nombre de valeurs. Les calculs nous ont permis de trouver un écart type de 0,000421.

Pour déterminer la limite de détection il faut multiplier ce résultat par 3 et par 10 pour obtenir la limite de quantification. Après avoir calculé ces deux valeurs, on se sert de la courbe d'étalonnage et plus précisément de son équation pour connaître les concentrations correspondant aux deux absorbances trouvées. Nous obtenons alors les concentrations correspondant à la limite de détection et de quantification. Dans notre campagne nous avons les résultats suivants :

- Limite de détection (LD) : $3 \times S = 0,001263$ ppm
- Limite de quantification (LQ) : $10 \times S = 0,00421$ ppm

L'équation de la courbe d'étalonnage est $y=0,02312x-0,0004$ avec y l'absorbance et x la concentration.

- $x(LD)=\frac{0,0004+0,001263}{0,02312}=0,0719 \text{ ppm}$ est la limite de détection.
- $x(LQ)=\frac{0,0004+0,00421}{0,02312}=0,1994 \text{ ppm}$ est la limite de quantification.

Il faut ensuite préparer une solution de concentration égale à la limite de quantification et obtenir une variation inférieure à 20%. Dans notre cas, il faut donc préparer une solution à environ 0,20 ppm en plomb. Or, dans nos étalons nous avons déjà préparé une solution à 0,20 ppm et d'après les résultats obtenus le coefficient de variation est de 8,3 ppm donc inférieur à 20. Nos résultats sont donc cohérents.

Enfin, exploitons ces résultats. Lorsque les échantillons ont une concentration en plomb comprise entre 0,0719 ppm et 0,1994 ppm le spectromètre détecte la présence du plomb mais ne peut pas donner de résultat exact.

Exploitation des résultats

Tous les calculs suivants ont été faits grâce à un fichier d'analyse statistique dans un tableur. Les formules utilisées pour effectuer ces calculs sont détaillées en *annexe 6.6*.

Maintenant, pour calculer la concentration exacte de notre échantillon, on relève la valeur de l'absorbance dans la feuille de résultats, qui est de 0,066.

Pb M1CS 0.5754G	0,066
1	0,067
2	0,065
3	0.066

On a la formule suivante : $A = 0,295 c + 0,00705$, où A représente l'absorbance et c la concentration en plomb dans la solution. En remplaçant A par 0,066, on trouve que c vaut 1,998 ppm.

Pour Répét 1, il faut rentrer la concentration de l'échantillon, soit 1,998 ppm ainsi que la masse pesée, ici 575,4 mg, le volume de la fiole préparée (50 mL) et le facteur de dilution ici égal à 1. Grâce au fichier d'analyse statistique on obtient :

Nom de l'échantillon	M1CS #1
Date de la mesure	
Masse pesée (mg)	575,4
V fiole préparée (mL)	50
Facteur de dilution échantillon	1
Répét 1 (ppm)	1,998
Répét 2 (ppm)	
Répét 3	
Moyenne	1,998
c + ou - (ppm)	0,40678582
c max (ppm)	2,40478582
c min (ppm)	1,59121418
Teneur moy dans le sol (mg/kg)	173,6183525
teneur + ou - (mg/kg)	35,34809004
Teneur max (mg/kg)	208,9664425
Teneur min (mg/kg)	138,2702624

Les teneurs en plomb dans le sol ainsi que les intervalles de confiance sont calculés. La concentration de l'échantillon est à 0,41 ppm près. On constate ainsi que le sol M1CS contient 173,6 mg de plomb par kg, + ou – 35,3 mg/kg.

Les valeurs trouvées sont en accord avec les résultats de Marie-Charlotte Leroy, car elle a trouvé 172 mg/kg, valeur qui est comprise dans notre intervalle de confiance. Ce résultat assez élevé est cohérent, puisqu'il s'agit d'un sol contaminé en plomb.

Pour les échantillons suivants, la méthode de calcul est la même sauf qu'on change la concentration, l'absorbance et la masse pesée.

Pb M1CS 0.5185	0,061
1	0,061
2	0,061
3	0,060
Pb M1SC 0.5051G	0,058
1	0,057
2	0,058
3	0,058
Pb M4CS 0.5037 g	0,061
1	0,061
2	0,061
3	0,062

Nom de l'échantillon	Masse pesée (mg)	Concentration (ppm)	Absorbance	Teneur dans le sol (mg/kg)
M1CS répétition 2	518,5	1,829 ± 0,41	0,06	176 ± 39
M1CS répétition 3	505,1	1,727 ± 0,41	0,058	171 ± 41
M4CS	503,7	1,829 ± 0,41	0,061	181 ± 41

La valeur trouvée par Marie-Charlotte Leroy pour M4CS est de 184,95 mg/kg, donc c'est bien en accord.

Nous pouvons donc conclure que notre manipulation et notre préparation d'échantillons et d'étalons ont été convenablement réalisées, et nos résultats sont à la hauteur de nos attentes.

3.4.2. 2ème campagne

Pour notre deuxième campagne, nous avons analysé nos terres prélevées près du zénith, sur le parking de l'INSA, dans la forêt, et près du périphérique (rond-point des vaches) ainsi que deux échantillons B45 de la doctorante dont les teneurs en plomb sont connues.

Nous avons décidé de préparer des étalons avec des concentrations plus faibles en plomb que celles des campagnes précédentes, puisque nos échantillons ont une plus faible teneur en plomb. Pour ce fait, nous avons préparé 6 étalons de concentrations 0,1 ; 0,2 ; 0,5 , 1 et 2 ppm.

La méthode et le type de calculs sont exactement les mêmes que précédemment. Les valeurs trouvées pour les autres échantillons sont répertoriées ci-dessous :

Nom de l'échantillon	Masse pesée (mg)	Concentration (ppm)	Absorbance	Teneur dans le sol (mg/kg)
Périphérique	486,2	0,916 ± 0,038	0,021	94,2 ± 4
Zénith	502,1	0,393 ± 0,039	0,009	39,1 ± 4
Parking	500,3	0,349 ± 0,04	0,008	34,9 ± 4
Forêt	480,6	0,393 ± 0,039	0,009	40,9 ± 4
B45 répétition 1	499,3	0,087 ± 0,04	0,002	< LQ*
B45 répétition 2	495,5	0,087 ± 0,04	0,002	< LQ*

*Pour les deux échantillons B45, nous sommes en-dessous de la limite de quantification, égale à 0,1998 ppm. Donc on ne peut pas évaluer précisément la teneur en plomb dans ce sol. Il faudrait utiliser un autre type de machine ayant une limite de quantification plus basse.

Nous observons une forte teneur en plomb dans l'échantillon du périphérique ce qui semble tout à fait cohérent vu le nombre de voitures qui y passe chaque jour. Ensuite les échantillons du zénith et du parking semblent aussi réalistes puisque les teneurs restent élevées mais sont plus faibles que celle trouvée dans l'échantillon du périphérique. Cependant, la teneur trouvée dans l'échantillon recueilli dans la forêt semble élevée, cela peut être dû à de la terre rapportée d'un autre lieu. De plus, comme nous n'avons pris qu'un échantillon celui-ci n'est pas révélateur d'une quantité de plomb particulièrement élevée dans la forêt. Cela peut aussi être dû à d'autres facteurs qui nous sont inconnus.

Cf *annexe 6.10* pour la courbe d'étalonnage

3.4.3. 3ème campagne : Dopage

But : La méthode de dopage permet d'affiner les résultats. En effet, elle met en évidence la présence ou non d'interférences lors du passage au spectromètre d'une solution.

Le dopage consiste à ajouter un volume d'une solution de concentration connue à un volume de l'échantillon de concentration donnée (préalablement mesurée). Ensuite, nous pouvons, grâce à une formule, anticiper la valeur théorique de la concentration finale (après dopage).

Cette formule est la suivante : $C(\text{finale}) = \frac{C^{\circ}V^{\circ} + CaVa}{V^{\circ} + Va}$ avec C° la concentration de l'échantillon à doser, Ca la concentration ajoutée, et V° et Va leurs volumes respectifs. Cela veut dire que la concentration C° est connue. En effet, nous allons la mesurer au spectromètre avant le dopage.

Si les résultats montrent que les concentrations finales théoriques et expérimentales sont différentes alors nous pourrions penser qu'il existe un phénomène d'interférence et il faudra utiliser la méthode des ajouts dosés.

Exploitation

D'après le protocole (cf *annexe 6.7*), nous avons ajouté 1 mL d'une solution de concentration 5 ppm en plomb à 5 mL de l'échantillon « périph ». Cela revient à ajouter autant de plomb venant de la solution et de l'échantillon (environ la même masse). Nous avons répété l'opération sur trois échantillons du même sol.

D'après les résultats précédents, la concentration de la solution « périph » non dopée est de 0,9189 ppm. La solution que nous avons ajoutée est exactement de 5,03 ppm (en considérant la masse de plomb prélevée).

D'après la formule, nous devons trouver une concentration théorique finale de :

$$C(\text{finale}) = \frac{0,9189 * 5 + 5,03 * 1}{5 + 1} = 1,604 \text{ ppm}$$

Or, nous obtenons 1,0373 ppm pour l'échantillon « périph dopé 1 », 1,0669 ppm pour l'échantillon « périph dopé 2 » et 0,9485 ppm pour l'échantillon « périph dopé 3 ». Ces valeurs sont nettement inférieures à la concentration théorique attendue ce qui signifie qu'il y a certainement un phénomène d'interférence dans l'échantillon dû à la matrice. Cette dernière est tout ce qui ne constitue pas l'analyte, c'est-à-dire ce qu'on cherche à déterminer. Les résultats ne sont donc pas ceux attendus. Cela nous amène donc à entreprendre la méthode des ajouts dosés.

3.4.4. 4ème campagne

Pour notre 4^{ème} campagne, nous avons choisi d'utiliser 3 répétitions de notre terre « périph », car elle a une teneur en plomb plus élevée que les autres, ainsi que B45, dont la teneur en plomb est connue puisque c'est une terre que Marie-Charlotte Leroy, doctorante à Mont-Saint-Aignan a analysée.

Nous souhaitons les analyser pour avoir un ordre de grandeur de leur concentration en plomb. En effet, pour faire les ajouts dosés, nous allons utiliser le SAA_four, qui nécessite des concentrations plus faibles (de l'ordre du ppb). Nous avons donc besoin de connaître les facteurs de dilutions à utiliser.

Nous avons trouvé les résultats suivants :

Nom de l'échantillon	Masse pesée (mg)	Concentration (ppm)	Absorbance	Teneur dans le sol (mg/kg)
Périphérique répétition 1	508,7	0,965 ± 0,07	0,013	94,7 ± 7
Périphérique répétition 2	518,8	0,965 ± 0,07	0,013	93 ± 7
Périphérique répétition 3	513	1,039 ± 0,07	0,014	101 ± 7
B45	480	0,157 ± 0,08	0,002	< LQ*

*L'échantillon B45 est en-dessous des limites de quantification, donc les résultats ne sont pas exploitables.

Nous avons donc trouvé une teneur moyenne de 95 mg/kg pour « périph ». Nous avons eu un problème pour une valeur lors de l'étalonnage, mais comme nous avons 7 étalons, nous avons pu faire les mesures et refaire une courbe correcte sur un tableur.

Cf *annexe 6.10* pour la courbe d'étalonnage

3.4.5. 5ème campagne : Ajouts dosés avec le four

Principe

Dans un échantillon, on distingue deux phases distinctes : l'analyte, c'est-à-dire ce que l'on cherche à déterminer, et la matrice qui correspond au reste de la solution sans l'analyte.

En chimie analytique, on parle d'effet de matrice lorsque le milieu analysé influence l'élément dosé. Dans notre cas, la terre des sols constitue notre milieu et nous dosons le plomb. Cet effet de matrice peut conduire à des erreurs soit par excès soit par défaut sur les résultats de l'analyse.

La méthode des ajouts dosés permet de s'affranchir de cet effet de matrice et ainsi trouver les concentrations en élément en plomb présent dans les échantillons. En effet, elle consiste à préparer des solutions où la matrice est la même dans les solutions étalons ainsi que dans les échantillons de concentrations inconnues. Les échantillons sont formés par l'ajout de différents volumes d'une solution de concentration connue à un même volume fixe de l'échantillon dont on cherche la teneur. Les fioles sont complétées par un certain volume d'eau milliQ afin que tous les échantillons aient le même volume total.

Le dopage n'ayant pas donné de résultats satisfaisants, nous avons expérimenté la méthode des ajouts dosés afin de déterminer les concentrations en plomb dans nos échantillons et ainsi valider nos analyses déjà faites avec le spectromètre d'absorption atomique de flamme.

Pour cette campagne, nous avons effectué la méthode des ajouts dosés sur deux de nos échantillons préalablement dilués pour entrer dans la gamme de linéarité du four : B45 et répétition 2 de « périph ». Nous avons utilisé le four en fonctionnement automatique pour la préparation des ajouts dosés. Ce dernier ne requiert pas une flamme mais une cuvette graphique qui subit une élévation de température. Cette chaleur peut permettre l'élimination de certains composés indésirables. Cet appareil permet aussi de travailler sur des volumes plus faibles et de manière automatique une fois la méthode créée. Au préalable, nous avons passé les échantillons au spectromètre d'absorption de flamme pour avoir un ordre de grandeur de leur concentration en plomb (campagne 4). En effet, la linéarité du four n'est établie que jusqu'à 20 ppb, d'où le besoin de diluer nos échantillons.

Cf *annexe 6.8* pour le détail de la préparation des échantillons des ajouts dosés et les volumes utilisés.

Exploitation

Grâce aux mesures d'absorbance du four (cf *annexe 6.10* pour le détail), on trace la courbe d'absorbance en fonction de la masse de plomb ajoutée : $A = f(CaVa)$ où Ca désigne la concentration en plomb ajoutée, et Va le volume ajouté. Puis on trace la courbe de tendance.

Pour l'échantillon B45, on trouve comme équation de droite : $A = 0,0002 \cdot CaVa + 0,0105$ avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9899$. Ce dernier n'est pas optimal mais nous n'avons pas eu le temps de refaire cette manipulation afin d'en obtenir un meilleur. C'est pourquoi nous avons quand même exploité cette campagne d'ajouts dosés.

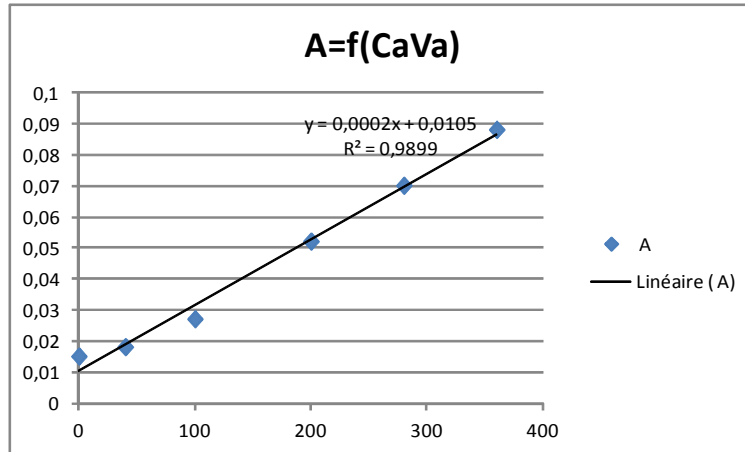


Figure 3: Absorbance des ajouts dosés de B45

Etant donné que nous utilisons des concentrations massiques, l'absorbance mesurée est proportionnelle à la masse de plomb contenue dans l'ajout dosé : $A = k(mPb)$

Mais on peut également exprimer l'absorbance tel que $A = k(CaVa + Ci'Vi')$ puisque la masse de plomb provient à la fois de l'échantillon B45 dilué ($Ci'Vi'$) et de la solution de plomb de concentration 20 ppb ajoutée ($CaVa$). Ci' correspond à la concentration de plomb de l'échantillon de B45 dilué et Vi' au volume d'échantillon contenu dans l'ajout dosé.

Par ailleurs, la courbe $A = f(CaVa)$ est une droite affine de la forme $A = ax + b$.

On pose $x = CaVa$.

Ainsi, pour obtenir la concentration de l'échantillon en B45 en plomb, on part de $\frac{b}{a} = \frac{Ci'}{Vi'}$

$$\text{d'où } Ci' = \frac{b}{a * Vi'}$$

$$\text{Pour l'échantillon B45, on trouve donc : } \frac{b}{a} = \frac{0,0105}{0,0002} = 52,5$$

$$Ci' = \frac{52,5}{2} = 26,25 \text{ mg/L}$$

Maintenant, il nous faut retrouver la teneur massique de plomb contenue dans le sol B45.

Pour cela, on effectue le calcul suivant :

$teneur \text{ dans sol} = \frac{m(Pb)}{m(terre)}$ où $m(Pb) = CiVi$ avec Ci la concentration en plomb de l'échantillon B45 avant la dilution et Vi le volume d'échantillon avant dilution.

Donc on passe de Ci' à Ci grâce à $Ci = Ci' * \text{Facteur de dilution}$

Pour l'échantillon B45, le facteur de dilution vaut 5. Et l'échantillon a été préparé dans une fiole de 50 mL.

$$\text{Donc on trouve } Ci = 26,25 * 5 = 131,25 \text{ mg/L}$$

$$teneur \text{ dans sol} = \frac{131,25 * 10^{-3} * 50 * 10^{-3}}{480 * 10^{-6}} = 13,67 \text{ mg/kg}$$

La teneur en plomb obtenue pour l'échantillon B45 est dans le même ordre de grandeur que celle trouvée par Marie-Charlotte Leroy.

4. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Conclusion de groupe sur le travail apporté :

Grâce à ce projet P6, nous avons eu l'occasion de travailler en autonomie sur cinq campagnes de manipulation que nous avons effectuées de la préparation des échantillons jusqu'à l'exploitation des résultats. Nous aurions aimé effectuer plus de campagnes de manipulation avec la méthode des ajouts dosés avec le four qui semble être la méthode la plus précise pour déterminer la teneur en plomb dans les sols peu contaminés.

Après avoir exploité les résultats, nous nous sommes rendu compte que la teneur en plomb changeait de manière significative d'un lieu à un autre. En effet, nous avons remarqué que la teneur la plus élevée en plomb se trouvait dans l'échantillon prélevé à environ un mètre au niveau du périphérique (rond-point des vaches), puisqu'en effet un nombre important de voitures y circule tous les jours. Étant donné que nous n'avons fait qu'un seul prélèvement dans chaque lieu, nos résultats ne sont peut-être pas représentatifs de la réalité. Pour pouvoir affirmer qu'il y a une quantité importante de plomb dans un endroit, il aurait fallu analyser plusieurs terres issues de cet endroit, éventuellement à des profondeurs différentes. Nous nous sommes plutôt attachés à développer une méthode d'analyse des sols. Au cours de nos recherches sur le plomb, nous avons constaté qu'aucune réglementation sur une teneur en plomb limite n'est instaurée à ce jour, alors que l'inhalation de plomb est très nocive et toxique pour la santé. Néanmoins des études sur la pollution des sols sont quand même effectuées, c'est d'ailleurs le cas des recherches effectuées par Marie-Charlotte qui étudie la dépollution des sols en métaux lourds par les plantes. Il arrive que ces dernières se développent bien dans des sols pollués et participent à leur dépollution, ce qui fait l'objet de recherches. C'est le cas du *Noccaea Caerulescens* (dont les feuilles peuvent contenir environ 0.2% de plomb et 1.2% de zinc) ou encore du peuplier, qui est une espèce végétale tolérante. [1]

Conclusions personnelles sur l'apport personnel du projet de P6 :

Baptiste Delalande :

Ce projet m'a permis d'apprendre à travailler en équipe autour d'un même projet. Cela comprend la répartition des tâches dans le groupe, les compte-rendus toutes les semaines (qui nous ont permis de savoir où nous en étions et de définir les objectifs à respecter pour la semaine suivante), la communication et la comparaison des résultats. Plus précisément, ce projet qui avait pour objectif d'évaluer la teneur en plomb dans différents sols, m'a apporté de nombreuses connaissances sur la composition de ceux-ci et également la manière d'utiliser les appareils de mesures. En effet, nous avons utilisé plusieurs machines au cours de ce projet. Il a donc fallu, pour certains appareils, apprendre leur fonctionnement ce qui a été très intéressant et formateur. Aussi, nous avons pu suivre un projet du début à la fin en élaborant nous-même les protocoles et en commentant de manière critique nos résultats. Cela change des TP (Travaux Pratiques) où un protocole nous est donné. C'est un projet très enrichissant pour moi. Enfin, bien que mon choix de spécialité ne soit pas la chimie, j'ai pu élargir mes connaissances.

Chuqing Fu :

Personnellement, ce projet m'a permis de découvrir des connaissances dans un domaine de la chimie avec lequel je n'étais pas familière et d'apprendre à travailler en groupe avec des personnes que je ne connaissais pas avant le projet. En particulier, je suis une étrangère et travailler avec les autres en parlant français était assez difficile pour moi. Heureusement, grâce à mes camarades qui faisaient ce projet, j'ai fait des progrès en français peu à peu et en plus j'ai appris à bien travailler avec les autres, à rédiger le rapport et à faire des manipulations.

Ce projet ne sert pas seulement à calculer les teneurs mais il nous permet aussi de découvrir les méthodes nous-mêmes. C'est surtout intéressant de rédiger les protocoles de préparation des solutions et d'utiliser des machines qui m'étaient presque inconnues. En conclusion, tout ce que j'ai appris pendant ce projet est important puisque cela va m'être bénéfique une fois entrée dans le département CFI et au cours de ma vie d'ingénieur.

Célia Hédin :

Ce projet m'a enrichie d'un point de vue social puisque le projet s'est déroulé dans une structure de groupe dont je ne connaissais pas tous les participants. Ce qui fut tout à fait nouveau pour moi, car habituellement les groupes se forment par affinité. L'autonomie proposée par le projet correspond à la réalité professionnelle. En ce sens je considère l'encadrement du projet particulièrement bénéfique pour mon apprentissage.

La découverte approfondie du spectromètre d'absorption atomique déjà utilisé en première année m'a apportée de nouvelles connaissances techniques sur les outils utilisés dans le domaine de la chimie.

Réaliser l'exploitation de résultats à partir d'un processus que nous avons entièrement supervisé fut une expérience épanouissante. A la différence des TP de première année où nous suivons simplement un protocole. J'aurais aimé faire plus de campagnes mais il faut savoir que le temps de manipulation est conséquent pour effectuer une campagne. En moyenne nous manipulons durant 2 à 3 heures toutes les deux semaines, en plus du temps de réunion hebdomadaire. Finalement, ce fut un projet enrichissant et intéressant tant au niveau relationnel que professionnel.

Delphine Krzak :

Pour ma part, ce projet m'a permis de manipuler sur plusieurs machines comme le spectromètre et la centrifugeuse, ainsi que de m'habituer à la préparation de solutions. Cela me sera très utile par la suite, étant donné que je souhaite intégrer le département CFI. De plus, cela m'a permis de voir comment s'organisait un projet en groupe, ce qui m'aidera également dans mon futur métier d'ingénieur chimiste. Enfin, j'ai trouvé ce projet intéressant, car je n'avais jamais eu l'occasion d'en entreprendre un de cette ampleur dans le domaine de la chimie.

Aurore Lesage :

Ce projet a été une bonne expérience de mon point de vue. Nous avons dû travailler en groupe, ce qui n'est pas toujours facile, mais cela nous a permis une première approche de notre futur métier d'ingénieur. Notre projet demandait aussi une bonne organisation. En effet, la plupart des manipulations se faisait en dehors du créneau de P6, réservé aux réunions, et nous avons tous des emplois du temps différents. Malgré cela, nous avons réussi à mener le projet du mieux que nous le pouvions. J'ai beaucoup apprécié l'aspect pratique, puisque nous manipulions presque en autonomie, après avoir établi nous-même les protocoles. Bien que le fait de devoir prendre des initiatives soit un peu déroutant au début, c'est agréable de préparer soi-même la démarche à suivre plutôt que de suivre les instructions d'un TP. La rencontre avec Marie-Charlotte a aussi été très intéressante. Enfin, cette expérience m'a confortée dans mon choix de m'orienter vers le domaine de la chimie.

Mélanie Ragot :

Personnellement, j'ai trouvé ce projet de P6 vraiment intéressant et enrichissant pour ma future vie d'ingénieur. En effet, il m'a permis d'expérimenter un projet dont l'organisation différait de ceux déjà réalisés. Tout d'abord, nous avons dû le réaliser en groupe avec des personnes que l'on ne connaissait pas forcément avant. De plus, de part nos emplois du temps qui ne coïncidaient pas, les manipulations et les analyses requises par le projet ont dû être faites en dehors du créneau de P6. C'est pourquoi l'organisation au sein de notre groupe a d'autant plus été importante pour le bon déroulement de notre projet. J'ai pu ainsi continuer d'acquérir des connaissances dans la gestion de projet telles que l'organisation du temps ou encore la répartition des tâches. Ensuite, ce projet nous a demandé d'être plus autonome qu'habituellement puisqu'il a requis plus que de suivre les consignes ou un protocole. Il m'a permis d'expérimenter une étude d'analyse dans son intégralité de la rédaction des protocoles jusqu'à l'analyse du spectromètre en passant par la préparation des échantillons et des étalons. Enfin, malgré le fait que je n'ai pas choisi le département CFI dans ma thématique semestrielle, j'ai apprécié découvrir et apprendre de nouvelles connaissances concernant l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique.

Perspectives

Pour les futurs groupes de P6 qui travailleront sur ce projet, nous avons quelques idées qui pourraient être intéressantes.

- Utiliser le four de manière plus approfondie. Nous n'en avons pas eu le temps et nous ne maîtrisons pas tout son fonctionnement, mais l'appareil semble offrir un bon nombre de possibilités. La manipulation des ajouts dosés de manière automatique par le four est intéressante.
- La mise en œuvre ne serait peut-être pas possible, dans le cadre de ce projet, mais travailler sur des plantes (capable d'absorber des métaux lourds) pourrait se révéler intéressant.

5. BIBLIOGRAPHIE

[1] Amouroux J., Blin E. , « La Chimie et la nature », éditions Les Ulis, 2012.

[2] <http://www.mipes.org/-Le-saturnisme-le-mal-invisible-des.381-.html> (valide à la date du 01/06/2013).

[3] http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/pubs/contaminants/prms_lead-psgr_plomb/index-fra.php (valide à la date du 01/06/2013).

[4] http://www.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/DGALN_-_090504_lpd_i_boue_synthese_internet_francais_v1.pdf (valide à la date du 01/06/2013).

[5] <http://www.culture.gouv.fr/culture/conservation/fr/methodes/atome.htm> (valide à la date du 25/03/2013).

[6] Absorption atomique et émission de flamme. <http://www.iut-acy.univ-savoie.fr/fileadmin/DUT/MPH/fichiers/semestre3/techniques-spectroscopiques/Absorption-atomique-Emission-flamme.pdf> (valide à la date du 10/06/2013).







[7] Spectroscopie Atomique - Le Principe Analytique. http://www.merckmillipore.fr/chemicals/the-analytical-principle/c_K2eb.s1OFCYAAAE dye1RbT2M (valide à la date du 10/06/2013).

[8] Spectrométrie atomique d'absorption émission. <http://www.pharmaetudes.com/ressources/cours%20internat/section1/2-spectrometrie-d-absorption-atomique.pdf> (valide à la date du 10/06/2013).

[9] La loi de Beer-Lambert. <http://www.lachimie.fr/definitions/beer-lambert.php> (valide à la date du 10/06/2013).

6. ANNEXES

6.1. Fiches toxicologiques des produits utilisés lors des manipulations

Produits	Utilisés pour...	Pictogrammes	Risques		Précautions et consignes de sécurité
Nitrate de Plomb ($Pb(NO_3)_2$)	Préparation des étalons	 Toxique	Inhalation	Mal de gorge, toux...	Ne pas jeter à l'évier, mettre dans des bidons de récupération. Port de protections (blouse, lunettes, gants) pour éviter tout contact.
			Peau	Rougeurs, douleurs...	
		Yeux	Rougeurs, douleurs...		
		 Dangereux pour l'environnement	Ingestion	Nausées, vomissements, douleurs abdominales...	
Acide Nitrique (HNO_3)	Préparation des étalons et des échantillons		 Comburant	Inhalation	Sensation de brûlure, toux...
		Peau		Brûlures douloureuses...	
		Yeux	Rougeurs, brûlures graves...		
		 Corrosif	Ingestion	Sensation de brûlure, douleurs abdominales...	
Acide Chlorhydrique (HCl)	Préparation des étalons et des échantillons		 Toxique	Inhalation	Sensation de brûlure. Toux. Respiration difficile...
		Peau		Brûlures, gelures...	
		Yeux	Brûlures, troubles de la vue...		
		 Corrosif	Ingestion		

6.2. Risques du plomb sur la santé

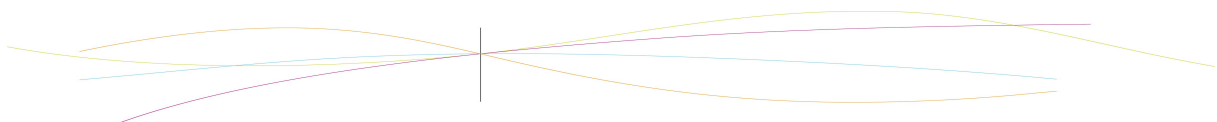
En 2010 on recensait encore 4400 cas de saturnisme. Parmi eux, un quart des enfants agés de 1 à 6 ans ont une plombémie supérieure 25µg/L. Si cette quantité paraît relativement faible, le rapport précise qu'on "ne connaît pas de seuil en dessous duquel il n'y aurait pas d'effet" et que certaines études ont prouvé que ces faibles quantités entraînaient tout de même des problèmes dans le développement "cognitif et moteur des enfants". L'environnement de vie joue bien sûr un rôle prépondérant dans la contamination par la plomb.

Outre le saturnisme, il est avéré depuis 2004 que la plomb est cancérigène.[2]

Il est toutefois important de préciser que la plombémie ne permet que de détecter les ingestions de plomb récentes et que du plomb est stocké dans les os. Dans ces derniers, il a une demi-vie de 20 ans et sera donc relâché dans le corps au cours de la vie. Ce fait est d'autant plus grave pour un fœtus : le plomb passe en effet facilement la barrière placentaire et peut l'atteindre.[3]

Si la région n'est pas un lieu de forte pollution, il est intéressant de noter qu'en France, à Noyelles-Godault (Nord-Pas-De-Calais), l'usine Metaleurop a entraîné la contamination des sols alentour en cadmium et en plomb.[1]

Mais à partir de quand peut-on parler de contamination des sols en éléments lourds ? Il est difficile de donner un chiffre précis, car il n'existe aucune réglementation concernant les sols. Nous nous référons donc aux normes d'épandage en vigueur. La teneur limite en plomb d'un sol recevant des boues d'épandage est de 100mg/kg et ces boues ne doivent pas amener plus de 800 mg/kg de plomb.[4]



6.3. Protocole d'utilisation du spectromètre d'absorption atomique et du logiciel SOLAAR

Allumer la hotte

Allumer le spectromètre

Allumer l'ordinateur et ouvrir le logiciel SOLAAR

Allumer les lampes adéquates aux éléments à doser (dans notre cas on utilisera la lampe pour le plomb)

Attendre 15 minutes afin que les lampes aient le temps de chauffer correctement

Ouvrir les vannes d'acétylène et d'air comprimé

Allumer la flamme et plonger le capillaire dans l'eau milli Q

Sélectionner la longueur d'onde

Démarrer une analyse en sélectionnant la méthode préalablement enregistrée puis suivre les instructions données par le logiciel

Étalonner avec les solutions étalons afin d'obtenir une courbe d'étalonnage

Vérifier la concordance des résultats (coefficient de corrélation $> 0,998$ pour minimum deux étalons)

Analyser les échantillons

Entre chaque passage pour l'analyse, mettre le capillaire dans l'eau milli Q pour éviter la contamination

Une fois toutes les échantillons analysés,

Eteindre les lampes puis le spectromètre

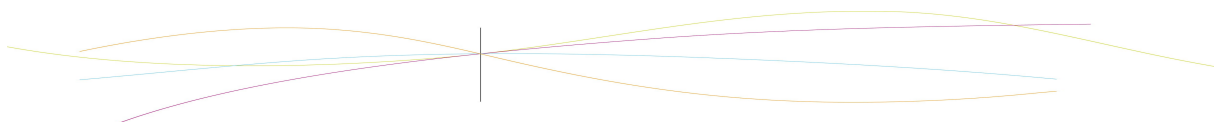
Fermer les vannes et éteindre l'ordinateur

Eteindre la hotte

6.4. Création d'une méthode pour le spectromètre

Pour pouvoir utiliser le spectromètre il est nécessaire de créer une méthode qui correspond à l'élément qu'on souhaite analyser. Dans notre cas, l'élément à analyser est le plomb (Pb).

Dans un premier temps il faut choisir le type d'analyse qu'on souhaite réaliser. Dans notre cas il faut sélectionner « flamme ». Nous indiquons ensuite le nom de la méthode afin de pouvoir la retrouver. Nous cochons « absorbance » dans le mode de mesure. Dans « Paramètres Spectromètre », nous avons choisi comme « Nombre de mesures » 3 et 4 secondes pour le « Temps de mesure ». Dans « Paramètres Flamme », nous avons sélectionné la flamme air-acétylène. En ce qui concerne la méthode d'étalonnage « Normal : Ajustement Linéaire Moindres Carrés » doit être sélectionné. Il faut ensuite indiquer l'unité de concentration des étalons, le nombre d'étalons et leurs concentrations. Dans « Paramètre Étalonnage », le calcul acceptable (R^2) est fixé à 0,995. On enregistre ensuite la méthode. Elle est alors prête à être utilisée.



6.5. Protocole de préparation des étalons

Matériel utilisé

- Balance de précision.
- 2 Fioles jaugées de 100 mL.
- 5 Fioles jaugées de 50 mL.
- Pipettes jaugées de 1mL, 2mL (utilisées pour ajouter l'acide nitrique).
- Pipette jaugée de 1,2 et 5 mL.
- Pipette graduée de 5 mL, 10 mL (utilisées pour ajouter l'acide chlorhydrique).
- Burettes graduées de 25, 5 mL.

Solutions utilisées

- Nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).
- Acide nitrique (HNO_3), qualité analytique.
- Acide chlorhydrique (HCl), qualité analytique.
- Eau milli Q.

Calculs préliminaires

On utilise du nitrate de plomb de concentration molaire $= 331.20 \text{ g.mol}^{-1}$ et on connaît la masse molaire du plomb, trouvée dans les tables $M_{\text{Pb}} = 207.20 \text{ g.mol}^{-1}$.

On en déduit la masse de nitrate de plomb à peser en faisant un produit en croix

Vérification d'étiquette

La pureté du solide est supérieure à 99.5%. Nous ne tiendrons donc pas compte des impuretés présentes dans nos calculs.

Mode opératoire

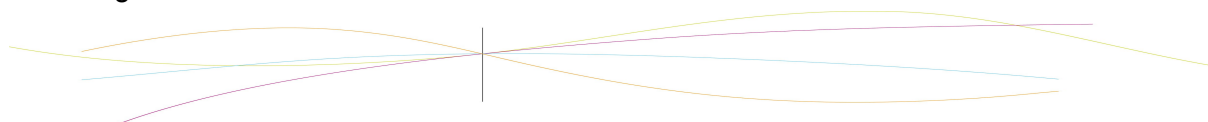
Les précautions relatives à l'utilisation des produits peuvent être trouvées sur les fiches toxicologiques, annexe 1.

Préparation de la solution mère, notée S_M , $C_M = 1\text{g.l}^{-1}$

Pour effectuer une pesée suffisamment précise, nous choisirons une masse de sel supérieure à 50 mg et nous utiliserons une fiole jaugée de 100 mL, afin de préparer une quantité raisonnable de solution. Il nous faut donc 100 mg de plomb à diluer dans 100 mL d'eau distillée, c'est-à-dire :

En pratique, nous avons pesé $m = 160.8 \text{ g}$ de solide grâce à une balance de précision.

Dans une fiole jaugée de 100 mL soigneusement rincée au préalable avec de l'eau milli Q, introduire le nitrate de plomb, puis ajouter de l'eau milli Q. Introduire 2mL de HNO_3 et 6 mL de HCl (ces acides sont utilisés pour une meilleure conservation de la solution) avec respectivement une pipette jaugée de 2mL et une pipette graduée de 10 mL, chacune rincées puis mises en milieu avec un peu de l'acide à prélever. Compléter avec de l'eau milli Q jusqu'au deux tiers. Agiter jusqu'à dilution du solide. Puis compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser.



Préparation des étalons

Nos étalons ont une concentration de l'ordre de 10 ppm. Il sera donc plus facile de les faire à partir d'une solution de référence, notée S_0 , 20 fois plus diluée que la solution mère. $[S_0] = 50$ ppm.

La verrerie est préalablement rincée et mise en milieu avec S_M . Prélever 5 mL de S_M , avec une pipette jaugée, et les introduire dans une nouvelle fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec de l'eau milli Q jusqu'au deux tiers. Agiter. Puis compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser.

Voici les différents étalons à réaliser, leur concentration, le volume à prélever dans la solution de référence. On peut faire E_3 et E_5 avec une burette graduée de 25mL et E_4 , E_1 et E_2 avec une burette graduée de 10mL que l'on remplira deux fois. L'ajout des acides est nécessaire pour recréer le même milieu que celui des échantillons.

	E_1	E_2	E_3	E_4	E_5
Concentration de l'étalon (en ppm)	1	2	5	10	20
Introduire S_0 dans une burette graduée (ou pipette jaugée) de... mL.	1	2	5	10	25
En verser... mL. Introduire dans une fiole jaugée de 50 mL. Compléter avec de l'eau milli Q et ajouter 1 mL de HNO_3 et 3 mL de HCl.	1	2	5	10	20
Facteur de dilution.	50	25	10	5	2.5

Préparation de E_5

Avec une verrerie préalablement rincée et mise en milieu avec S_0 , remplir la burette graduée de 25 mL de S_0 et en introduire 20 mL dans une fiole jaugée de 50 mL.

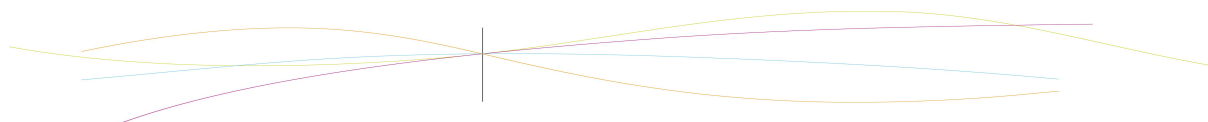
Ajouter de l'eau milli Q puis 1 mL de HNO_3 et 3 mL de HCl. Compléter avec de l'eau milli Q jusqu'au deux tiers. Agiter. Puis compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser.

Le protocole de dilution pour les autres étalons est le même que pour E_5 .
Tableaux de comparaison entre les valeurs théoriques et réelles pour la première campagne.

	théorique	réelle
masse de nitrate de plomb (mg) pesée	159,846	160,8
masse de plomb (mg)	100	100,597
Solution Mère (g/L)	1	1,006
Solution de référence (ppm)	50	50,299

Concentrations des étalons (en ppm)	théorique	réelle
E ₁	1	1,006
E ₂	2	2,012
E ₃	5	5,030
E ₄	10	10,060
E ₅	20	20,119

Pour nos campagnes faites sur des échantillons non contaminés, leur teneur en plomb étant plus faible, nous avons utilisé des étalons de 0.1, 0.2, 0.5, 1, 2 et 5 ppm.



6.6. Explication de la méthode statistique utilisée pour calculer les incertitudes sur les concentrations en plomb et les teneurs en plomb des sols

On souhaite calculer l'incertitude sur les concentrations trouvées grâce au spectromètre, puis celle sur les teneurs des sols. Nous utilisons donc une méthode statistique, sur un tableur.

$$s^2 = \frac{\sum_i (y_i - \bar{y})^2 - a_1^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 2}$$

On rentre nos valeurs d'absorbance pour les différents étalons et on obtient ainsi une courbe dont on fait apparaître l'équation (régression linéaire par la méthode des moindres carrés) et le coefficient de corrélation (>0,999 pour considérer la courbe linéaire, dans notre cas de forme $y = ax + b$ avec y l'absorbance, x la concentration en plomb).

L'incertitude sur la pente peut-être calculée au moyen de la variance, s , qui sert à définir un écart type pour a et b , respectivement $s \cdot a$ et $s \cdot b$.

Grâce à la table de Student, on peut ainsi obtenir un intervalle de confiance sur ces deux coefficients. On vérifie que 0 appartient à l'intervalle de confiance b et $s \cdot b$; si c'est le cas, on considère que la droite passe par l'origine.

On calcule x , notre concentration en plomb, de la manière suivante

$$[p_b]_{moyenne} = \frac{Absorbance_{calculé} - b}{a}$$

Son incertitude est de

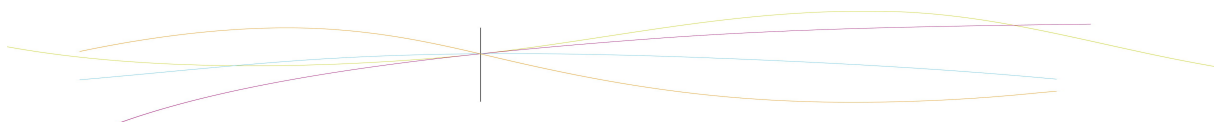
$$[p_b]_{moyenne} \pm \frac{a}{|a_1|} \cdot c \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{calculé} - \bar{x})^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

avec k le nombre de répétitions (il en faut au moins 3 pour plus de précision).

On peut ensuite calculer la teneur en plomb dans le sol et son incertitude. La teneur est calculé grâce à la masse m d'échantillon prélevée au départ, le volume dans lequel cet échantillon a été dilué et la concentration moyenne trouvée.

$$teneur (mg/kg) = \frac{[p_b]_{moyenne} (mg/l) * V(L)}{m_{terre} (kg)}$$

Son incertitude peut être calculée en remplaçant $c_{moyenne}$ par ($c_{moyenne} - \text{incertitude [Pb]}$).



6.7. Protocole de dopage d'un échantillon

Nous réaliserons trois fois le dopage d'un même échantillon, afin de vérifier la précision de nos résultats. Nous avons dopé l'échantillon « périph », celui avec la plus importante teneur en plomb parmi les terres que nous avons récoltées.

Matériel utilisé

- 3 béchers de 25 mL.
- Pipettes jaugées de 1mL et 5mL.

Solutions utilisées

- Echantillon : « périph »
- Solution à 5 ppm de plomb (échantillon n°6, campagne 2)

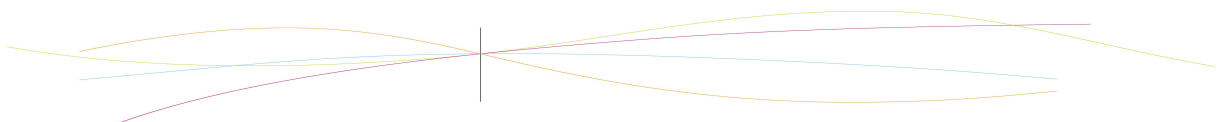
Mode opératoire

La verrerie doit être soigneusement rincée à l'eau milliQ au préalable. Elle doit aussi être séchée.

A l'aide de la pipette jaugée de 5 mL, prélever E et l'introduire dans un bécher. Répéter l'opération pour les 2 autres béchers.

Avec la pipette jaugée de 1 mL, prélever la solution à 5 ppm et l'introduire dans trois béchers successivement.

Pour conserver ces échantillons dopés, il est nécessaire des les recouvrir de film.



6.8. Protocole pour la préparation des ajouts dosés

Matériel utilisé

- Balance de précision.
- Fioles jaugées de 100 mL.
- Fioles jaugées de 50 mL.
- Pipettes jaugées de 1mL, 2mL (utilisées pour ajouter l'acide nitrique).
- Pipette jaugée de 2 et 25 mL.
- Pipette graduée de 5 mL, 10 mL (utilisées pour ajouter l'acide chlorhydrique).
- Burettes graduées de 25 mL.

Solutions utilisées

- Nitrate de plomb ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).
- Acide nitrique (HNO_3), qualité ICP.
- Acide chlorhydrique (HCl), qualité ICP.
- Nitrate de magnésium (pour le correcteur).
- Echantillons.
- Eau milli Q.

Mode opératoire

Les précautions relatives à l'utilisation des produits peuvent être trouvées sur les fiches toxicologiques, *annexe 1*.

Préparation de la solution de modification, S_{Mod}

Le nitrate de magnésium nous permettra de préparer une solution de modification, pour enlever les effets de matrice. Sa préparation nous a été expliquée par Victorine Levasseur, stagiaire à l'INSA.

En pratique, nous avons pesé $m = 869.0$ g de solide grâce à une balance de précision.

Nous avons introduit ce solide dans une fiole de 50 mL que nous avons complétée avec de l'eau milliQ.

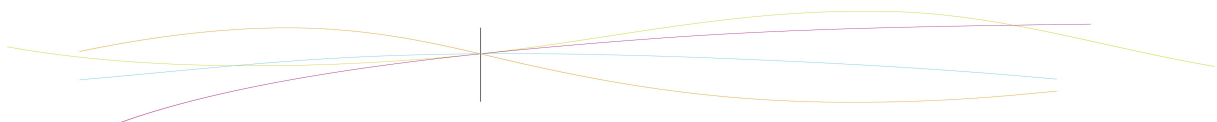
Préparation de la solution $S_{50\text{ppb}}$ à 2 ppb

Par dilutions successives, nous cherchons à obtenir une solution à 50 ppb en plomb à partir d'une solution mère S_0 à 1g.l⁻¹.

La verrerie est préalablement rincée et mise en milieu avec S_0 . Prélever 2 mL de S_0 , avec une pipette jaugée, et les introduire dans une nouvelle fiole jaugée de 100 mL. Compléter avec de l'eau milli Q jusqu'au deux tiers. Agiter. Puis compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser.

On obtient ainsi une solution à 20 ppm.

De la même façon, on dilue 2 mL de cette solution dans une fiole de 100 mL. On a alors une solution à $0.4 \text{ ppm} = 400 \text{ ppb}$.



Puis on introduit 25 mL de cette solution dans une fiole de 100 mL pour obtenir une solution à 100 ppb. On dilue une dernière fois 50 mL de cette dernière solution dans une fiole de 100 mL et on a finalement notre solution à 50 ppb : S_{50ppb} .

Dilutions des échantillons

On dilue l'échantillon afin que sa concentration soit comprise entre 0 et 20 ppb après avoir ajouté la solution à 50 ppb.

Ici, pour « périph » et B45, on dilue le premier 20 fois (5 mL dans une fiole de 100 mL) et le second 5 fois (5mL dans une fiole de 50 mL).

Préparation des ajouts dosés

La verrerie est préalablement rincée et mise en milieu avec les solutions utilisées.

Prélever 2 mL de l'échantillon dilué, avec une pipette jaugée et les introduire successivement dans 6 fioles jaugées de 50 mL.

Dans la burette graduée de 25 mL, introduire S_{50ppb} et verser successivement 0, 2, 5, 10, 14 et 18 mL dans chacune des fioles.

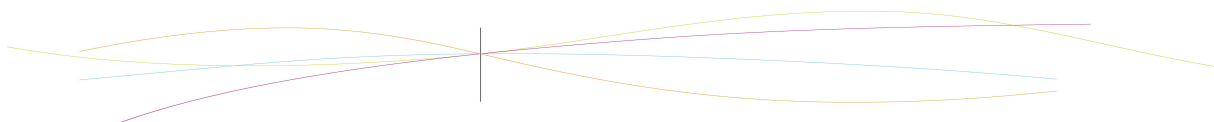
Compléter avec de de l'eau milli Q.

On répète la procédure pour chacun des échantillons.

Répartition des volumes d'ajouts pour la préparation des ajouts dosés de l'échantillon B45

	Ajout dosé 1	Ajout dosé 2	Ajout dosé 3	Ajout dosé 4	Ajout dosé 5	Ajout dosé 6
Echantillon B45	2	2	2	2	2	2
Solution mère Ca = 20 ppb	0	2	5	10	14	18
Modificateur	5	5	5	5	5	5
Eau MilliQ (diluant)	20	18	15	10	6	0
Volume total	27	27	27	27	27	27

Les ajouts dosés pour l'échantillon « périph » ont été préparés de la même façon seul l'échantillon est différent.



6.9. Compléments ajoutés dosés

Valeurs d'absorbance pour l'échantillon B45 :

A (moyenne)	A rep 1	A rep 2	A rep 3	Va	CaVa
0,015	0,017	0,016	0,013	0	0
0,018	0,021	0,015	0,019	2	40
0,027	0,04	0,021	0,02	5	100
0,052	0,062	0,047	0,047	10	200
0,07	0,064	0,062	0,084	14	280
0,088	0,071	0,089	0,0105	18	360

Résultats échantillon « périph »:

Courbe :

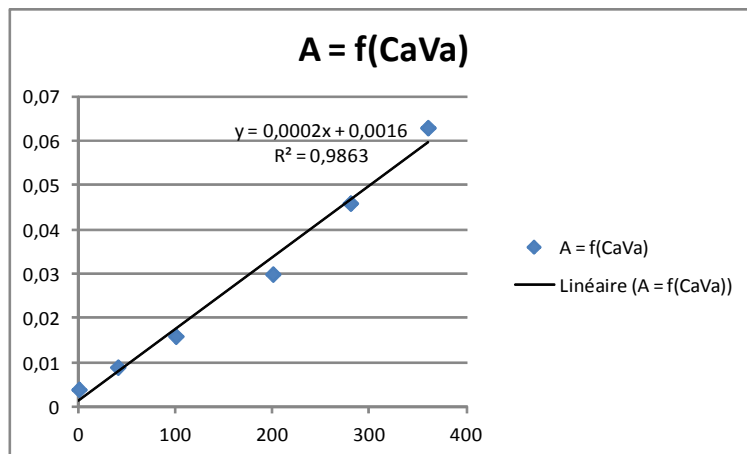
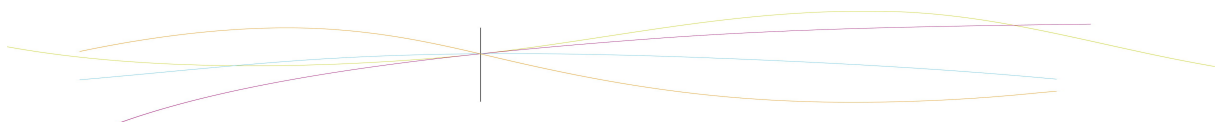


Figure 4: Absorbance des ajouts dosés de « périph »



Valeurs d'absorbance :

A (moyenne)	A rep 1	A rep 2	A rep 3	Va	CaVa
0,004	0,004	0,005	0,004	0	0
0,009	0,009	0,009	0,009	2	40
0,016	0,013	0,014	0,02	5	100
0,03	0,036	0,029	0,026	10	200
0,046	0,043	0,047	0,049	14	280
0,063	0,065	0,06	0,06	18	360

Pour l'échantillon « périp », on trouve donc : $\frac{b}{a} = \frac{0,0016}{0,0002} = 8$

$$Ci' = \frac{8}{2} = 4 \text{ mg/L}$$

Maintenant, il nous faut retrouver la teneur massique de plomb contenue dans le sol « périp ».

Pour cela, on effectue le calcul suivant :

$teneur \text{ dans sol} = \frac{m(Pb)}{m(terre)}$ où $m(Pb) = CiVi$ avec Ci la concentration en plomb de l'échantillon « périp » avant la dilution et Vi le volume d'échantillon avant dilution.

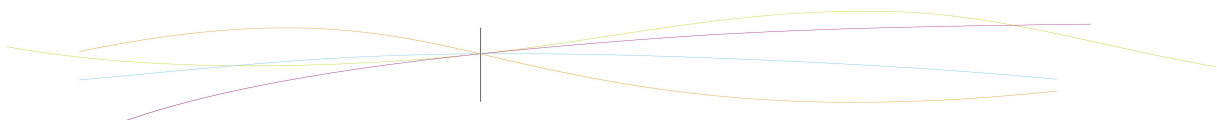
Ce qui nous donne $Ci = Ci' * \text{Facteur de dilution}$

Pour l'échantillon « périp », le facteur de dilution vaut 20. Et l'échantillon a été préparé dans une fiole de 50 mL.

Donc on trouve $Ci = 4 * 20 = 80 \text{ mg/L}$

$$teneur \text{ dans sol} = \frac{80 * 10^{-3} * 50 * 10^{-3}}{518,8 * 10^{-6}} = 7,71 \text{ mg/kg}$$

Ce résultat n'est pas du tout en accord avec les teneurs de « périp » calculées précédemment à partir des mesures du spectromètre d'absorption atomique à flamme. En effet, lors des autres campagnes, la teneur de « périp » était de l'ordre de 95 mg/kg. Cela est sûrement dû à des erreurs de manipulation de notre part.

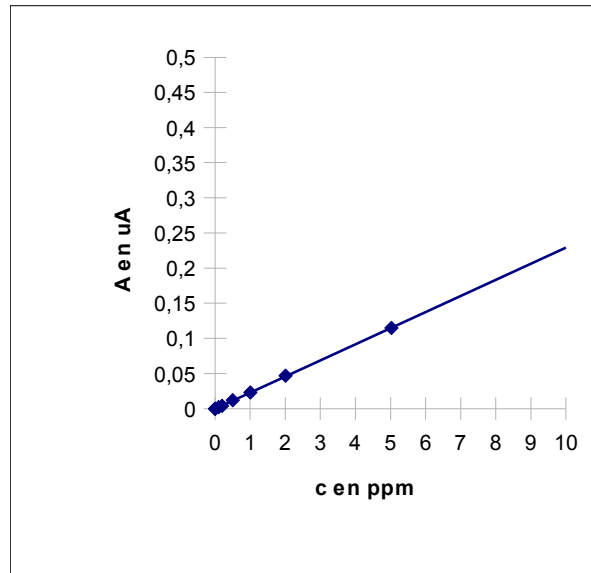


6.10. Courbes d'étalonnage

Campagne 2 :

[X] ppm	Absorbance uA
0	0
0,101	0,002
0,201	0,004
0,503	0,012
1,006	0,023
2,012	0,047
5,03	0,115

$f(x) = 0,0229326575x - 3,25959814796519E-006$
 $R^2 = 0,9998481921$



Campagne 4 :

[X] ppm	Absorbance uA
0	0
0,094	0,002
0,469	0,006
0,938	0,012
1,877	0,025
4,692	0,064

$f(x) = 0,013605586x - 0,0001328466$
 $R^2 = 0,9995023712$

