

## **Recherche et dosage d'éléments lourds dans des sols par spectroscopie d'émission atomique avec atomisation par plasma**



**Etudiants :**

**Sarah EL MESAUDI**

**Yitong JIN**

**Margot ZIELINSKI**

**Sophie NAPOLI**

**Xuan LIU**

**Enseignant-responsable du projet :**

**Isabelle DELAROCHE**



Date de remise du rapport : **16/06/2014**

Référence du projet : **STPI/P6/2014– 36**

Intitulé du projet : **Recherche et dosage d'éléments lourds dans des sols par spectroscopie d'émission atomique avec atomisation par plasma**

Type de projet : ***Expérimental, Bibliographique***

Objectifs du projet (10 lignes maxi) :

***Le but du projet est d'utiliser la spectroscopie d'absorption atomique afin de pouvoir détecter la présence de métaux lourds (plomb, zinc, cadmium) dans des échantillons de sol, puis d'analyser les résultats. Ces résultats seront rassemblés dans un rapport et le projet présenté durant une soutenance orale.***

Mots-clefs du projet (4 maxi) : ***ICP, étalons, échantillons, métaux lourds***

Si existant, n° cahier de laboratoire associé : **xx**

# SOMMAIRE

Introduction.....	7
1. METHODOLOGIE/ORGANISATION DU TRAVAIL.....	10
1.1. Répartition du travail .....	10
1.1.1. Les rôles.....	10
1.1.2. Les travaux pratiques .....	11
1.2. Communication .....	11
1.2.1. Qualité .....	11
1.2.2. Système d'archivage.....	12
1.2.3. Communication au sein des membres du groupe .....	12
1.2.4. Communication avec le personnel de laboratoire .....	12
1.3. Problèmes rencontrés .....	13
2. OUTILS.....	14
2.1. Description de l'ICP .....	14
2.1.1. Principe du Plasma à Couplage Inductif (ICP).....	14
2.1.2. Nébulisation – Génération de l'aérosol.....	15
2.2. Outils Statistiques.....	16
3. TRAVAIL ET RESULTATS .....	20
3.1. Préparation des solutions.....	20
3.2. Manipulations.....	24
3.3. Exploitation des résultats .....	26
4. CONCLUSION.....	29
5. BIBLIOGRAPHIE .....	30
6. ANNEXES .....	31
6.1. Protocole de préparation des étalons.....	31
6.2. Protocole de préparation des étalons supplémentaires de plomb .....	37
6.3. Protocole de préparation des échantillons .....	42
6.4. Démarche à suivre lors de l'utilisation des machines .....	44
6.5. Fiche Excel Cadmium 214,4.....	45
6.6. Fiche Excel Cadmium 226,5.....	46
6.7. Fiche Excel du Cadmium 228,8.....	47
6.8. Fiche Excel du Plomb 182,2 .....	48
6.9. Fiche Excel du Plomb 220,3 .....	49
6.10. Fiche Excel du Zinc 202,5.....	50
6.11. Fiche Excel du Zinc 334,5.....	51
6.12. Fiche Excel du Zinc 481,0.....	52

## REMERCIEMENTS

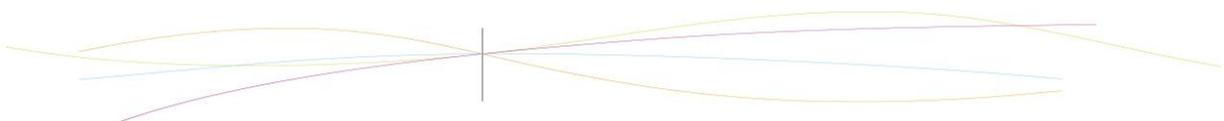
Nous souhaiterions remercier toutes les personnes qui nous ont aidées durant le déroulement de notre projet.

Tout d'abord, nous souhaiterions remercier Mme Isabelle DELAROCHE, enseignante responsable de notre projet P6, pour son aide durant tout l'avancement du projet, pour sa pédagogie, ses précieux conseils mais surtout pour sa disponibilité.

Nous aimerions également remercier l'ensemble du personnel du laboratoire, mais tout particulièrement Mme Céline GRISEL, pour nous avoir assistés durant toutes les manipulations, nous avoir expliqués le fonctionnement de la machine et pris le temps de nous conseiller.

Merci à Melle Marie-Charlotte LEROY, doctorante pour INFRASERVICE, qui nous a procurés les échantillons de terre que nous avons analysés durant ce projet.

Enfin, nous voudrions remercier nos collègues du groupe n°37 « *Recherche et dosage d'éléments lourds dans des sols par spectroscopie d'absorption atomique avec atomisation dans un four* » avec lesquels nous avons travaillé en étroite collaboration durant les manipulations et la rédaction de ce rapport.



## NOTATIONS, ACRONYMES

**ppm** : parties par millions (équivalent à du mg/L)

**ppb** : parties par billions (équivalent à du ng/L)

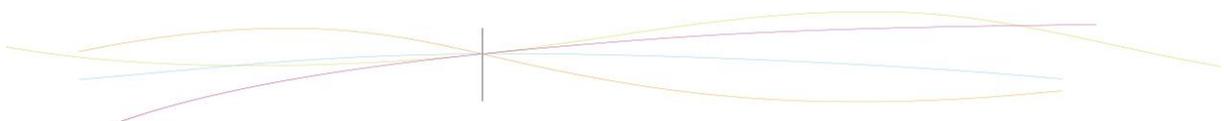
**ICP**: Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy (spectrométrie à émission atomique par torche à plasma )

**Cps/sec** : coups/seconde, mesure de la machine ICP

**rpm** : rotation par minute

**lod** : limite of detection (limite de détection)

**loq** : limite of quantification (limite de quantification)



## INTRODUCTION

Le but de notre projet de P6 était dans un premier temps de découvrir la chimie analytique afin de pouvoir ensuite mettre en œuvre un protocole analytique permettant de mesurer la teneur en métaux lourds dans les sols. Nous nous sommes concentrés sur la mesure de la teneur en Cadmium, en Plomb et en Zinc dans deux échantillons de sols.

Bien que ces métaux lourds soient originellement présents en d'infimes quantités dans les sols, les rejets de la production industrielle augmentent cette teneur. En effet, ces métaux sont utilisés en tant que catalyseur dans l'industrie chimique. Or, ces métaux lourds, même s'ils sont nécessaires à la vie, deviennent toxiques pour l'organisme lorsqu'un seuil est dépassé, il est donc devenu primordial de chercher à limiter la pollution des sols.

Ce projet nous a permis de mettre en pratique nos connaissances en chimie analytique pour établir plusieurs des protocoles d'expérimentation dans le but de mesurer la teneur en métaux lourds dans différents échantillons de sols. Nous avons ensuite pu mettre en œuvre ces protocoles et découvrir le fonctionnement des appareillages de mesures en les utilisant durant diverses séances de TP: AAS et ICP, soit respectivement le spectromètre d'absorption atomique et le spectromètre d'émission plasma.

Dans ce rapport, il est donc explicité la démarche globale que nous avons entreprise afin de parvenir à mesurer des teneurs en métaux lourds : répartition initiale des rôles, réalisation des protocoles, compréhension du fonctionnement des machines, nous expliciterons aussi clairement les problèmes rencontrés et la manière dont nous les avons résolus, finalement, nous dresserons un bilan du projet et aborderons ses perspectives d'évolution.

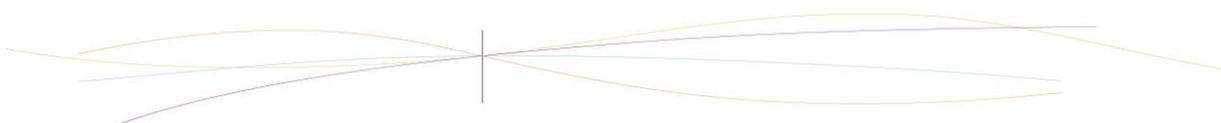
### Que sont les métaux lourds ?

Avant de s'intéresser à l'aspect pratique, il est judicieux de se pencher d'abord sur la théorie. Ainsi, que sont les métaux lourds ? Pourquoi se soucie-t-on de doser les métaux lourds dans les sols ? Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels caractérisés par une masse volumique élevée (supérieure à 5 grammes par  $\text{cm}^3$ ) : antimoine, arsenic, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel, sélénium, tellure, thallium et étain.

Ils sont généralement de bons conducteurs thermiques et électriques. Ces métaux sont présents dans l'environnement naturellement mais dans d'infimes quantités appelées « traces ». Mais l'Homme contribue aussi à rejeter des métaux lourds dans l'environnement par le biais de l'incinération des ordures ménagères ou des procédés industriels.

### Dangers des métaux lourds

Le besoin de mesurer la teneur en métaux lourds dans les sols résulte du fait qu'ils constituent un danger sur l'environnement et la santé. En effet, bien que certains de ces éléments soient indispensables à la vie (les oligo-éléments), ils deviennent toxiques à haute dose, de plus, ils ont tendance à s'accumuler dans l'organisme jusqu'à l'apparition de symptômes.



L'intoxication peut se faire par inhalation ou par ingestion et peut provenir de diverses sources comme par exemple : champignons, aliments cuits au feu de bois (bois ayant été contaminé), peintures, certains plastiques (le PVC coloré peut contenir du Cadmium), batteries et accumulateurs...

Voici quelques exemples de métaux lourds, ainsi que les symptômes d'intoxication :

- Le plomb (Pb) : saturnisme, dégâts sur le système nerveux, engendre des complications cardio-vasculaires...
- Le Cadmium (Cd) : insuffisance rénale, cancérigène ...
- Le Nickel (Ni) : allergies et irritations, cancérigène...

## L'analyse des éléments lourds dans les sols

Il existe plusieurs méthodes permettant de mesurer la teneur en métaux lourds dans les sols. Certaines méthodes mesurent cette concentration directement sur l'échantillon solide par fluorescence X.

Néanmoins, il est plus précis en chimie analytique d'effectuer des mesures sur une solution par spectroscopie atomique. Ainsi, les méthodes qui seront présentées comportent deux phases : une phase de mise en solution de l'échantillon et une seconde phase de mesure.

Méthodes de mise en solution :

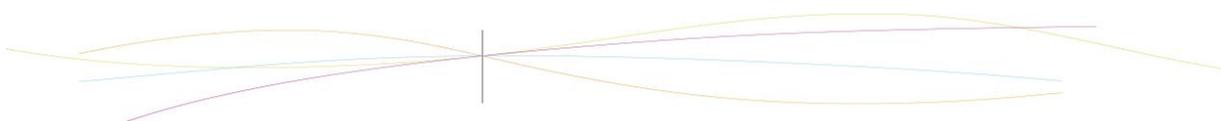
- Extraction des métaux en traces solubles dans l'eau régale ou un autre mélange d'acide: L'inconvénient est qu'on ne peut être sûr que tous les métaux soient bien extraits du sol. Pour cette méthode, il existe deux techniques : l'une à reflux dans un ballon ou l'autre sous pression dans un four à micro-ondes. La seconde est nettement plus rapide et c'est celle que nous utiliserons.
- Mise en solution par l'acide fluorhydrique (procédé extrêmement dangereux car cet acide ronge les os même après arrêt de l'exposition) et l'acide perchlorique.
- Mise en solution par fusion alcaline (là encore, le risque de contamination est élevé).

Ensuite, pour réaliser les mesures des concentrations sur les solutions, nous utiliserons la méthode de spectrométrie d'émission plasma (ICP) et la spectrométrie d'absorption atomique (AAS).

Pour s'assurer de l'efficacité de l'extraction, on pourra :

- ✓ -utiliser le protocole d'extraction sur des sols de teneur certifiée en éléments lourds
- ✓ doper des sols avant l'extraction par ajout d'une quantité connue d'élément lourd et vérifier lors de l'analyse qu'on retrouve celle-ci. (Nous n'avons malheureusement pas pu tester cette méthode au cours de notre projet par manque de temps)

Néanmoins, plusieurs paramètres sont à prendre en compte lors de la réalisation de ces mesures : solubilité des métaux, teneur en eau, granulométrie, pH, concentration en métaux...



## Les plantes : une des solutions au problème

Les échantillons de sol que nous avons utilisé appartenaient à une doctorante réalisant une thèse sur les phytotechnologies. Les phytotechnologies utilisent des espèces végétales afin de contenir, extraire, ou dégrader des matières organiques ou inorganiques. Ce sont des techniques 'douces' qui apparaissent adaptées aux traitements des grandes surfaces ainsi qu'aux enjeux du développement durable. Aux Etats-Unis, la viabilité technique et financière de ces méthodes a été testée et approuvée.

En France, l'activité industrielle contribue grandement à la pollution des sols. Trouver une solution à ce problème est une priorité du Grenelle Environnement, de ce fait l'émergence des phytotechnologies est vivement encouragée de nos jours : cette innovation permettrait d'augmenter la production industrielle avec un impact écologique moindre.

Il existe trois différentes techniques de phytotechnologies :

→ La phytostabilisation : cette technique ne réduit pas la concentration en métaux lourds mais la stabilise. En effet, les racines des végétaux utilisés 'emprisonnent' dans leurs cellules les métaux lourds et ont la capacité de les accumuler.

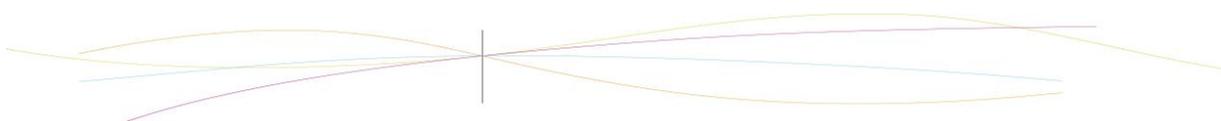
→ La phytodégradation : cette technique concerne exclusivement les matières organiques, donc elle ne nous concerne pas dans le cadre de notre projet, mais les espèces végétales communément utilisées pour cela sont des arbres dont les racines peuvent atteindre plusieurs dizaines de mètres de profondeur

→ La phytoextraction : Cette méthode permet l'accumulation d'éléments métalliques en traces dans les 'parties aériennes récoltables' d'espèces végétales, soit les tiges et les feuilles. Cette technique permet la dépollution des sols en diminuant la concentration des polluants. En effet, les racines de ces végétaux peuvent absorber via leurs racines les éléments lourds des sols. Ces polluants sont redirigés vers les parties aériennes et ces parties enrichies en métaux lourds seront récoltées. Les feuilles se dégraderont ensuite et les métaux pourront être récupérés.

La réussite de la dépollution dépend surtout du choix des espèces végétales. En effet, il existe plusieurs types :

- ✓ Les espèces hyper accumulatrices, qui peuvent stocker d'importantes concentrations en éléments métalliques (10 fois plus que le reste des végétaux).
- ✓ Les accumulatrices à biomasse, capables de produire une forte masse et ainsi d'augmenter le stock de polluants qui puisse être accumulé.

Il y a tout de même quelques limites à la phytotechnologie. L'une d'elles est que les racines des plantes ne peuvent en moyenne qu'atteindre 50 cm de profondeur, et donc, elles ne peuvent pas absorber la totalité des polluants, se situant parfois à une plus grande profondeur.



## 1. METHODOLOGIE / ORGANISATION DU TRAVAIL

Afin de réaliser ce projet de P6 le plus efficacement possible, il est apparu évident à l'ensemble des deux groupes qu'une bonne organisation serait la clé de la réussite. C'est pourquoi nous avons décidé de mettre en place un certain nombre de règles concernant l'organisation du travail dans le but de travailler dans de bonnes conditions.

### 1.1. Répartition du travail

#### 1.1.1. Les rôles

Tout d'abord nous avons défini et réparti les rôles de chacun dès les premières séances :

Yun Bai s'est proposée pour être la responsable instrument, c'est-à-dire qu'elle a dû analyser le mode de fonctionnement d'un four graphite à absorption atomique afin de pouvoir l'expliquer facilement au reste du groupe.

Maxime Pinchard et Sophie Napoli se sont chargés d'être les référents de laboratoire. Ils devaient travailler ensemble afin de réaliser les protocoles de préparations des échantillons et des étalons, mais aussi les ajuster en fonction des résultats obtenus lors des expériences menées tout au long du projet.

Tina Samson a été désignée responsable qualité, c'est-à-dire qu'elle a dû proposer un code de présentation commun à l'ensemble des documents que nous avons dû rédiger. Son rôle a également été de mettre en place un système de relecture pour garantir la propreté et la justesse de tous nos documents.

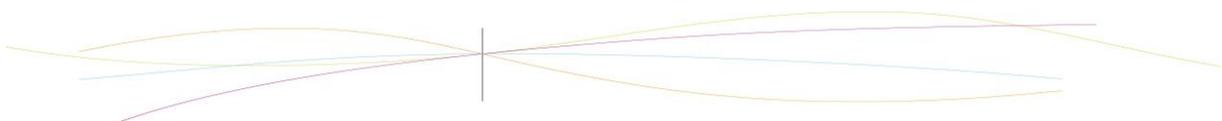
Sarah El Mesaoudi s'est proposée pour le rôle de référent bibliographique, un rôle qui intervient pour les deux groupes, four et ICP. Son rôle consistait à faire des recherches, afin de trouver des documents qui pouvaient nous aider durant notre projet, ou alors d'autres informations complémentaires.

Xuan Liu a été désigné responsable statistique. Elle s'est donc occupée de nous faire des documents explicatifs, pour que nous puissions mieux comprendre les fiches de calculs à remplir durant l'exploitation et nous a expliqué les calculs de cette feuille.

Margot Zielinski s'est proposée pour être responsable instrument, elle a donc fait des recherches concernant l'ICP, afin de nous expliquer le fonctionnement de la machine et que l'utilisation soit la plus optimale possible.

Matthieu Samson et Yitong Jin ont été nommés secrétaires. Ils ont donc dû réaliser un compte rendu des séances hebdomadaires du mercredi afin de répertorier les erreurs commises lors de chaque manipulation et de noter la solution décidée par le groupe au terme de ces réunions.

Ces rôles ont permis d'organiser le travail principalement pour les séances hebdomadaires.



## **1.1.2. Les travaux pratiques**

### **1.1.1.1 Gestion des travaux pratiques**

Les préparations des solutions étant souvent réalisées par des personnes différentes de celles qui les analysaient, il a fallu trouver un moyen simple et efficace pour communiquer entre les expérimentateurs. Nous avons donc décidé de mettre en place un cahier de laboratoire dans lequel nous notions l'ensemble des avancées des travaux pratiques tel que les concentrations des étalons, les problèmes rencontrés, les observations...

Ainsi grâce aux cahiers de laboratoire et aux protocoles, tous les membres du groupes pouvaient réaliser toutes les manipulations nécessaires en suivant simplement les consignes des protocoles et en prenant en compte les remarques des expérimentateurs précédents dans le cahier.

### **1.1.1.2 Répartition des travaux pratiques**

Pour réaliser les travaux pratiques nécessaires au bon déroulement de notre projet, il a fallu trouver dans l'emploi du temps de chaque membre du groupe des créneaux de minimum 3h. Bien que nous ayons tous des emplois du temps sensiblement différents, nous avons réussi à dégager trois créneaux par semaine :

- Le lundi matin ou mardi matin pour réaliser les étalons et les échantillons,
- Le jeudi après-midi pour passer les étalons et échantillons au four et à l'ICP,
- Le vendredi matin pour passer les étalons et échantillons au four et à l'ICP.

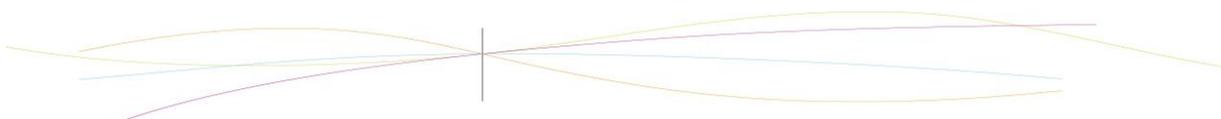
Ainsi, chaque personne a pu assister à différentes manipulations, et bien souvent l'appartenance au projet de dosage d'éléments lourds dans le sol grâce à l'ICP ou au four AA importait peu et chacun aidait quand il le pouvait.

## **1.2. Communication**

### **1.2.1. Qualité**

Afin de faciliter la communication et la compréhension au sein du projet, un référent qualité a été nommé, qui a mis en place une démarche qualité qui se voulait simple mais efficace, suivie et comprise par tous. Elle comprenait les points suivants :

- Une mise-en-page unique et un nom de fichier logique qui stipule le genre du fichier (protocole, compte-rendu..), la date, l'auteur, la version
- Une réflexion sur un système d'archivage efficace et accessible à tous (voir paragraphe suivant),
- Différents moyens permettant de faciliter la communication au sein des membres du groupe (voir paragraphe 1.2.3.).



### **1.2.2.      *Système d'archivage***

Pour que chacun soit au courant de l'avancement du projet, il était nécessaire que nous ayons tous accès aux documents, quel qu'en soit l'auteur, et que nous puissions facilement les améliorer. Il a fallu réfléchir à un système d'archivage simple et efficace.

Pour cela, nous avons eu l'idée d'avoir recours à des plateformes de partage de documents en ligne, pour éviter une surcharge de nos boîtes mail respectives mais aussi pour pouvoir consulter les dernières versions des documents mis en ligne et ainsi de faciliter la relecture de ceux-ci.

Nous voulions tout d'abord utiliser Drop Box, mais certains membres du groupe ne pouvaient plus y stocker de documents : nous avons alors opté pour FileZilla. Cependant, au bout d'un mois d'utilisation, plusieurs problèmes nous ont convaincus de changer de plateforme de partage : la connexion au compte était longue voire impossible et n'était pas si simple d'utilisation.

Finalement, nous avons créé un compte Google et avons transféré tous nos documents sur Google Drive. Là encore son utilisation fut parfois laborieuse mais force est de constater que les plateformes de partage de documents en ligne sont très pratiques et ont grandement facilité l'avancée du projet.

### **1.2.3.      *Communication au sein des membres du groupe***

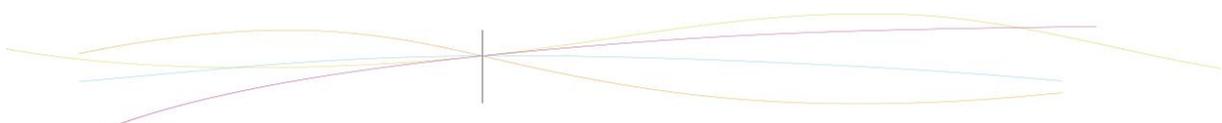
Communiquer au sein d'un projet n'est pas toujours évident, et nous en avons immédiatement pris conscience. C'est pour cette raison que nous avons mis en place plusieurs moyens de communication au sein du groupe. Tout d'abord, nous avons échangé nos numéros de portable et adresses mail, puis nous avons créé un groupe Facebook, qui permet de faciliter l'échange auprès de tous les membres du groupe, ainsi que de discuter instantanément des différents problèmes rencontrés.

Nous avons souvent utilisé le groupe Facebook quand il s'agissait d'organiser des travaux pratiques ou de se répartir le travail (par exemple l'exploitation des résultats grâce au fichier Excel). En effet, bien que les séances hebdomadaires chaque mercredi matin s'avéraient indispensables et le plus souvent constructives, elles étaient loin d'être suffisantes pour nous organiser.

### **1.2.4.      *Communication avec le personnel de laboratoire***

Communiquer au sein des membres du groupe du projet n'est bien sûr pas suffisant : nous devons rendre des comptes à Mme Delaroche, responsable du projet, mais aussi informer le personnel de laboratoire lorsque nous voulions faire des travaux pratiques. En ce qui concerne Mme Delaroche, nous communiquons principalement lors des séances hebdomadaires et par mails : tout s'est bien déroulé, nous avons été beaucoup soutenus et nos questions ne restaient jamais sans réponse.

En ce qui concerne le personnel de laboratoire, nous n'avons pas immédiatement réalisé que nous ne pouvions pas aller et venir comme bon nous semblait. Ainsi, ce n'est qu'au bout de la deuxième séance de préparation des solutions que nous avons commencé à vraiment communiquer avec le personnel de laboratoire. Nous étions dépendants d'eux car nous ne pouvons pas être seuls lors des manipulations et qu'au début nous ne savions pas comment marchaient les machines utilisées (four microDigest, four AA, ICP...). Nous avons été très bien accueillis et le personnel était très arrangeant : à partir du moment où nous nous étions inscrits sur le planning, nous recevions toute l'aide nécessaire.



### 1.3. Problèmes rencontrés

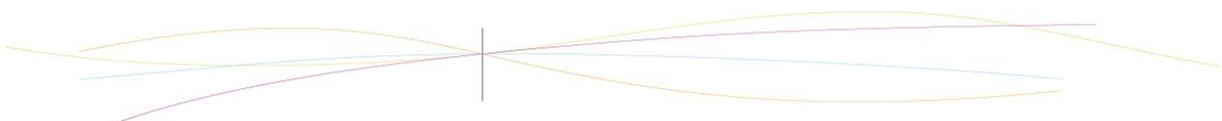
Malgré l'engagement de chacun et les démarches précédemment expliquées qui ont été mises-en-œuvre dès la première semaine du projet, nous avons rencontré quelques problèmes.

Tout d'abord, des problèmes de communication. Travailler à dix est laborieux, surtout quand nous ne disposions officiellement que d'une heure et demie en commun sur nos emplois du temps respectifs. Réussir à dégager du temps pour avancer le projet ne fut vraiment pas évident, et bien souvent nous ne travaillions jamais à plus de trois personnes. Les travaux pratiques nous prenaient beaucoup de temps et malheureusement, certains n'avaient pas un emploi du temps permettant de participer aux TP, alors que d'autres se retrouvaient à faire des manipulations jusqu'à six heures par semaine.

De plus, bien que nous avons tout de suite mis en place un système d'archivage et les cahiers de laboratoire, force est de constater que les différents changements de plateformes de stockage ont freiné l'accès de chacun aux documents et que peu relisait ou modifiait ce qui avait été préalablement fait. En ce qui concerne les cahiers de laboratoire, ils devaient constamment rester au laboratoire, mais cette règle n'a pas été respectée et à plusieurs reprises beaucoup de temps a été perdu lors des manipulations. Il me paraît également important de préciser que nous n'avons jamais utilisé de cahier de laboratoire et donc que nous ne les avons pas remplis de manière très assidue. En effet, il manquait de nombreuses informations.

Enfin, alors que nous pensions qu'il était préférable d'avoir un cahier de laboratoire par projet, nous avons réalisé que nos projets étaient tellement imbriqués que tout faire en double était inutile et au final les deux cahiers de laboratoire ne contenaient pas toutes les informations nécessaires au bon déroulement des manipulations ainsi qu'à la communication au sein du groupe. Il aurait sûrement fallu faire des comptes-rendus de TP afin d'informer l'intégralité du groupe du bon déroulement – ou pas ! – des travaux pratiques.

Finalement, le problème majeur reste le fait que nous n'avons pas de chef de projet. De ce fait, l'organisation était plutôt compliquée et les idées d'un membre n'étaient pas toujours entendues. Certaines personnes attendaient que les décisions soient prises par d'autres, et cette mentalité nous a fait perdre beaucoup de temps et d'énergie.



## 2. OUTILS

### 2.1. Description de l'ICP

Le principe de la spectroscopie atomique est basé sur le fait que les électrons d'atomes excités émettent un photon lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, dont l'énergie est caractéristique de l'élément. Avant l'analyse proprement dit, il faut atomiser l'échantillon. Dans le cas d'une spectroscopie avec plasma à couplage inductif, la méthode consiste à ioniser un échantillon en l'injectant dans un plasma d'argon à très haute température (entre 7000 K et 15000 K).

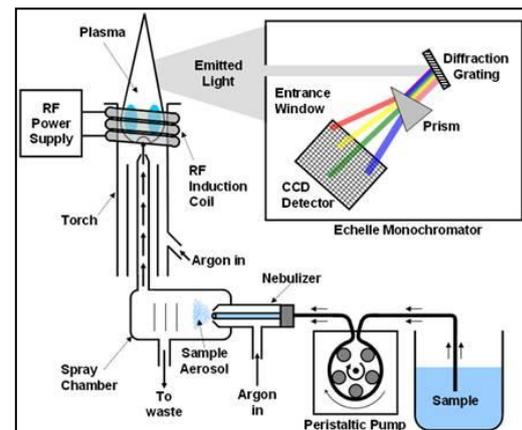


figure 1 : Schéma explicatif de l'ICP

#### 2.1.1. Principe du Plasma à Couplage Inductif (ICP)

Un plasma est un gaz dans lequel une part importante des atomes est ionisée. Il est généré à haute température (entre 7000 K et 15000 K). A partir de ces températures, on a un déplacement relativement libre des cations et des électrons. Le gaz le plus utilisé pour fabriquer des plasmas est l'argon pour des raisons de :

- ✓ Faible coût
- ✓ Potentiel d'ionisation élevé par rapport aux éléments présents dans l'échantillon
- ✓ Gaz monoatomique de spectre simple qui ne se combine pas avec les autres espèces chimiques

Pour générer le plasma par couplage inductif, on utilise une torche comportant trois tubes en quartz coaxiaux. Une bobine d'induction dans le haut de la torche est parcourue par un courant alternatif à haute fréquence (entre 5 et 100 MHz).

- ✓ **Tube externe** : Un flux d'argon qui permet de refroidir la région proche des bobines et de donner la forme au plasma.
- ✓ **Tube intermédiaire** : Le gaz plasmagène (argon faiblement ionisé)
- ✓ **Tube central** : Introduction de l'échantillon préalablement nébulisé.

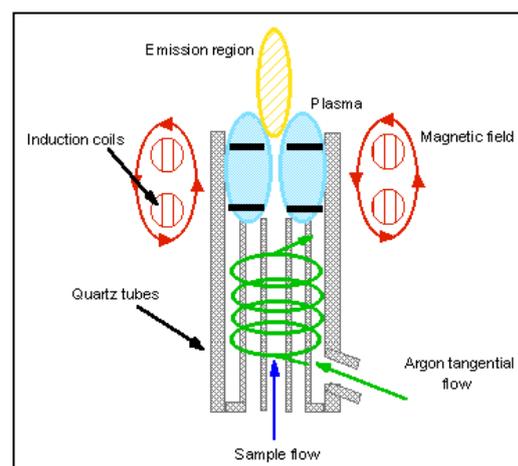
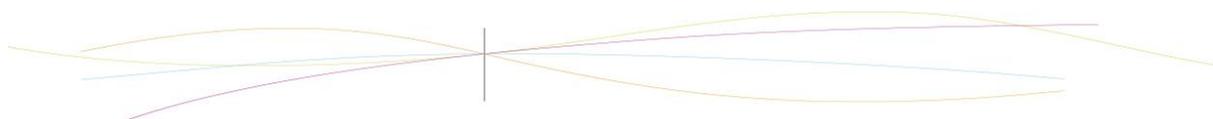
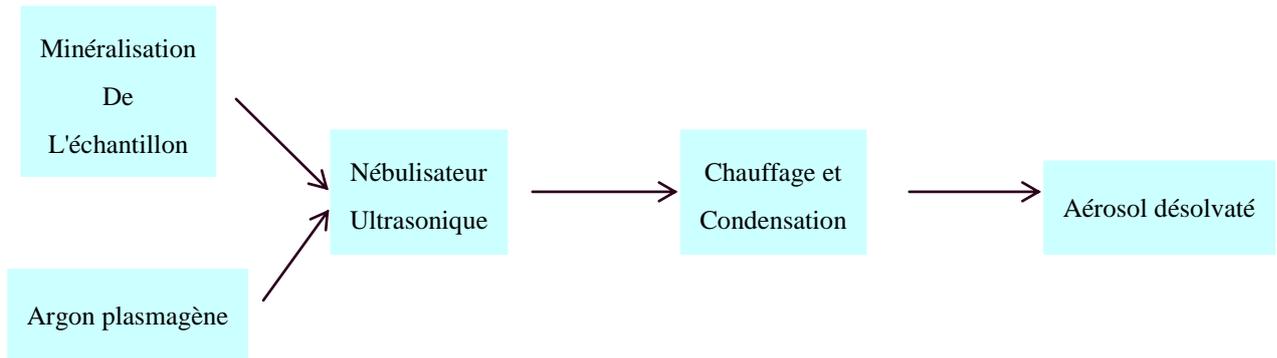


figure 2 : Schéma explicatif du plasma



### 2.1.2. Nébulisation – Génération de l'aérosol

Il est nécessaire d'obtenir au préalable un échantillon liquide par minéralisation. Cette solution est ensuite introduite dans la cellule de nébulisation à l'aide d'une pompe péristaltique. La nébulisation est générée grâce à un système de croisement entre le flux de l'échantillon liquide et le flux d'argon plasmagène. L'aérosol est sélectionné dans une chambre de conditionnement, dont le rôle est de condenser les grosses gouttes pour permettre un écoulement de gouttes plus fines (système d'ultrasons transformant la solution en un brouillard, qui est ensuite chauffé et condensé pour obtenir un aérosol désolvaté). L'intérêt majeur de cette chambre est de modifier le moins possible la température du plasma.

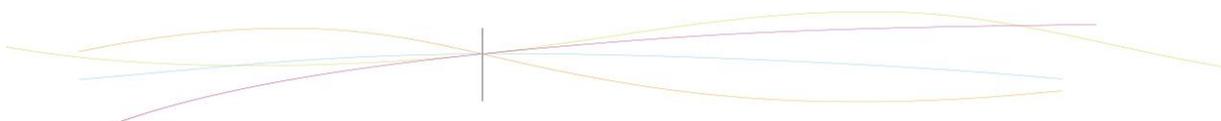


#### ✓ Conversion de l'aérosol en atomes et ions

La température extrêmement élevée du plasma engendre la désolvatation (aérosol liquide → aérosol sec), puis la vaporisation (aérosol sec → gaz moléculaire) et l'atomisation (gaz moléculaire → atomes et ions) et enfin l'excitation des atomes et des ions par transfert de charges. On observe par la suite la désexcitation des ions par émission atomique.

#### ✓ Analyse par Émission Atomique

L'ensemble des radiations émises par les atomes dans le plasma est séparé par un ou plusieurs monochromateurs en composantes monochromatiques, puis un détecteur mesure le flux de photons reçus en fonction de la longueur d'onde. Ces outils permettent de comparer l'intensité de la lumière obtenue à celle émise par le même élément contenu dans un échantillon de concentration connue (étalon). Le spectre d'émission comprend de nombreuses raies correspondantes à la désexcitation de cations polychargés. En effet, il y a généralement plusieurs degrés d'oxydation possibles pour chaque ion. Il est donc fréquent d'observer des interférences spectrales. Fort heureusement, les logiciels modernes nous aident à trouver la longueur d'onde d'analyse optimale.



## 2.2. Outils Statistiques

### 2.2.1. Courbe d'étalonnage

Après les passages sur l'ICP, nous avons récupéré les résultats que nous avons exploités. Nous les avons tapés à l'ordinateur sous forme de tableaux récapitulatifs dont nous nous sommes servis pour remonter à la teneur massique de chaque métal, dans chaque échantillon.

Le principe de l'ICP passe par un étalonnage. Nous avons choisi des concentrations d'étalons qui vont d'une valeur inférieure à la valeur limite autorisée jusqu'à des valeurs de concentration supérieures. Ces étalons nous ont permis de tracer des courbes d'étalonnage pour chaque élément à chaque longueur d'onde. La concentration en élément des échantillons est déterminée par comparaison avec ces courbes d'étalonnage.

Si la courbe est utilisable, alors son coefficient de détermination<sup>1</sup> doit être très proche de 1 et la courbe avoir une forme linéaire. D'autre part, il faut vérifier pour chaque mesure de concentration que le coefficient de variation ( $C_V$ )<sup>2</sup> soit inférieur à 3%. Sinon, cela veut dire qu'il y a une grande variation entre les mesures et donc que l'étalon n'est pas stable au niveau analytique. Seuls les blancs peuvent avoir un grand  $C_V$  car comme ils contiennent de très faibles concentrations, une variation même minime devient proportionnellement très importante.

**eq 1 :** Coefficient de détermination

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

**eq 2 :** Coefficient de variation

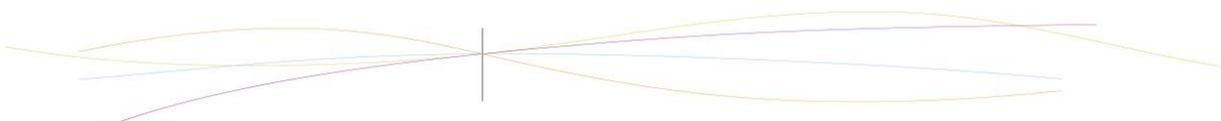
$$C_V = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$$

**eq 3 :** Formule écart-type

$$S = \sqrt{\sum \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

**eq 4 :** Avec la moyenne sur les mesures

$$\bar{x} = \sum_i \frac{x_i}{n}$$



### 2.2.2. Calculer la courbe d'étalonnage

Puisque la courbe suit un modèle linéaire, elle aura une équation du type :  $\bar{y} = a_0 + a_1 \bar{x}$

avec **eq 5** : 
$$a_0 = \bar{y} - a_1 \bar{x}$$

et **eq 6** :

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

### 2.2.3. Intervalle de confiance

L'intervalle de confiance sur la pente se calcule de la manière suivante :

**eq 7 :**

$$a_1 \pm t \left( 1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2 \right) s_{a_1}$$

L'intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine se calcule ainsi :

**eq 8 :**

$$a_0 \pm t \left( 1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2 \right) s_{a_0}$$

Où on a :

- ✓  $\alpha$  est le risque d'erreur et  $\alpha = 1 - P$  (P est le niveau de confiance)
- ✓ t est le paramètre de Student et il dépend de  $\alpha$  et  $\nu$
- ✓  $\nu = n - 2$  : nombre de degré de liberté

On compare l'écart entre  $a_0$  et 0 à la dispersion des résultats. Hypothèse à contrôler :  $a_0 - 0 = 0$  soit  $a_0 = 0$

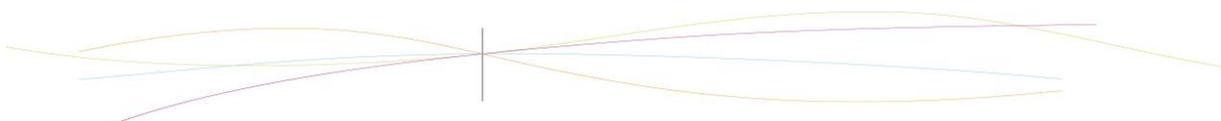
Fonction discriminante: **eq 9** :  $t = \frac{|a_0|}{s_{a_0}}$

Valeur critique: **eq 10** :  $t(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2)$

Obtention du résultat d'analyse:

$$\mathbf{eq 11} : x_{\text{calculé}} = \frac{y_{\text{expérimental}} - a_0}{a_1}$$

En général, on effectuera plusieurs mesures (k mesures) de  $y_{\text{expérimental}}$  et on prendra la valeur moyenne en ayant pris soin d'enlever les valeurs aberrantes.



Pour le résultat, l'intervalle de confiance se calcule de la manière suivante :

$$eq\ 12 : x_{calculé} \pm \frac{t\left(1-\frac{\alpha}{2}, n-2\right)s}{|a_1|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{calculé} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

Si on choisit un niveau de confiance P=95%, on a alors 95% de chances que la valeur réelle de la concentration mesurée soit dans l'intervalle de confiance calculé.

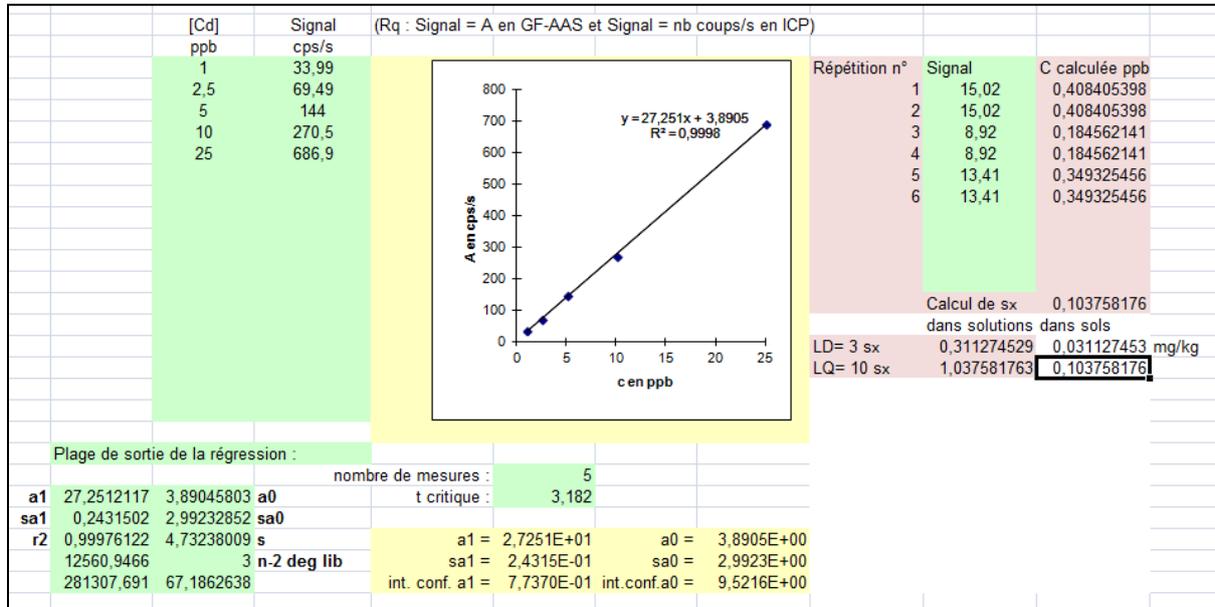


figure 3 : Exemple de courbe d'étalonnage pour le Cadmium 226,5

### 2.2.4. LOD et LOQ

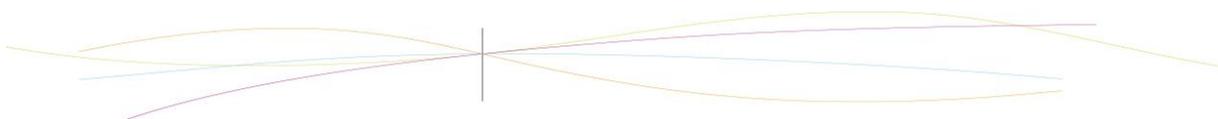
**LOD**: la limite de détection est la plus petite concentration de l'analyte pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable, mais non quantifiée dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

**LOQ**: la limite de quantification est la plus petite concentration de l'analyte pouvant être quantifiée, avec une incertitude acceptable, dans les conditions expérimentales décrites de la méthode.

La limite de détection est la plus petite concentration que l'on peut distinguer du blanc avec un risque de 0,13 % de garder des échantillons ne contenant rien. C'est à dire la valeur à partir de laquelle un test statistique de comparaison de la réponse à la valeur 0 devient significatif avec un risque d'erreur de 0,13 %.

D'où : **eq 13 et 14** :  $Y_{LD} = a_0 + 3 Sa$      $X_{LD} = (a_0 + 3 Sa) / a_1$

avec Sa : l'écart-type sur l'ordonnée à l'origine de la droite de régression. Le raisonnement est le même pour LQ où le facteur de multiplication est 10 (risque de 0,5%).



### 2.2.5. Détection d'éléments

Les concentrations données par la machine sont en mg/L or les limites sont données en mg/kg. Afin de les convertir, nous avons utilisé la formule suivante :

eq 14 :

$$teneur = \frac{C_{\text{élément}} \times V_{\text{échantillon}} \times 1kg}{m_{\text{échantillon}}}$$

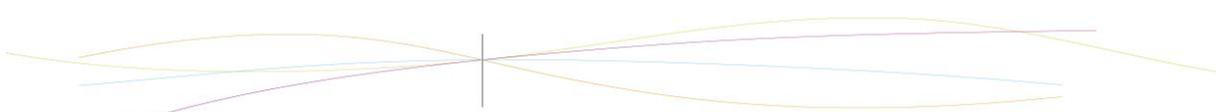
### 2.2.6. Exemple type d'une analyse de fiche de résultat

La partie des fichiers Excel ci-dessous concerne l'exploitation concrète de nos échantillons. Le tableau permet de connaître la teneur des échantillons grâce à la courbe d'étalonnage, puis d'en faire une moyenne et de calculer les incertitudes sur notre résultat.

Avant de pouvoir exploiter les résultats, il faut s'assurer de ne pas être en dessous de la limite de quantification (non détectable si  $c < \text{limite de détection}$ , non quantifiable si  $LD < c < LQ$ , exploitable si  $c > LQ$ ). Nous avons été au dessus de la limite de quantification pour chacun de nos résultats. Il faut également vérifier la qualité du spectre (voir la ligne du tableau à ce sujet) pour savoir si les résultats sont cohérents ou non.

Calcul de l'intervalle de confiance $\sigma$ sur la concentration en Cd d'un inconnu par k répétitions d						
Nom de l'échantillon	B45-1	B45-2	B45-3	M4C5-1	M4C5-2	M4C5-3
Date de la mesure	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	#####	#####
Masse pesée (mg)	498,8	510,8	496,3	516,1	499,2	501,9
V fiole préparée (mL)	50	50	50	50	50	50
Facteur de dilution échantillon	1	1	1	5	5	5
Qualité du spectre	Pic	Pic	Pic	Faible Pic	Faible Pic	Faible Pic
Pic Net	550	556	542	271	277	274
Répét 1 (ppb)	20,05	20,27	19,75	9,815	10,04	9,942
Répét 2 (ppb)	20,21	20,43	19,99	9,775	10,28	9,966
Répét 3 (ppb)	20,49	20,41	20,36	10,04	10,19	10,05
Moyenne	20,25	20,37	20,0333333	9,876667	10,17	9,986
c + ou - (ppb)*	0,5199833	0,522138583	0,516126	0,404927	0,405699	0,405195
c max (ppb)	20,7699833	20,89213858	20,5494593	10,28159	10,5757	10,39119
c min (ppb)	19,730017	19,84786142	19,5172073	9,47174	9,764301	9,580805
Teneur moy dans le sol (mg/kg)	2,0298717	1,993931088	2,01826852	4,78428	5,093149	4,974098
teneur + ou - (mg/kg)	0,0521234	0,051109885	0,05199738	0,196147	0,203174	0,20183
Teneur max (mg/kg)	2,0819951	2,045040973	2,0702659	4,980427	5,296323	5,175929
Teneur min (mg/kg)	1,9777483	1,942821204	1,96627114	4,588132	4,889975	4,772268
Exploitation** mg/kg	2,03+/-0,05	1,99+/-0,05	2,02+/-0,05	4,8+/-0,2	5,1+/-0,2	5,0+/-0,2
* formule utilisée :	$\frac{t(1-\frac{\alpha}{2}, n-2) s}{ a_1 } \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{calculé}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$					
** s est l'estimation d'écart type	$s_x = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$					

figure 4 : Extrait de l'exploitation Excel pour le Cadmium 226,5



### 3. TRAVAIL ET RESULTATS

#### 3.1. Préparation des solutions

##### 3.1.1. Etalons 1<sup>ère</sup> Campagne

Les analyses par four à absorption atomique et par ICP nécessitent une courbe d'étalonnage. En effet, avant de passer les échantillons, on entre des solutions étalon dont on connaît les concentrations en élément(s) recherché(s). L'appareil en ressort des signaux. Ainsi, avec plusieurs étalons de concentrations connues, il est possible de tracer la courbe du signal en fonction de la concentration de l'élément. Dans notre cas cette courbe est linéaire.

Par la suite, lorsque nous analysons un échantillon, l'appareil se réfère à cette courbe d'étalonnage pour déduire et indiquer la concentration de l'élément cherché.

Il est nécessaire, pour que les analyses soient efficaces et précises, que la courbe d'étalonnage comprenne les concentrations des échantillons. Ne connaissant pas les concentrations des échantillons avant notre première campagne, il nous a fallu après la découverte de celles-ci, les adapter et adapter nos étalons pour que les deux coïncident. Concernant les étalons, nous en avons ajouté ou ajusté les concentrations. Nous avons aussi, dans le même but, dilué les échantillons afin qu'ils entrent dans la courbe d'étalonnage.

Nos étalons étaient initialement faits à partir de sels des minéraux à analyser (Nitrates de Zinc, Cadmium et Plomb). Nous verrons par la suite que ces préparations étaient source d'erreurs. Nous avons donc pour notre dernière campagne réalisée des étalons à partir de solutions certifiées à 1000ppm de chaque élément.

- **Préparation de la solution référence.**

Lors de chaque préparation d'étalons ou d'échantillons, nous avons utilisé une solution appelée « solution référence ». Cette solution avait pour but de remplacer l'eau milliQ que l'on rajouter la plupart du temps en chimie lors des dilutions. Cette solution est utilisée pour compléter les fioles jusqu'au trait de jauge. Le protocole de fabrication de cette solution se trouve en annexe (*numéro de l'annexe*). Cette solution contient de l'acide chlorhydrique et de l'acide nitrique. Elle permet une meilleure stabilité des éléments dans le milieu.

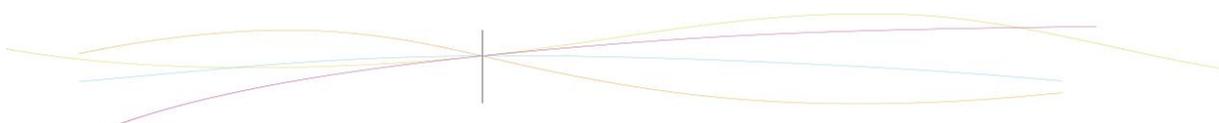
- **Préparation des solutions mères.**

Nous avons d'abord réalisé les solutions mères ou solutions de garde pour les trois éléments étudiés, chacune à une concentration de 1g/L. Nous sommes partis de sels, sous forme hydratée ou anhydre : nitrate de plomb, nitrate de zinc et nitrate de cadmium. A partir de la masse molaire des sels, nous avons calculé la masse de sel à prélever pour chaque solution.

Nous avons utilisé la formule suivante :

**eq 15.** 
$$m_0 = \frac{C \cdot V \cdot M_{sel}}{M_x \cdot P}$$
 Avec  $m_0$  la masse pesée en mg

C = concentration finale en mg/L  
 V = volume final souhaité en L  
 $M_{sel}$  = masse molaire du sel en g/mol  
 $M_x$  = masse molaire de l'élément dosé  
 P = pureté du sel étudié ( $\leq 1$ )



Nous avons rédigé un protocole (voir en annexe) avec les valeurs des masses molaires et de la pureté, la masse à prélever pour chaque sel, et qui détaille la démarche à suivre pour toute la préparation des solutions.

- **Préparation des solutions intermédiaires**

Les solutions mères étant trop concentrées pour pouvoir les utiliser, nous avons dû les diluer deux fois. Nous avons donc préparé trois solutions intermédiaires. Pour leur préparation, nous avons réalisé un protocole (voir en annexe) détaillé expliquant la démarche à suivre.

- **Préparation des étalons**

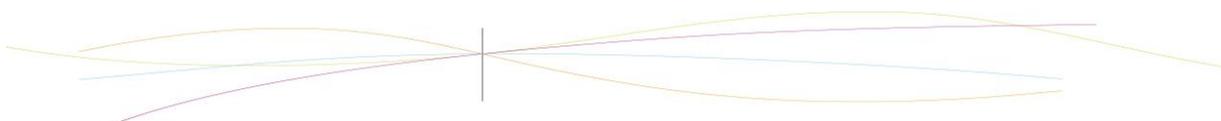
Nous avons réalisé les étalons suivants :

	<i>Concentration en Plomb</i>	<i>Concentration en Cadmium</i>	<i>Concentration en Zinc</i>
<i>Etalon n°1</i>	1 ppb	1 ppb	0.5 ppm
<i>Etalon n°2</i>	2 ppb	2 ppb	1 ppm
<i>Etalon n°3</i>	5 ppb	5 ppb	2.5 ppm
<i>Etalon n°4</i>	10 ppb	10 ppb	5 ppm
<i>Etalon n°5</i>	20 ppb	20 ppb	10 ppm
<i>Etalon n°6</i>	50 ppb	-	-
<i>Etalon n°7</i>	100 ppb	-	-
<i>Etalon n°8</i>	200 ppb	-	-

*figure 5 : Tableau regroupant les concentrations des solutions étalon préparées*

Les étalons de 1 à 5 ont été réalisés grâce à un protocole particulier, où nous étudions les trois éléments. Tandis que les étalons 6 à 8 ont été réalisés avec un protocole différent. En effet, le seul élément étudié étant le plomb, nous avons réalisé un protocole qui ne part que de la solution de garde de plomb.

Nous avons utilisé ces protocoles durant nos quatre premières campagnes, mais comme nos résultats n'étaient pas satisfaisants, il a été décidé d'un nouveau protocole à partir d'une solution certifiée, qui se trouve dans le commerce.



### 3.1.2. Etalons 2<sup>ème</sup> Campagne

Nous sommes donc partis d'une solution concentrée à 10 ppm en Cadmium, Plomb, et Zinc. Les concentrations souhaitées pour les trois éléments étaient identiques que pour la première campagne, mais ici, nous étions plus sûrs des résultats, partant d'une solution certifiée. Nous avons juste rajouté deux étalons pour le plomb, à 0.25 et 0.5 ppb mais qui n'ont pas été détectés par l'ICP

### 3.1.3. Echantillons

Pour étudier les échantillons de terre il a d'abord fallu mettre les éléments à étudier en solution. En effet les machines utilisées nécessitent que les éléments soient sous forme ionique ou atomique. Afin d'exploiter les échantillons de terre, nous avons réalisé un protocole détaillé (*numéro de l'annexe*) qui explique les différents étapes à suivre.

Nous avons passé les terres au four micro-onde afin de les atomiser, le tout dans une solution acide, dénommée solution de référence, afin de stabiliser les échantillons, et ainsi les conserver plus longtemps et dans de meilleures conditions (1 mois environ).

Nous avons étudié deux échantillons différents, ramassés par la doctorante. L'échantillon, non contaminé B45 et la terre contaminée M4CS. Nous avons réalisé la manipulation trois fois pour chaque échantillon, c'est-à-dire que nous les avons passés trois fois chacun aux micro-ondes afin de s'assurer que nous avons les mêmes résultats à chaque fois.

Une fois passés aux micro-ondes, les échantillons ont été passés à la centrifugeuse. Ainsi, les dépôts de terre restant se trouvaient dans le fond des échantillons.

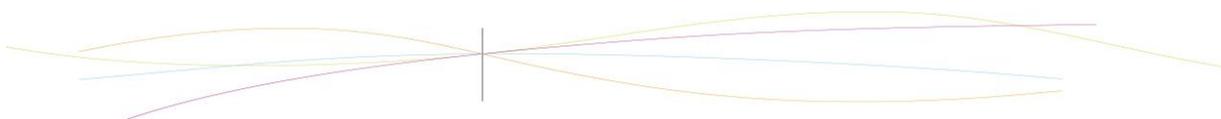
L'incidence de la conservation en milieu acide est que les blancs utilisés pour les limites de détection et les courbes d'étalonnage sont constitués de cette solution de référence.

Du fait de la durée de conservation des échantillons il nous a fallu en faire deux séries pour nos différentes campagnes.



figures 6 et 7 : Photos du Micro-Ondes

Carrousel du Micro-ondes où sont insérés les échantillons





Clé dynamométrique pour ouvrir les échantillons

### 3.1.3. Risques et précautions à prendre

Acide Nitrique : Corrosif et Comburant

Acide Chlorhydrique : Corrosif

Plomb : Toxique et dangereux pour l'environnement

Cadmium : Très toxique et dangereux pour l'environnement

Zinc : Facilement inflammable et dangereux pour l'environnement



**Corrosif :**

Danger : le contact avec cette substance chimique détruit les tissus vivants, mais aussi beaucoup d'autres matériaux.

Utilisation : ne pas respirer les vapeurs, éviter tout contact avec la peau, les yeux et les vêtements.



**Comburant :**

Substances pouvant embraser ou amplifier la combustion de produits combustibles. Au contact de matériaux d'emballage (papier, carton, bois) ou d'autres substances combustibles, ils peuvent provoquer un incendie.



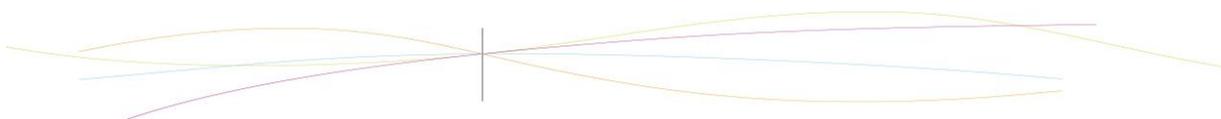
**Toxique :**

Substances provoquant de graves désordres aigus ou chroniques ou même la mort après inhalation, ingestion, absorption ou pénétration par voie cutanée.



**Inflammable :**

Substances s'enflammant spontanément à l'air, sensibles à l'humidité, produits formant des gaz inflammables au contact de l'eau. Substances solides qui sont facilement enflammées en cas de contact de courte durée avec une source d'ignition.





**Dangereux pour l'environnement :**

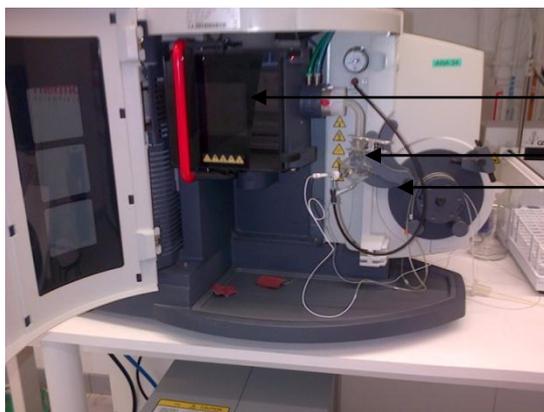
Danger : en cas de libération dans la nature, peut entraîner des dommages de l'écosystème immédiatement ou après une certaine période.

Utilisation : selon la dangerosité, ne pas verser dans les canalisations, dans le sol ou dans l'environnement. Respecter les consignes d'élimination

**3.1.4. Risques liés à l'ICP**

Afin d'ioniser l'échantillon, l'ICP utilise de l'argon ou parfois de l'hélium. L'argon est un gaz rare, qui n'est pas dangereux à faible concentration, mis qui à grandes quantités comporte des risques d'asphyxie. En effet l'argon peut provoquer l'anoxie, c'est-à-dire une diminution de la quantité de l'oxygène dans l'organisme. C'est pour cette raison que la machine à ICP possède une hotte aspirante à allumer lors de chaque utilisation, afin d'éviter l'inhalation des produits.

figures 8 et 9: Photos de l'ICP et ses composants



Torchère à plasma

Nébulisateur

Pompe

Hotte Aspirante



**3.2. Manipulations**

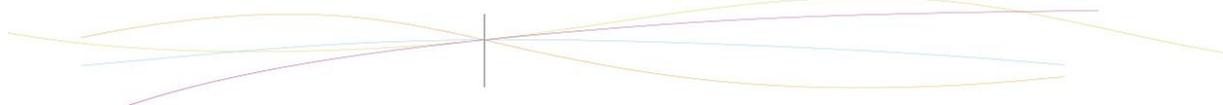
**3.2.3. Première utilisation**

Pour la première utilisation de l'ICP, ce sont Margot et Xuan qui ont manipulé, avec l'aide de Céline Grisel. Les étalons et les échantillons ont été passés à la machine. Durant cette manipulation, nous nous sommes rendu compte que les spectres obtenus pour le Zinc n'étaient pas très bon, cela étant dû à une concentration trop faible en éléments, peu détectable par la machine. Les résultats pour le plomb et le cadmium étaient assez bon, nous avons obtenus trois longueurs d'ondes intéressantes pour le Cadmium et deux pour le Plomb.

Nous avons ensuite rempli la feuille de calculs excels afin de calculer les teneurs en mg par kilo de terre. Nous avons un tableau de valeurs à titre comparatif, fournit par Mme Delaroche. Les valeurs n'étaient pas très satisfaisantes, particulièrement pour le Zinc.

Il a donc été décidé, après mise en commun, de modifier le protocole des étalons de Zinc. Ainsi, leurs concentrations seraient plus importantes et mieux détectables par la machine.

Le protocole a donc été changé de la manière suivante : la solution mère de Zinc n'était introduite que lors de la préparation de la 3<sup>ème</sup> solution intermédiaire. Ainsi, nous obtenons des concentrations en Zinc de l'ordre du ppm, contrairement au ppb pour le Cadmium et le Plomb.



### 3.2.4. Deuxième utilisation

Après avoir modifié les protocoles, nous avons réalisé une nouvelle campagne de préparation des solutions et d'utilisation de la machine. Comme la date limite de conservation des échantillons (3 semaines) avait été atteinte, nous avons dû les refaire. Xuan et Sarah se sont occupées de passer les étalons et les échantillons. Nous avons obtenus des valeurs satisfaisantes pour les étalons, grâce au changement de protocole.

Cependant les valeurs des signaux obtenus et donc des teneurs en éléments pour les échantillons étaient anormalement élevés. Il a donc été décidé de diluer les deux échantillons. Des facteurs de dilution ont été calculés selon l'élément étudié et la valeur souhaitée.

Facteurs de dilution :

	B45-1	B45-2	B45-3	M4CS-1	M4CS-2	M4CS-3
Pb	50	50	50	100	100	100
Cd	1	1	1	5	5	5
Zn	1	1	1	1	1	1

### 3.2.5. Troisième utilisation

Lors de cette troisième manipulation, les mesures ont été effectuées par Xuan et Sophie. Nous avons d'abord passé les étalons à la machine, mais nous avons tout de suite remarqué un problème avec les valeurs des coups/sec pour le plomb. Le problème ne concernait que les étalons 6 à 8. Les valeurs n'étaient pas cohérentes et fluctuaient énormément.

Nous avons cherché les causes de ce problème et nous avons remarqué un problème de dissolution du nitrate de plomb. En effet, il restait du nitrate de plomb dans le fond de la fiole jaugée de la solution intermédiaire n°1. Cela voulait donc dire que la solution intermédiaire n°2 et les étalons étaient faussés et ne possédaient pas la concentration souhaitée.

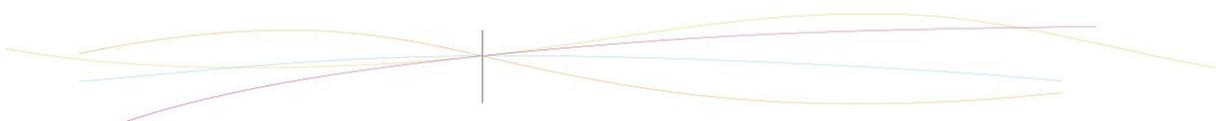
Lors de la nouvelle vague de préparation des étalons, nous avons constaté le même problème, le nitrate de plomb avait du mal à se dissoudre. Nous avons donc décidé de diluer par deux la solution intermédiaire n°1, et transvaser la solution dans une fiole de 200 ml.

Le sel était mieux dissout, mais nous avons passé la fiole à la centrifugeuse afin d'assurer une solubilisation parfaite.

Nous avons aussi un problème au niveau des signaux pour le blanc. Les valeurs étaient trop élevées, ce qui impliquait une valeur trop élevée pour  $s(x)$  et faussait donc nos résultats. Nous avons choisi de passer 3 blancs pour avoir 9 mesures, en ayant vérifié que ce ne soit que de l'eau acidifiée.

### 3.2.6. Quatrième utilisation

Ce sont Sarah et Xuan qui se sont occupées de cette nouvelle manipulation, avec cette fois-ci l'aide de Mme Delaroche. Lors de la manipulation, elles se sont rendus compte de valeurs assez bonnes mais parfois assez incohérentes pour certaines longueurs d'ondes. Afin de s'assurer que le problème ne venait pas de la machine elle-même, nous avons décidé d'utiliser une solution certifiée.



Cette solution certifiée achetée par le laboratoire possède de nombreux éléments, mais surtout les trois étudiés à une concentration de 10 ppm. Mme Delaroche a donc effectué une dilution de cette solution et l'a passé à l'ICP. Puis nous avons comparé la valeur du signal avec une courbe d'étalonnage qui existait déjà et qui avait été réalisée par Céline Grisel. Après comparaison, nous sommes venus à la conclusion que le problème ne venait pas de la machine.

Nous avons quand même continué l'exploitation et avons obtenus des résultats d'un bon ordre de grandeur mais loin des valeurs du tableau comparatif.

Il a donc été décidé de réaliser un nouveau protocole et une nouvelle préparation des étalons, tout en gardant les échantillons. Nous sommes donc partis de la solution certifiée à 10 ppm et nous avons procédé à de nombreuses dilution afin d'obtenir des étalons du même ordre de grandeur que lors des anciennes manipulations.

### 3.2.7. Cinquième utilisation

Cette cinquième et dernière manipulation a été réalisée par Sophie Napoli et Maxime Pinchard (qui appartient au groupe du four) et grâce à l'aide de Céline.

Nous avons d'abord réalisé à la préparation des solutions étalons. Nous avons préparé des étalons de faibles concentrations allant de 0.25 ppb à 50 ppb pour le plomb et pour le cadmium. Puis des étalons plus concentrés pour le Zinc, allant jusqu'à 10 ppm soit la solution certifiée pure.

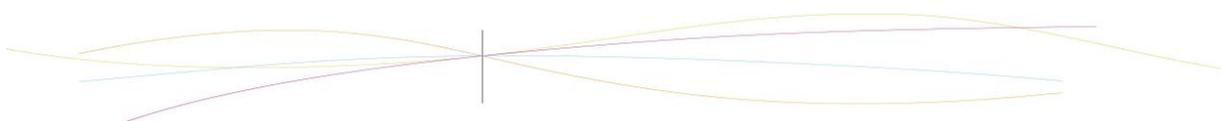
Nous avons ensuite repassé tous les étalons, les blancs et les échantillons à l'ICP. La machine a eu du mal à détecter le plomb dans les étalons à 0.25 et 0.5 ppb car leurs concentrations étaient trop faibles. Cependant, nous avons obtenus de bons résultats pour les autres concentrations avec assez de longueur d'ondes intéressantes pour chaque élément.

### 3.3. Exploitation des résultats

Après avoir obtenu les concentrations des deux échantillons pour chaque élément et chaque longueur d'onde, nous avons pu récapituler nos résultats dans des tableaux comparatifs :

Terre réelle M4CS :

Éléments	Pb		Cd			Zn		
<b>Teneur massique théorique (mg/kg)</b>	184,9		4,97			722,4		
<b>Teneur massique expérimentale moyenne (mg/kg)</b>	152+/- 11	189+/- 24	3,7+/- 0,2	4,9+/- 0,2	3,7+/- 0,2	579+/- 29	590+/- 23	616+/- 24
<b>Pic (Oui, Non, Épaulement)*</b>	N	N	O	N	N	O	N	N
<b>Écart type (%)</b>	18 %	2 %	26 %	1 %	26 %	20 %	18 %	15 %



Terre non contaminée B45 :

Éléments	Pb		Cd			Zn		
Teneur massique théorique (mg/kg)	11,47		2,49			49,6		
Teneur massique expérimentale moyenne (mg/kg)	57,7+/-12	15+/-6	0,55+/-0,05	2,01+/-0,05	3,28+/-0,05	31,3+/-32	6,5+/-23	59+/-24
Pic (Oui, Non, Épaulement)*	N	N	E	O	N	O	E	N
Écart type (%)	403 %	31 %	78 %	19 %	32 %	37 %	87 %	19 %

\*Sur les 16 spectres analysés au total, 10 n'ont pas de pic, 2 ont un épaulement et 2 ont un spectre.

A l'aide des tableaux comparatifs nous avons pu remarquer qu'il y a un lien étroit entre la qualité du spectre pour une certaine longueur d'onde et la justesse du résultat. Nous pensons donc que l'écart entre nos résultats expérimentaux et théoriques provient des spectres, et moins des erreurs lors des manipulations. En effet, comme le montre les images ci-dessous, certains spectres (donnant les meilleurs résultats) ont un pic net élevé tandis que d'autre présentent un épaulement ou pas de pic. Autrement dit, certains spectres comportent beaucoup de bruit de fond gênant à la qualité de la mesure.

Une des causes principales de ce bruit de fond est l'existence d'interférences. La terre que nous analysons contient nos éléments (Pb,Cd,Zn) mais également d'autres métaux lourds comme le fer et le chrome. Lorsque ces éléments subissent une atomisation dans le plasma, chaque métal est ionisé à plusieurs degrés d'oxydation.

Par exemple, le fer peut présenter des ions Fe+, Fe2+ ou Fe3+. Quand ces différents ions se déséxcitent et émettent de la lumière, plusieurs longueurs d'onde proches sont observables. C'est pourquoi, lorsque c'est le cas, le spectre présente beaucoup de bruit de fond et non un simple pic.

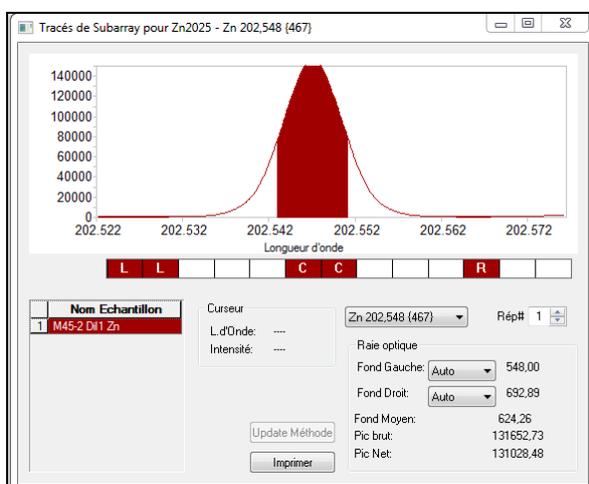


figure 10: Spectre pour le Zinc 202,5 qui possède un pic.



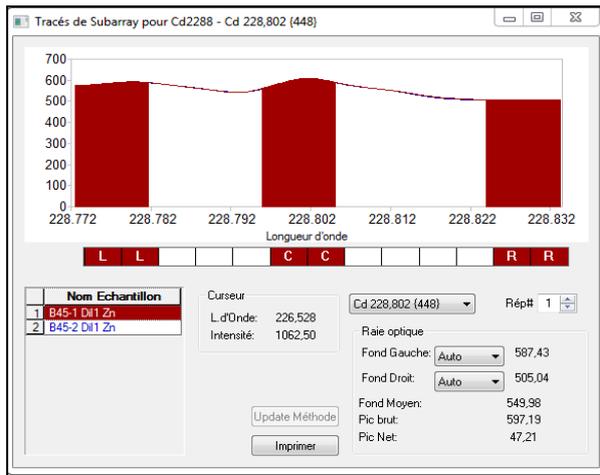
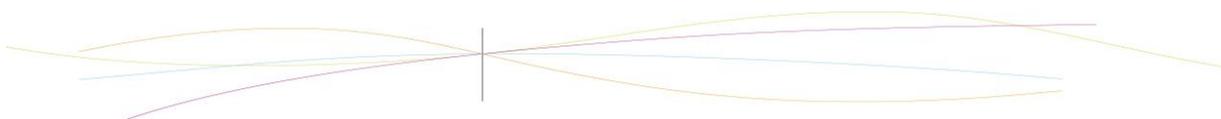
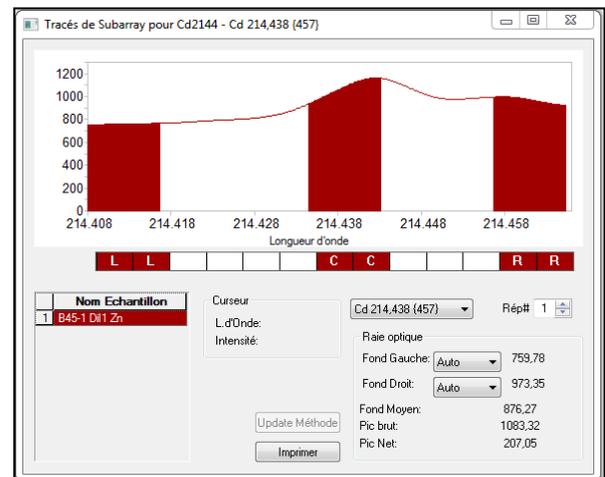


figure 11: Spectre pour le Cadmium 228,8 sans pic

figure 12 : Spectre pour le Cadmium 214,4 avec épaulement



#### 4. CONCLUSION

- **Concernant le travail réalisé**

Dans l'ensemble, nous avons été satisfaits pour ce qui est de l'objectivité de nos résultats: en effet, en les comparant à ceux de la doctorante et des campagnes précédentes, ainsi qu'au deuxième groupe de projet de P6, nous avons constaté qu'ils étaient cohérents.

En ce qui concerne la teneur en métaux lourds des échantillons étudiés, il n'existe cependant pas de seuil au niveau national, et il est donc difficile de tirer une conclusion scientifique de notre projet au sens plus large.

- **Apports personnels**

Le travail de groupe est évidemment l'un des principaux apports de ce projet. En effet, cela représentera une part importante de notre futur travail d'ingénieur, ce qui est donc bénéfique. A la différence des projets que nous avons mené précédemment, celui-ci nous laissait travailler avec une plus grande autonomie. Cela nous a permis de prendre en main notre travail, de gérer notre organisation de A à Z.

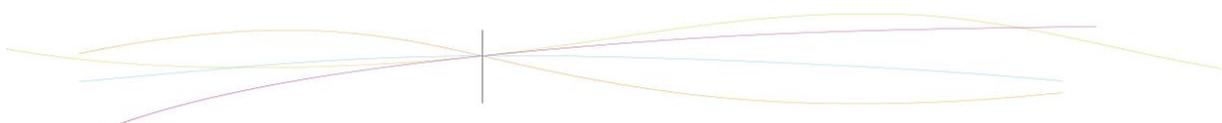
Le fait de travailler en groupe de 9 personnes de nationalités différentes nous a montré la nécessité d'être organisé, spécifique et rigoureux lors de notre travail. Il s'avère que parfois, les résultats nous paraissent clairs lors de la manipulation mais le sont beaucoup moins quelques jours après. C'est de cette manière que nous avons appris à être plus performants. Par exemple, les conventions d'écriture mises en place, comme la façon de tenir le cahier de laboratoire ou les entêtes des protocoles, ont rendu la communication au sein du groupe plus efficace.

Par ailleurs, le fait de travailler sur un thème concernant la chimie nous a permis d'appréhender une application de la chimie dans la vie de tous les jours. Ainsi, nous avons pu avoir une approche moins théorique et plus appliquée de nos cours de chimie. Nous avons aussi découvert de nouvelles techniques d'analyse, principalement le fonctionnement d'une analyse sous l'ICP et le four AA. De plus, le fait de manipuler en binôme nous a permis de gagner en assurance lors de nos travaux pratiques.

- **Perspectives pour l'avenir**

Dans l'objectif d'une poursuite de ce projet dans les années à venir, nous nous permettons de suggérer quelques perspectives :

- ✓ Il pourrait être intéressant d'analyser des produits tels que l'eau du robinet ou des aliments de boîtes de conserve. Ces derniers font partie de notre vie quotidienne et nous permettrait de nous sentir d'autant plus concernés.
- ✓ A un niveau encore plus personnel, il est peut-être possible d'analyser la teneur en métaux lourds d'un corps humain, et les effets que ceux-ci peuvent avoir sur l'organisme.
- ✓ Prendre un échantillon de terre dans un champ de culture traditionnel ainsi que de culture biologique pourrait orienter le projet vers les effets des pesticides sur les sols.



## 5. BIBLIOGRAPHIE

### ✓ Introduction

- [1] <http://www.senat.fr/rap/l00-261/l00-261.html> (Valide à la date du 14/06/14)
- [2] [http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2006/SIRVEN\\_JEAN-BAPTISTE\\_2006.pdf](http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2006/SIRVEN_JEAN-BAPTISTE_2006.pdf) (Valide à la date du 14/06/14)
- [3] <http://www.airbreizh.asso.fr/polluants/les-metaux-lourds/> (Valide à la date du 14/06/14)
- [4] <http://www.lenntech.fr/index.htm> (Valide à la date du 14/06/14)

- [1] Clément Mathieu, "Analyse chimique des sols-Méthodes choisies", *TEC Edition*, 2003.
- [2] Clive Thompson, "Chemical analysis of contaminated land", *CRC Press*.
- [3] Valérie Bert, "Les phytotechnologies appliqués aux sites et sols pollués", *ADEM*, 2012.

- [1] Richard B. Meagher, " Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants ",  
[http://aulaciteach.com/fercompu/Educaci%C3%B3n%20a%20Distancia%20NO%20BORRAR%20POR%20FAVOR/Book\\_fer\\_carmen/BIOTECNOLOG%C3%8CA/lec4.pdf](http://aulaciteach.com/fercompu/Educaci%C3%B3n%20a%20Distancia%20NO%20BORRAR%20POR%20FAVOR/Book_fer_carmen/BIOTECNOLOG%C3%8CA/lec4.pdf)

### ✓ Outils

- [1][http://www.canalu.tv/video/cerimes/i\\_c\\_p\\_a\\_e\\_s\\_plasma\\_induit\\_par\\_haute\\_frequence\\_en\\_analyse\\_chimique\\_par\\_spectrometrie\\_d\\_emission.9184](http://www.canalu.tv/video/cerimes/i_c_p_a_e_s_plasma_induit_par_haute_frequence_en_analyse_chimique_par_spectrometrie_d_emission.9184)  
 (Valide à la date du 14/06/14)
- [2] [http://www.merckmillipore.fr/chemicals/the-analytical-principle/c\\_K2eb.s10FCYAAAE dye1RbT2M](http://www.merckmillipore.fr/chemicals/the-analytical-principle/c_K2eb.s10FCYAAAE dye1RbT2M)  
 (Valide à la date du 14/06/14)
- [3] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie\\_par\\_torche\\_%C3%A0\\_plasma](http://fr.wikipedia.org/wiki/Spectrom%C3%A9trie_par_torche_%C3%A0_plasma)  
 (Valide à la date du 14/06/14)
- [4] <https://moodle.insa-rouen.fr/mod/resource/view.php?id=2368>  
 (Valide à la date du 14/06/14))
- [5] <http://didel.script.univ-parisdiderot.fr/claroline/backends/download.php?url=L2NvdXJzcGxhc21hMTEucGRm&cidReset=true&cidReq=M1SGECAPLASMA> (valide à la date du 14/06/14)

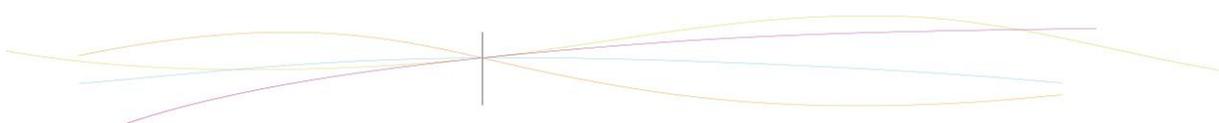
### ✓ Travail et résultats

- [1] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Plomb> (valide à la date du 14/06/2014).
- [2] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cadmium> (valide à la date du 14/06/2014).
- [3] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Zinc> (valide à la date du 14/06/2014).
- [4] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Argon> (valide à la date du 14/06/2014).
- [5] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Argon> (valide à la date du 14/06/2014).
- [6] [http://fr.wikipedia.org/wiki/Signalisation\\_des\\_substances\\_dangereuses](http://fr.wikipedia.org/wiki/Signalisation_des_substances_dangereuses) (valide à la date du 14/06/2014)
- [7] [http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively\\_coupled\\_plasma](http://en.wikipedia.org/wiki/Inductively_coupled_plasma) (valide à la date du 14/06/2014)

### ✓ Crédits des images

Figure 1 : <http://wwwp.cord.edu/dept/chemistry/analyticallabmanual/experiments/icpaes/intro.html>  
 (Valide à la date du 14/06/2014)

Figure 2 : <http://em-1.stanford.edu/Schedule/ICP/Images/icp.gif> (Valide à la date du 14/06/2014)



## 6. ANNEXES (NON OBLIGATOIRE – EXEMPLES CI-DESSOUS)

### 6.1. Protocole de préparation des étalons

#### SOMMAIRE

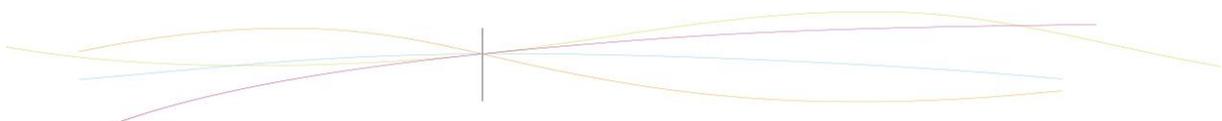
- P1 : Préparation de la solution de référence
- P2 : Préparation des solutions de garde
- P3 : Préparation des solutions intermédiaires
- P4 : Préparation des solutions étalons

#### ✓ PREPARATION DE LA SOLUTION DE REFERENCE (REF)

On utilise une solution acide pour diluer les solutions successive afin de stabiliser les ions présents en milieu. On utilise pour cela de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  70% et de l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  37%, dénommés « prima-plus », et de qualité analytique pour les traces de métaux.

#### Verrerie utilisée

- Flacon de 1L
  - Eprouvette graduée de 100mL
1. Rincer le flacon à l'eau MilliQ
  2. Rincer l'éprouvette à l'eau MilliQ et la mettre en milieu avec l'acide nitrique
  3. Mesurer et introduire 40mL d'acide nitrique dans le flacon
  4. Rincer l'éprouvette à l'eau MilliQ et la mettre en milieu avec l'acide chlorhydrique
  5. Introduire 120mL d'acide chlorhydrique dans le flacon (en 2 fois)
  6. Etiqueter le flacon avec : P6 et les espèces présentes en solution



✓ **P2 : PREPARATION DES SOLUTIONS DE GARDE**

**Verrerie utilisée**

- 3 fioles jaugées de 100 mL avec leur bouchon
- 3 béchers
- Une balance d'analyse à 0, 1 mg près
- Un entonnoir
- De la solution Réf
- Du nitrate de plomb ( $Pb(NO_3)_2$ ) « pour analyse » (mieux) ou « pur »
- Du nitrate de Cadmium ( $Cd(NO_3)_2$ ) « pour analyse » (mieux) ou « pur »
- Du nitrate de Zinc ( $Zn(NO_3)_2$ ) « pour analyse » (mieux) ou « pur »
- Une blouse, des lunettes et des gants

**Attention :** Tous les contenants (fioles béchers, pipettes doivent être préalablement rincées.) (cf L-PRECISION)

**Informations sur les sels prélevés**

Sel à prélever	Masse Molaire (sans eau)	Pureté	Numéro CAS
Nitrate de Plomb	331.20 g/mol	0.995	10099-74-8
Nitrate de Cadmium	236.42 g/mol	0.990	10022-68-1
Nitrate de Zinc	189.39 g/mol	0.985	7779-88-6

On note X l'élément analysé (X=Pb, Cd ou Zn).

Afin d'être suffisamment précis, on choisit de peser une masse à peser supérieure à 50 mg. On souhaite une solution mère de concentration en X 1g/L, lorsqu'on pèse, il faut tenir compte de la pureté du sel, de la masse des ions spectateurs.

**Calcul de la masse du sel X à peser :**  $m_0 = (C \cdot V \cdot M_{\text{sel}}) / (M_x) \cdot (P)$

Avec  $m_0$  la masse pesée en mg

C = concentration finale en mg/L

V = volume final souhaité en L

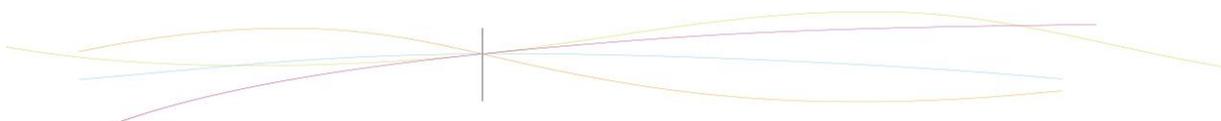
$M_{\text{sel}}$  = masse molaire du sel en g/mol

$M_x$  = masse molaire de l'élément dosé

P = pureté du sel étudié ( $\leq 1$ )

**Masses théoriques des sels :**

- Nitrate de Plomb ( $PbNO_3$ ) = 0.161g
- Nitrate de Zinc ( $ZnNO_3$ ) = 0.294g
- Nitrate de Cadmium ( $CdNO_3$ ) = 0.212g



**Calcul de la concentration massique réelle de la solution mère Cm(X) en ppm :**

Il est souvent difficile de peser exactement la masse désirée. Si la masse pesée réellement est m, voici la formule permettant de calculer la concentration massique réelle de la solution mère Cm(X) en ppm.

$$Cm(X) = (m_{sel} * M(x)) / (V * M_{sel}) \text{ avec } X = \text{l'élément étudié et } V = \text{volume final souhaité}$$

1. Rincer une fiole jaugée de 100 mL la solution Réf.
2. Peser précisément la masse de sel de X dans un vase de pesée et l'introduire dans la fiole. Rincer le bêcher en veillant à ce que l'eau de rinçage aille dans la fiole.
3. Ajouter de la solution Réf jusqu'au 1/3 du volume environ et homogénéiser
4. Compléter jusqu'au trait de jauge avec le mélange réf.
5. Boucher la fiole et agiter pour bien homogénéiser la solution.
6. Indiquer sur la fiole P6, « solution mère », ainsi que la formule du sel, la masse pesée, la date de fabrication, la concentration réelle en élément X en mg/L

Réitérez cette opération trois fois, une fois pour chacun des sels étudiés afin d'obtenir trois solutions de garde.

✓ **P3 : PREPARATION DES SOLUTIONS INTERMEDIAIRES**

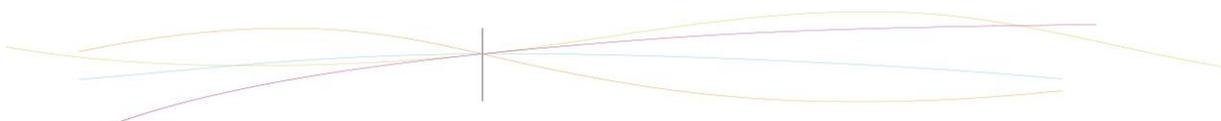
*Afin de faire plus facilement les solutions étalons qui ont une faible concentration, on va procéder à trois préparations de solutions intermédiaires.*

**1<sup>ère</sup> Solution Intermédiaire :**

Concentration de Cadmium	Concentration de Plomb
50 ppm	50 ppm
Volume à prélever de la Sol Mère	Volume à prélever de la Sol Mère
5 ml	5 ml

**Verrerie utilisée**

- Deux pipettes jaugées de 5ml
- Une fiole jaugée de 100 ml
- Une pro pipette
- Les solutions de garde de plomb et de cadmium
- La solution Réf.
- Une blouse, des lunettes et des gants



1. Rincer avec la solution Réf. une fiole jaugée de 100 mL et une pipette jaugée de X mL. Mettre en milieu la pipette correspondant au volume qu'on souhaite prélever de la solution mère.
2. Prélever X mL de solution mère avec la pipette jaugée et introduire le volume dans la fiole.
3. Procéder ainsi avec toutes les solutions mères.
4. Remplir la fiole au tiers avec de la solution Réf. et agiter pour bien homogénéiser.
5. Compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser de nouveau la solution.
6. Indiquer sur la fiole P6, Sol Int 1 et la concentration des 2 éléments en mg/L.

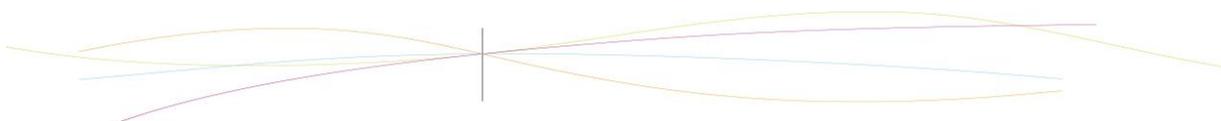
**2<sup>ème</sup> Solution Intermédiaire :**

Concentration en Plomb	Concentration en Cadmium
1 ppm	1 ppm

**Verrerie utilisée**

- Une pipette jaugée de 2ml
- Une fiole jaugée de 100 ml
- Une pro pipette
- La solution intermédiaire n°1
- La solution Réf.
- Une blouse, des lunettes et des gants

1. Rincer avec la solution Réf. une fiole jaugée de 100 mL et une pipette jaugée de 2mL. Rincer et mettre en milieu la pipette avec la solution intermédiaire n°1.
2. Prélever 2 mL de la solution intermédiaire n°1 avec la pipette jaugée et introduire le volume dans la fiole.
3. Remplir la fiole au tiers avec de la solution Réf. et agiter pour bien homogénéiser.
4. Compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser de nouveau la solution.
5. Indiquer sur la fiole P6, Sol Int 2 et la concentration des 3 éléments en mg/L.



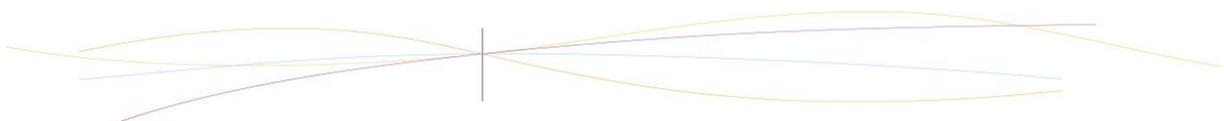
**3<sup>ème</sup> Solution Intermédiaire (ou étalon 5) :**

Concentration en Plomb	Concentration en Cadmium	Concentration en Zinc
20 ppb	20 ppb	10 ppm
Volume à prélever de la Sol Int 2	Volume à prélever de la Sol Int 2	Volume à prélever de la Sol de garde
2 ml	2 ml	1 ml

**Verrerie utilisée :**

- Une pipette jaugée de 2ml
- Un pipetman
- Une fiole jaugée de 100 ml
- Une pro pipette
- La solution intermédiaire n°2
- La solution Réf.
- Une blouse, des lunettes et des gants

1. Rincer avec la solution Réf. une fiole jaugée de 100 mL et une pipette jaugée de 2mL. Mettre en milieu la pipette avec la solution intermédiaire n°2.
2. Prélever 2 mL de la solution intermédiaire n°2 avec la pipette jaugée et introduire le volume dans la fiole.
- 2 bis. Introduire avec un pipetman 1 ml de la solution de garde de Zinc.
3. Remplir la fiole au tiers avec la solution Réf. et agiter pour bien homogénéiser.
4. Compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser de nouveau la solution.
5. Indiquer sur la fiole P6, Etalon 5 et la concentration des 3 éléments en mg/



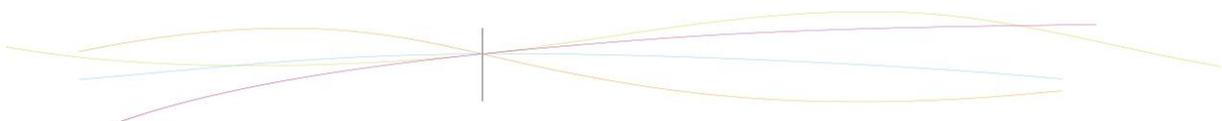
✓ **P4 : PREPARATION DES SOLUTIONS ETALONS N°1, 2, 3,4**

	<i>Concentration en Plomb</i>	<i>Concentration en Cadmium</i>	<i>Concentration en Zinc</i>	<i>Volume à prélever de la Sol Intermédiaire n°3</i>
<i>Etalon n°1</i>	1 ppb	1 ppb	0.5 ppm	2.5 ml
<i>Etalon n°2</i>	2 ppb	2 ppb	1 ppm	5 ml
<i>Etalon n°3</i>	5 ppb	5 ppb	2.5 ppm	12.5 ml
<i>Etalon n°4</i>	10 ppb	10 ppb	5 ppm	25 ml
<i>Etalon n°5</i>	20 ppb	20 ppb	10 ppm	50 ml

**Verrerie utilisée**

- 4 fioles jaugées de 50 ml
- Une burette de 25 ml graduée tous les 0.05 mL
- Une pro pipette
- La solution Réf.
- Une blouse, des lunettes et des gants

1. Rincer avec la solution Réf. une fiole jaugée de 50 mL. Répéter l'opération quatre fois. Indiquer sur chaque fiole P6, et la concentration des 3 éléments en ppb.
2. Mettre en milieu la burette, vérifier l'absence de bulle au niveau du robinet, puis compléter jusqu'au zéro.
3. Délivrer le volume requis de l'étalon 5 dans chaque fiole
4. Remplir les fioles au tiers avec la solution Réf. et agiter pour bien homogénéiser.
5. Compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser de nouveau la solution.



## 6.2. Protocole de préparation des étalons supplémentaires de plomb

### ✓ Préparation de la solution de référence (Réf)

On utilise une solution acide pour diluer les solutions successives afin de stabiliser les ions présents en milieu. On utilise pour cela de l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  70% et de l'acide chlorhydrique  $\text{HCl}$  37%, dénommés « prima-plus », et de qualité analytique pour les traces de métaux.

### Verrerie utilisée

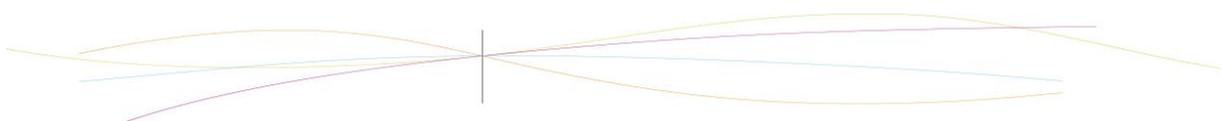
- Flacon de 1L
  - Eprouvette graduée de 100mL
1. Rincer le flacon à l'eau MilliQ
  2. Rincer l'éprouvette à l'eau MilliQ et la mettre en milieu avec l'acide nitrique
  3. Mesurer et introduire 40mL d'acide nitrique dans le flacon
  4. Rincer l'éprouvette à l'eau MilliQ et la mettre en milieu avec l'acide chlorhydrique
  5. Introduire 120mL d'acide chlorhydrique dans le flacon (en 2 fois)
  6. Etiqueter le flacon avec : P6 et les espèces présentes en solution

### ✓ P1 : PREPARATION DE LA SOLUTION DE GARDE

### Verrerie utilisée

- 1 fiole jaugée de 100 mL avec leur bouchon
- 1 bécher
- Une balance d'analyse à 0,1 mg près
- Un entonnoir
- De la solution Réf
- Du nitrate de plomb ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) « pour analyse » (mieux) ou « pur »
- Une blouse, des lunettes et des gants

**Attention** : Tous les contenants ( fioles béchers, pipettes doivent être préalablement rincées.) (cf L-PRECISION)



**Informations sur les sels prélevés**

Sel à prélever	Masse Molaire (sans eau)	Pureté	Numéro CAS
Nitrate de Plomb	331.20 g/mol	0.995	10099-74-8

Afin d'être suffisamment précis, on choisit de peser une masse à peser supérieure à 50 mg. On souhaite une solution mère de concentration en Pb 1g/L, lorsqu'on pèse, il faut tenir compte de la pureté du sel, de la masse des ions spectateurs.

**Calcul de la masse du sel X à peser :**  $m_0 = (C \cdot V \cdot M_{\text{sel}}) / (M_x) \cdot (P)$

Avec  $m_0$  la masse pesée en mg

C = concentration finale en mg/L

V = volume final souhaité en L

$M_{\text{sel}}$  = masse molaire du sel en g/mol

$M_x$  = masse molaire de l'élément dosé

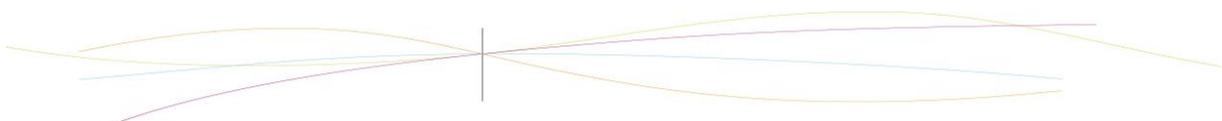
P = pureté du sel étudié ( $\leq 1$ )

**Calcul de la concentration massique réelle de la solution mère Cm(Pb) en ppm :**

Il est souvent difficile de peser exactement la masse désirée. Si la masse pesée réellement est m, voici la formule permettant de calculer la concentration massique réelle de la solution mère Cm(Pb) en ppm.

$$Cm(\text{Pb}) = (m_{\text{sel}} \cdot M(\text{Pb})) / (V \cdot M_{\text{sel}}) \text{ avec } X = \text{l'élément étudié et } V = \text{volume final souhaité}$$

7. Rincer une fiole jaugée de 100 mL la solution Réf.
8. Peser précisément la masse de sel de Pb dans un vase de pesée et l'introduire dans la fiole. Rincer le bêcher en veillant à ce que l'eau de rinçage aille dans la fiole.
9. Ajouter de la solution Réf jusqu'au 1/3 du volume environ et homogénéiser
10. Compléter jusqu'au trait de jauge avec le mélange réf.
11. Boucher la fiole et agiter pour bien homogénéiser la solution.
12. Indiquer sur la fiole P6, « solution mère », ainsi que la formule du sel, la masse pesée, la date de fabrication, la concentration réelle en élément Pb en mg/L



✓ **P2 : PREPARATION DES SOLUTIONS INTERMEDIAIRES**

*Afin de faire plus facilement les solutions étalons qui ont une faible concentration, on va procéder à trois préparations de solutions intermédiaires.*

**1<sup>ère</sup> Solution Intermédiaire :**

Concentration de Plomb	Volume à prélever
50 ppm	5 ml

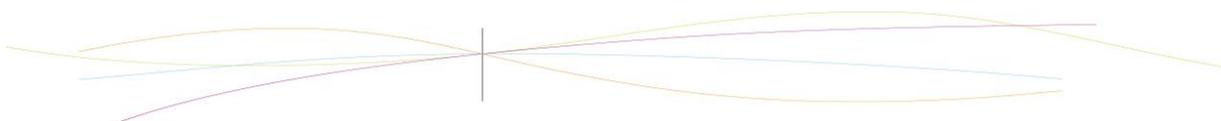
**Verrerie utilisée**

- Une pipette jaugée de 5ml
- Une fiole jaugée de 100 ml
- Une pro pipette
- La solution de garde de plomb
- La solution Réf.
- Une blouse, des lunettes et des gants

1. Rincer avec la solution Réf. une fiole jaugée de 100 mL et une pipette jaugée de 5mL. Mettre en milieu la pipette correspondant au volume qu'on souhaite prélever de la solution mère.
2. Prélever 5 mL de solution mère avec la pipette jaugée et introduire le volume dans la fiole.
3. Remplir la fiole au tiers avec de la solution Réf. et agiter pour bien homogénéiser.
4. Compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser de nouveau la solution.
5. Indiquer sur la fiole P6, Sol Int 1 et la concentration du Pb en mg/L.

**2<sup>ème</sup> Solution Intermédiaire :**

Concentration en Plomb	Volume à prélever
1 ppm	2 ml



**Verrerie utilisée**

- Une pipette jaugée de 2ml
- Une fiole jaugée de 100 ml
- Une pro pipette
- La solution intermédiaire n°1
- La solution Réf.
- Une blouse, des lunettes et des gants

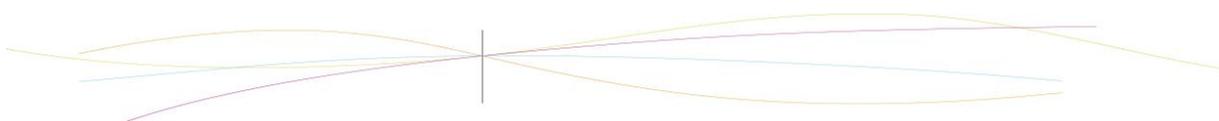
1. Rincer avec la solution Réf. une fiole jaugée de 100 mL et une pipette jaugée de 2mL. Rincer et mettre en milieu la pipette avec la solution intermédiaire n°1.
2. Prélever 2 mL de la solution intermédiaire n°1 avec la pipette jaugée et introduire le volume dans la fiole.
3. Remplir la fiole au tiers avec de la solution Réf. et agiter pour bien homogénéiser.
4. Compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser de nouveau la solution.
5. Indiquer sur la fiole P6, Sol Int 2 et la concentration du Pb en mg/L.

✓ **P3 : PREPARATION DES ETALONS**

<b>Etalon n°5</b>	<b>Etalon n°6</b>	<b>Etalon n°7</b>	<b>Etalon n°8</b>
[Pb]= 20 ppb	[Pb]= 50 ppb	[Pb]= 100 ppb	[Pb]= 200 ppb
<b>Volume à prélever</b>	<b>Volume à prélever</b>	<b>Volume à prélever</b>	<b>Volume à prélever</b>
2ml	5ml	10ml	20ml

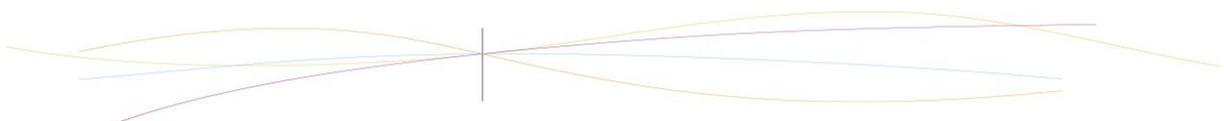
**Verrerie utilisée**

- Une pipette jaugée de 2ml, une de 5ml, une de 10ml et une de 20ml
- Quatre fioles jaugées de 100 ml
- Une pro pipette
- La solution intermédiaire n°2
- La solution Réf.
- Une blouse, des lunettes et des gants



1. Rincer avec la solution Réf. une fiole jaugée de 100 mL et une pipette jaugée de X mL. Rincer et mettre en milieu la pipette avec la solution intermédiaire n°2.
2. Prélever X mL de la solution intermédiaire n°2 avec la pipette jaugée et introduire le volume dans la fiole.
3. Remplir la fiole au tiers avec de la solution Réf. et agiter pour bien homogénéiser.
4. Compléter jusqu'au trait de jauge et homogénéiser de nouveau la solution.
5. Indiquer sur la fiole P6, Etalon n° (numéro) et la concentration du Pb en mg/L.

Répéter cette opération pour les quatre étalons.



### 6.3. Protocole de préparation des échantillons

✓ Traitement :

#### Verrerie utilisée

- Un micro-onde
- Une balance précise au 10<sup>ème</sup> de mg
- Des fioles jaugées de 50 mL
- Des béchers
- Une pipette jaugée 10 mL
- Une pro pipette
- Une blouse, des lunettes, des gants et un masque
- Une sorbonne
- De l'eau milliQ
- De l'acide nitrique concentré (65 %) et de l'acide chlorhydrique concentré (37%) pour analyse de trace de métaux
- Une centrifugeuse

1. Peser exactement 500 mg de sol et le mettre dans un récipient en téflon pour micro-onde.  
Noter sur un papier la nature de l'échantillon, la masse et le n° de position sur le carousel.  
Répéter cette opération autant de fois qu'il y a de sols différents à analyser.  
Faire trois fois le même test pour un même sol pour vérifier que l'on obtient bien à chaque fois les mêmes résultats.  
Pour cette étape, il est important de travailler avec un masque si le sol est contaminé.
2. Ajouter 2mL d'eau milliQ, puis 2mL d'acide nitrique et enfin 6 mL d'acide chlorhydrique dans chaque récipient. Réaliser cette opération sous une Sorbonne.
3. Préparer un blanc méthode avec seulement 2 mL d'eau désionisée, 2mL d'acide nitrique et 6 mL d'acide chlorhydrique.
4. Préparer les récipients à mettre au micro-onde en les fermant à l'aide d'une clé dynamométrique position F jusqu'à entendre un clic (photos).
5. Mettre les récipients dans le micro-onde et le tuyau de sortie des vapeurs à l'extérieur (par la fenêtre) pour ne pas contaminer la salle avec les vapeurs toxiques. La sonde de température est introduite dans le récipient 1 (photo) et le couvercle des portes échantillons est placé. Fermer alors la porte du four.
6. Vérifier le programme P6-MPR.... (Création le 11/03/2014) puis le mettre en route et attendre, lorsque la minéralisation est finie (compter environ temps de programme + 40 min de refroidissement), que le micro-ondes soit à 30°C avant de récupérer les récipients.

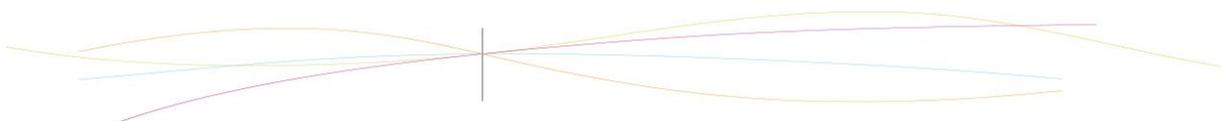
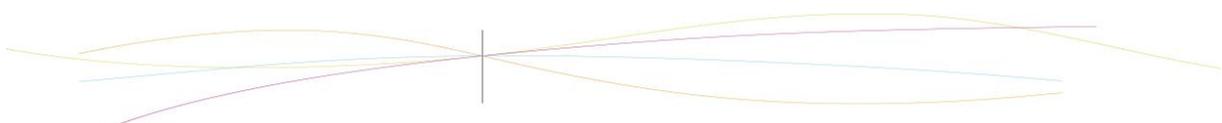


Tableau Informations Programme du Micro-ondes,

N2	t	E (W)	T1 (°C)
1	00 :05 :00	750	150
2	00 :05 :00	750	150

7. Rincer et préparer les fioles jaugées de 50 mL avec environ 15 mL d'eau milliQ (+ indiquer P6, nom du sol, date, masse pesée, n° de répétition).
8. Ouvrir les récipients avec la clef dynamométrique sous sorbonne pour ne pas respirer les vapeurs.
9. Verser, sous sorbonne ventilée, le contenu des récipients dans les fioles jaugées et compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau milliQ.  
*NB : Ne pas mettre de bouchon mais un film car il est possible que les solutions contiennent du gaz et donc que les bouchons sautent.*
10. Eteindre le micro-ondes après avoir replacé le porte échantillon sur le carrousel
11. Nettoyer tous les récipients en téflon à l'eau chaude dans une bassine puis les rincer à l'eau milliQ et les faire sécher.
12. Mélanger et filtrer si nécessaire avant les analyses. Si une filtration est nécessaire, filtrer au labo ou centrifuger l'échantillon 7 minutes à 9000 rpm puis laisser décanter et récupérer le surnageant dans un flacon lavé et mis en milieu. Reporter les indications de la fiole.

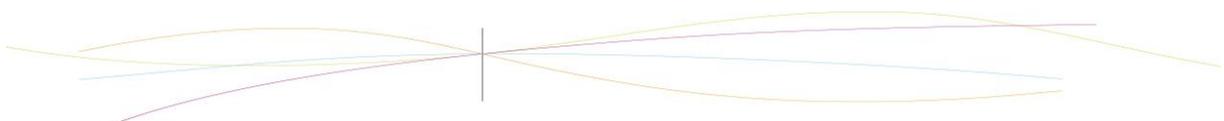


#### 6.4. Démarche à suivre lors de l'utilisation des machines

✓ **Démarche à suivre lors de l'utilisation des machines (AA ou ICP)**

Quelques précisions afin de ne pas commettre d'impair :

1. Penser à bien vérifier que la solution contenant le sol à étudier a bien été filtrée selon le dernier point du Protocole de préparation des échantillons (P-ICPAA01)
2. Si ce n'est pas le cas suivre la démarche suivante :  
Si une filtration est nécessaire, filtrer au labo ou centrifuger l'échantillon 7 minutes à 9000 rpm puis laisser décanter et récupérer le surnageant dans un flacon lavé et mis en milieu. Reporter les indications de la fiole.
3. Consulter les fiches d'utilisation des instruments (I-AA16022014 et I-ICP14022014)
4. Consulter les manuels d'utilisation des instruments (les classeurs, en salle)



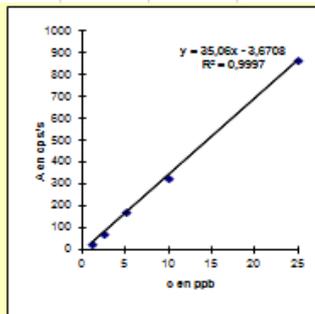
### 6.5. Fiche Excel Cadmium 214,4

DATE DES ANALYSES : 20/03/2014  
 Manipulateurs : Sarah El Mesaoudi & Xuan Liu  
 Rédacteur fiche excel : El Messaoudi, Samson, Pinchard, Zielinski, Napoli  
 Commentaires éventuel: Exploitation à finir!

#### 1: Courbe d'étalonnage de Cd

[Cd] Signal (Rq: Signal = A en GF-AAS et Signal = nb coups/s en ICP)

[Cd] ppb	Signal cps/s
1	34,95
2,5	81,92
5	176,6
10	337,7
25	875,6



#### 2: Evaluation de LD et LQ de l'instrument

Répétition n°	Signal (pic ne)	C calculée ppb
1	12,66	0,46579218
2	12,66	0,46579218
3	2,33	0,17115714
4	2,33	0,17115714
5	4,26	0,22620512
6	4,26	0,22620512

Calcul de s<sub>x</sub> dans solution dans sols  
 LD= 3 s<sub>x</sub> 0,42034563 0,04203456 mg/kg  
 LQ= 10 s<sub>x</sub> 1,4011521 0,14011521

Plage de sortie de la régression :

a1	35,060325	-3,670825	a0		nombre de mesures :	5
sa1	0,3440087	4,233544	sa0		t critique :	3,282
r2	0,9997113	6,8953676	s		a1 =	3,5060E+01
	10387,068	3	n-2 deg lib		sa1 =	3,4401E-01
	465630,95	134,48384			int. conf. a1 =	1,1290E+00
					a0 =	-3,6708E+00
					sa0 =	4,2335E+00
					int. conf. a0 =	1,3894E+01

Formule utilisée : =droitreg(plage des y; plage des x; VRAI; VRAI)  
 Puis CONT+shift+ENTREE  
 Attention, laissez un espace avant VRAI, sélectionner les 10 cellules avant de rentrer la formule  
 Il faut vérifier que 0 appartient à l'intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine pour que la relation soit bien linéaire.

#### 3 : Calcul de l'intervalle de confiance sur la concentration d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)

Paramètres statistiques nécessaires pour calculer l'intervalle de confiance sur les inconnus

Moyenne des concentrations des solutions d'étalonnage :	8,7
Estimation d'écart type sur les concentrations des solutions d'étalonnage :	9,7313925

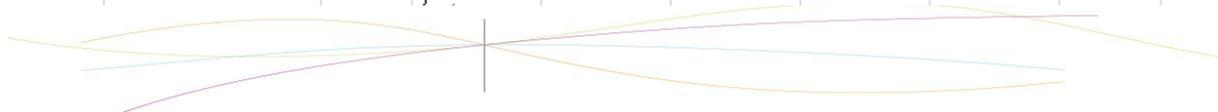
#### Calcul de l'intervalle de confiance c sur la concentration en Cd d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)

Nom de l'échantillon	B45-1	B45-2	B45-3	M4C5-1	M4C5-2	M4C5-3
Date de la mesure	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014
Masse pesée (mg)	498,8	510,8	496,3	516,1	499,2	501,9
V fiole préparée (mL)	50	50	50	50	50	50
Facteur de dilution échantillon	1	1	1	5	5	5
Qualité du spectre	Epaulement		Epaulement	Pic	Pic	Pic
Pic Net	193	185	184	257	266	262
Répét 1 (ppb)	5,612	5,373	5,35	7,425	7,681	7,573
Répét 2 (ppb)	5,637	5,452	5,36	7,366	7,658	7,693
Répét 3 (ppb)	5,609	5,463	5,228	7,537	7,662	7,565
Moyenne	5,619	5,429	5,313	7,443	7,667	7,611
c + ou - (ppb)*	0,4683462	0,469680444	0,470532287	0,459502766	0,458923573	0,459057814
c max (ppb)	6,0873462	5,896680444	5,783532287	7,902502766	8,125923573	8,070057814
c min (ppb)	5,1506538	4,959319556	4,842467713	6,983497234	7,208076427	7,151942186
Teneur moy dans le sol (mg/kg)	0,5632518	0,5314213	0,535260931	3,605405929	3,839643429	3,791093843
teneur + ou - (mg/kg)	0,0469473	0,045974985	0,047404018	0,222584173	0,229829514	0,228659999
Teneur max (mg/kg)	0,6101991	0,577396285	0,582664949	3,827990102	4,069472943	4,019753842
Teneur min (mg/kg)	0,5163045	0,485446315	0,487856912	3,382821756	3,609813916	3,562433845
Exploitation*** mg/kg	0,56±0,05	0,53±0,05	0,53±0,05	3,6±0,2	3,8±0,2	3,8±0,2

\* formule utilisée :

$$\frac{t(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2) s}{|a_1|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{calculé}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

\*\* s est l'estimation d'écart type

$$\sqrt{\sum (x_i - \bar{x})^2}$$


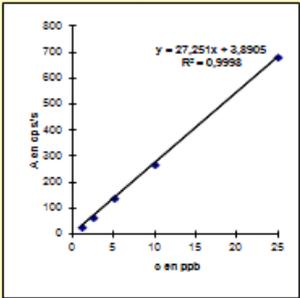
### 6.6. Fiche Excel Cadmium 226,5

DATE DES ANALYSES		20/03/2014	
Manipulateurs :		Sarah El Messaoudi & Xuan Liu	
dacteur fiche excel :		El Messaoudi, Samson, Pinchard, Zielinski, Napoli	
Commentaires éventuel :		Exploitation à finir!	

1: Courbe d'étalonnage de Cd				2: Evaluation de LD et LQ de l'instrument		
[Cd] ppb	Signal cps	(Rq : Signal = A en GF-AAS et Signal = nb coups/s en ICP)		Répétition n°	Signal	C calculée ppb
1	33,99			1	15,02	0,4084054
2,5	69,49			2	15,02	0,4084054
5	144			3	8,32	0,18456214
10	270,5			4	8,32	0,18456214
25	686,9			5	13,41	0,34932546
				6	13,41	0,34932546



Calcul de s <sub>x</sub>		0,10375818
dans solution		
LD= 3 s <sub>x</sub>	0,31127453	0,03112745
LQ= 10 s <sub>x</sub>	1,03758176	0,10375818

Plage de sortie de la régression :			
a1	27,251212	3,890458	a0
sa1	0,2431502	2,9923285	sa0
r2	0,9997612	4,7323801	s
	12560,947	3	n-2 deg lib
	281307,69	67,186264	

nombre de mesures :	5
t critique :	3,182
a1 =	2,7251E+01
a0 =	3,8905E+00
sa1 =	2,4315E-01
sa0 =	2,9923E+00
int. conf. a1 =	7,7370E-01
int.conf.a0 =	9,5216E+00

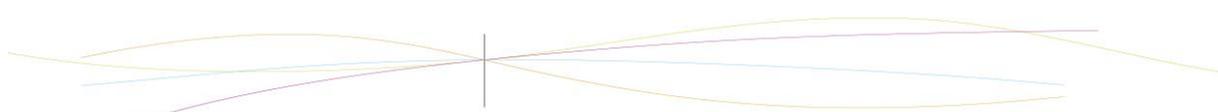
Formule utilisée : =droitereg(plage des y; plage des x; VRAI; VRAI)  
 Puis CONT+shift+ENTREE  
 Attention, laisser un espace avant VRAI, sélectionner les 10 cellules avant de rentrer la formule  
 Il faut vérifier que 0 appartient à l'intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine pour que la relation soit bien linéaire.

3 : Calcul de l'intervalle de confiance sur la concentration d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)						
<b>Paramètres statistiques nécessaires pour calculer l'intervalle de confiance sur les inconnus</b>						
Moyenne des concentrations des solutions d'étalonnage:	8,7					8,7
Estimation d'écart type sur les concentrations des solutions d'étalonnage :	9,7313925					9,73139
<b>Calcul de l'intervalle de confiance c sur la concentration en Cd d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)</b>						
Nom de l'échantillon	B45-1	B45-2	B45-3	M4C5-1	M4C5-2	M4C5-3
Date de la mesure	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	#####	#####
Masse pesée (mg)	498,8	510,8	496,3	516,1	499,2	501,9
V fiole préparée (mL)	50	50	50	50	50	50
Facteur de dilution échantillon	1	1	1	5	5	5
Qualité du spectre	Pic	Pic	Pic	Faible Pic	Faible Pic	Faible Pic
Pic Net	550	556	542	271	277	274
Répét 1 (ppb)	20,05	20,27	19,75	9,815	10,04	9,942
Répét 2 (ppb)	20,21	20,43	19,99	9,775	10,28	9,966
Répét 3 (ppb)	20,49	20,41	20,36	10,04	10,19	10,05
Moyenne	20,25	20,37	20,033333	9,876667	10,17	9,988
c + ou - (ppb)*	0,5199833	0,522138583	0,516126	0,404927	0,405699	0,405195
c max (ppb)	20,769983	20,89213858	20,5494593	10,28159	10,5757	10,39119
c min (ppb)	19,730017	19,84786142	19,5172073	9,47174	9,764301	9,580805
Teneur moy dans le sol (mg/kg)	2,0298717	1,993931088	2,01826852	4,78428	5,093149	4,974098
teneur + ou - (mg/kg)	0,0521234	0,051109885	0,05199738	0,196147	0,203174	0,20183
Teneur max (mg/kg)	2,0819951	2,045040973	2,0702659	4,980427	5,296323	5,175929
Teneur min (mg/kg)	1,9777483	1,942821204	1,96627114	4,588132	4,889375	4,772268
Exploitation*** mg/kg	2,03+/-0,05	1,99+/-0,05	2,02+/-0,05	4,8+/-0,2	5,1+/-0,2	5,0+/-0,2

\* formule utilisée : 
$$\frac{t(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2) s}{|a_1|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{calculé}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

\*\* s est l'estimation d'écart type 
$$s_x = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$



### 6.7. Fiche Excel du Cadmium 228,8

DATE DES ANALYSES : #####  
 Manipulateurs : Sarah El Messaoudi & Xuan Liu  
 Rédacteur fiche excel : El Messaoudi, Samson, Pinchard, Zielinski, Napoli  
 Commentaires éventuels : Exploitation à finir!

#### 1: Courbe d'étalonnage de Cd

[Cd] ppb	Signal cps/s
1	15,74
2,5	28,44
5	58,33
10	108,6
25	272,4

(Rq: Signal = A en GF-AAS et Signal = nb coups/s en ICP)

Plage de sortie de la régression :

a1	10,73905	3,272245	a0		
sa1	0,104232	1,28273	sa0		
r2	0,999717	2,028643	s		
	10615,26	3	a-2 deq lib		
	43685,36	12,34618			

nombre de mesures : 5  
t critique : 3,182

a1	1,0739E+01	a0	3,2722E+00
sa1	1,0423E-01	sa0	1,2827E+00
int. conf. a1	3,3167E-01	int.conf.a0	4,0816E+00

#### 2: Evaluation de LD et LQ de l'instrument

Répétition n°	Signal	C calculée ppb
1	5,31	0,2456227
2	5,31	0,2456227
3	5,67	0,2232743
4	5,67	0,2232743
5	5,12	0,1720534
6	5,12	0,1720534

Calcul de s<sub>v</sub> dans solution: 0,0337322  
 dans sols: 0,0101197 mg/kg

LD= 3 s<sub>v</sub> 0,1011967  
 LR= 10 s<sub>v</sub> 0,3373223

Formule utilisée : =droitereq(plage des y; plage des x; VRAI; VRAI)  
 Puis COM+shift+ENTREE  
 Attention, laisser un espace avant VRAI, sélectionner les 10 cellules avant de rentrer la formule  
 Il faut vérifier que 0 appartient à l'intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine pour que la relation soit bien linéaire.

#### 3: Calcul de l'intervalle de confiance sur la concentration d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)

Paramètres statistiques nécessaires pour calculer l'intervalle de confiance sur les inconnus

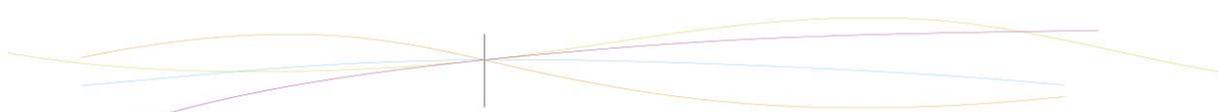
Moyenne des concentrations des solutions d'étalonnage:	8,7	8,7
Estimation d'écart type sur les concentrations des solutions d'étalonnage:	3,7313925	3,7314

#### Calcul de l'intervalle de confiance c sur la concentration en Cd d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)

Nom de l'échantillon	B45-1	B45-2	B45-3	M4C5-1	M4C5-2	M4C5-3
Date de la mesure	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	#####	#####	#####
Masse pesée (mg)	498,8	510,8	496,3	516,1	499,2	501,9
V fiole préparée (mL)	50	50	50	50	50	50
Facteur de dilution échantillon	1	1	1	5	5	5
Qualité du spectre	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic
Pic Net	40	37	35	80	84	84
Répét 1 (ppb)	3,514	3,254	3,011	7,206	7,569	7,557
Répét 2 (ppb)	3,689	2,939	3,234	7,367	7,659	7,522
Répét 3 (ppb)	3,492	3,106	3,324	7,328	7,405	7,287
Moyenne	3,565	3,119666667	3,1896667	7,30033	7,54433	7,45533
c + ou - (ppb)*	0,466743	0,471593976	0,4709092	0,4411	0,44042	0,44065
c max (ppb)	4,031743	3,591260642	3,6604743	7,74143	7,98476	7,89599
c min (ppb)	3,098257	2,648072691	2,7188584	6,85924	7,10391	7,01468
Teneur moy dans le sol (mg/kg)	3,573577	3,053706604	3,2134462	3,5363	3,77821	3,71356
teneur + ou - (mg/kg)	0,046787	0,046162232	0,0474318	0,21367	0,22056	0,21949
Teneur max (mg/kg)	3,620363	3,099868836	3,260878	3,74997	3,99878	3,93305
Teneur min (mg/kg)	3,52679	3,007544312	3,1660144	3,32263	3,55765	3,49406
Exploitation*** mg/kg	3,57+-0,05	3,05+-0,05	3,21+-0,05	3,5+-0,2	3,8+-0,2	3,7+-0,2

\* Formule utilisée : 
$$\frac{t(1-\frac{\alpha}{2}, n-2) s}{|a_1|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{inconnu}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

\*\* s est l'estimation d'écart type 
$$s_v = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$



### 6.8. Fiche Excel du Plomb 182,2

DATE DES ANALYSES : 20/03/2014  
 Manipulateurs : Sarah El Messaoudi & Xuan Liu  
 Rédacteur fiche excel : El Messaoudi, Samson, Pinchard, Zielinski, Napoli  
 Commentaires éventuel: Exploitation à finir!

**1: Courbe d'étalonnage de Pb**

[Pb] ppb	Signal cps/s
0,25	0,5366
0,5	1,757
1	0,4891
2,5	1,913
5	2,092
10	5,081
25	11,36
50	23,92

(Rq: Signal = A en GF-AAS et Signal = nb coups/s en ICP)

**2: Evaluation de LD et LQ de l'instrument**

Répétition n°	Signal	C calculée ppb
1	1,77	2,85651616
2	1,77	2,85651616
3	4,65	9,08973716
4	4,65	9,08973716
5	-0,51	-2,07811893
6	-0,51	-2,07811893

Calcul de s<sub>x</sub> dans solution dans sols mg/kg

LD= 3 s<sub>x</sub> 15,0169776 1,50169776

LQ= 10 s<sub>x</sub> 50,0565919 5,00565919

Plage de sortie de la régression :

nombre de mesures : 8  
t critique : 2,447

a1 0,4620403 0,4501748 a0 4,6200E-01 4,5020E-01  
 sa1 0,0137202 0,2768609 sa0 1,3720E-02 2,7686E-01  
 r2 0,9947372 0,6357617 s n-2 deg lib int. conf. a1 = 3,3573E-02 int.conf. a0 = 6,7748E-01  
 1134,0689 6 458,38265 2,4251577

Formule utilisée : =droitereg(plage des y; plage des x; VRAI; VRAI)  
 Puis CONT+shift+ENTREE  
 Attention, laisser un espace avant VRAI, sélectionner les 10 cellules avant de rentrer la formule  
 Il faut vérifier que 0 appartient à l'intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine pour que la relation soit bien linéaire.

**3 : Calcul de l'intervalle de confiance sur la concentration d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)**

Paramètres statistiques nécessaires pour calculer l'intervalle de confiance sur les inconnus

Moyenne des concentrations des solutions d'étalonnage :	11,78125	8,83742
Estimation d'écart type sur les concentrations des solutions d'étalonnage :	17,5139931	17,514

**Calcul de l'intervalle de confiance c sur la concentration en Pb d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)**

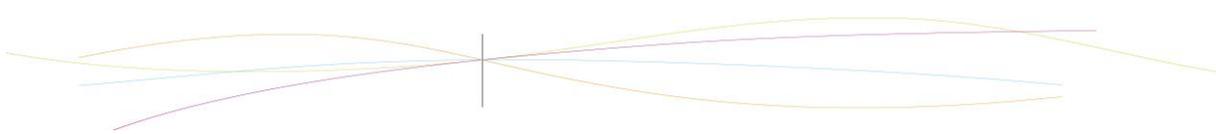
Nom de l'échantillon	B45-1	B45-2	B45-3	M4C5-1	M4C5-2	M4C5-3
Date de la mesure	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014
Masse pesée (mg)	498,8	510,8	496,3	516,1	499,2	501,9
V fiole préparée (mL)	50	50	50	50	50	50
Facteur de dilution échantillon	50	50	50	100	100	100
Qualité du spectre	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic
Pic Net	5	5	0	10	9	10
Répet 1 (ppb)	10,95	11,08	13,36	20,17	18,74	20,1
Répet 2 (ppb)	10,16	9,324	14,3	17,5	16,95	19,72
Répet 3 (ppb)	11,7	9,996	12,74	21,2	18,61	18,87
Moyenne	10,936667	10,13333333	13,4666667	19,62333	18,1	19,56333
c + ou - (ppb)	2,2845958	2,28141897	2,30418287	2,410468	2,376784	2,409054
c max (ppb)	13,221262	12,41477523	15,7708495	22,0338	20,47678	21,97239
c min (ppb)	8,6520709	7,851891437	11,1624838	17,21287	15,72322	17,15428
Teneur moy dans le sol (mg/kg)	54,814889	49,5954059	67,8353147	190,1117	181,2901	194,8927
teneur + ou - (mg/kg)	11,45046	11,16602338	11,6068047	23,35272	23,80593	23,99934
Teneur max (mg/kg)	66,265349	60,76142928	79,4421194	213,4645	205,096	218,8921
Teneur min (mg/kg)	43,364429	38,42938252	56,22851	166,759	157,4841	170,8934
Exploitation** mg/kg	55+/-12	50+/-11	68+/-12	190+/-23	181+/-24	195+/-24

\* formule utilisée :

$$\frac{t(1 - \frac{\alpha}{2}, n-2) s}{|a_1|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{calculé} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

\*\* s est l'estimation d'écart type

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$



### 6.9. Fiche Excel du Plomb 220,3

DATE DES ANALYSES	20/03/2014	
Manipulateurs :	Sarah El Messaoudi & Xuan Liu	
Rédacteur fiche excel :	El Messaoudi, Samson, Pinchard, Zielinski, Napoli	
Commentaires éventuel :	Exploitation à finir!	

1: Courbe d'étalonnage de Pb		2: Evaluation de LD et LQ de l'instrument																						
[Pb] ppb	Signal cps/s	(Rq: Signal = A en GF-AAS et Signal = nb coups/s en ICP)																						
0,25	11,95		<table border="1"> <tr> <th>Répétition n°</th> <th>Signal</th> <th>C calculée ppb</th> </tr> <tr> <td>1</td> <td>11,94</td> <td>1,36068965</td> </tr> <tr> <td>2</td> <td>11,94</td> <td>1,36068965</td> </tr> <tr> <td>3</td> <td>24,92</td> <td>7,69118159</td> </tr> <tr> <td>4</td> <td>24,92</td> <td>7,69118159</td> </tr> <tr> <td>5</td> <td>12,56</td> <td>1,66307062</td> </tr> <tr> <td>6</td> <td>12,56</td> <td>1,66307062</td> </tr> </table>	Répétition n°	Signal	C calculée ppb	1	11,94	1,36068965	2	11,94	1,36068965	3	24,92	7,69118159	4	24,92	7,69118159	5	12,56	1,66307062	6	12,56	1,66307062
Répétition n°	Signal			C calculée ppb																				
1	11,94			1,36068965																				
2	11,94			1,36068965																				
3	24,92			7,69118159																				
4	24,92			7,69118159																				
5	12,56			1,66307062																				
6	12,56	1,66307062																						
0,5	10,21																							
1	11,06																							
2,5	12,19																							
5	20,02																							
10	29,57																							
25	59,05	Calcul de s <sub>x</sub>	3,19384166																					
50	112,4	dans solution	dans sols																					
		LD= 3 s <sub>x</sub>	9,58152499	0,9581525																				
		LQ= 10 s <sub>x</sub>	31,9384166	3,19384166																				
				mg/kg																				

Plage de sortie de la régression :		nombre de mesures :	9
a1	2,0503936	a0	9,1500507
sa1	0,0309942	sa0	0,6254343
r2	0,9986309	s	1,4361986
	4376,3685	n-2 deg lib	6
	9026,9878	int. conf. a1 =	0,0000E+00
		int.conf.a0 =	1,4147E+00

Formule utilisée : =droitreg(plage des y; plage des x; VRAI; VRAI)  
 Puis CONT+shift+ENTREE  
 Attention, laisser un espace avant VRAI, sélectionner les 10 cellules avant de rentrer la formule  
 Il faut vérifier que 0 appartient à l'intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine pour que la relation soit bien linéaire.

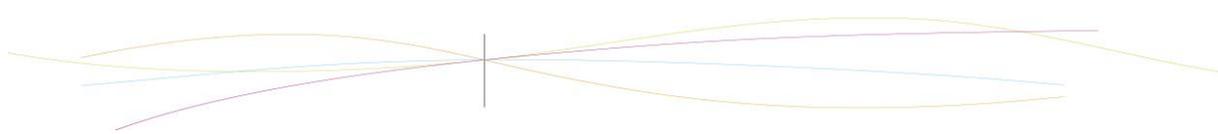
3 : Calcul de l'intervalle de confiance sur la concentration d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)						
<b>Paramètres statistiques nécessaires pour calculer l'intervalle de confiance sur les inconnus</b>						
Moyenne des concentrations des solutions d'étalonnage :	11,78125			11,7813		
Estimation d'écart type sur les concentrations des solutions d'étalonnage :	17,5139931			17,514		
<b>Calcul de l'intervalle de confiance c sur la concentration en Pb d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)</b>						
Nom de l'échantillon	B45-1	B45-2	B45-3	M4C5-1	M4C5-2	M4C5-3
Date de la mesure	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014
Masse pesée (mg)	498,8	510,8	496,3	516,1	493,2	501,9
V fiole préparée (mL)	50	50	50	50	50	50
Facteur de dilution échantillon	50	50	50	100	100	100
Qualité du spectre	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic
Pic Net	13	16	16	43	43	41
Répét 1 (ppb)	2,131	3,28	3,255	16,52	16,38	15,31
Répét 2 (ppb)	2,998	4,257	1,787	16,15	14,71	14,3
Répét 3 (ppb)	2,943	3,692	2,573	15,53	15,67	14,96
Moyenne	2,6906667	3,743	2,53833333	16,0667	15,58667	14,85667
e + ou - (ppb)*	1,0955662	1,08717849	1,0968693	1,065135	1,063269	1,060949
e max (ppb)	3,7862329	4,83017849	3,63520263	17,1318	16,64993	15,91752
e min (ppb)	1,5951005	2,655882151	1,44146403	15,00153	14,5234	13,79582
Teneur moy dans le sol (mg/kg)	13,485699	18,31930305	12,7862852	155,6546	156,1165	148,0043
teneur + ou - (mg/kg)	5,4910092	5,320662924	5,52523322	10,31908	10,84972	10,56833
Teneur max (mg/kg)	18,976708	23,63996598	18,3115184	165,9737	166,7662	158,5726
Teneur min (mg/kg)	7,9946898	12,99864013	7,26105195	145,3355	145,4667	137,4359
Exploitation** mg/kg	14+/-6	18+/-5	13+/-6	156+/-10	156+/-11	148+/-11
verif spectre						

\* formule utilisée :

$$\frac{t(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2) \times \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{calculé}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}}{|a_1|}$$

\*\* s est l'estimation d'écart type

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$


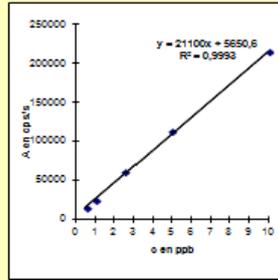
### 6.10. Fiche Excel du Zinc 202,5

DATE DES ANALYSES: 20/03/2014  
 Manipulateurs: Sarah El Messaoudi & Xuan Liu  
 Rédacteur fiche excel: El Messaoudi, Samson, Pinchard, Zielinski, Napoli  
 Commentaires éventuel: Exploitation à finir!

#### 1: Courbe d'étalonnage de Zn

[Zn] ppm Signal cps/s (Rq: Signal = A en GF-AAS et Signal = nb coups/s en ICP)

0,5	15000,08
1	24660
2,5	61600
5	112400
10	215500



#### 2: Evaluation de LD et LQ de l'instrument

Répétition n°	Signal	C calculée ppb
1	328,05	-0,25225144
2	328,05	-0,25225144
3	527,47	-0,24280041
4	527,47	-0,24280041
5	162	-0,26012097
6	162	-0,26012097

Calcul de  $s_x$  dans solution dans sols  
 LD= 3  $s_x$  0,02327023 0,00232702 mg/kg  
 LQ= 10  $s_x$  0,07756744 0,00775674

Plage de sortie de la régression:

a1	21100,36	5650,6462	a0		nombre de mesures:	5
sa1	323,511	1665,3748	sa0		t critique:	3,182
r2	0,9992953	2512,1624	s			
	4254,0407	3	n-2 deg lib		a1 =	2,1100E+04
	2,685E+10	18932880			sa1 =	3,2351E+02
					int. conf. a1 =	1,0294E+03
					a0 =	5,6506E+03
					sa0 =	1,6654E+03
					int. conf. a0 =	5,2992E+03

Formule utilisée: =droitreg(plage des y; plage des x; VRAI; VRAI)  
 Puis CONT+shift+ENTREE  
 Attention, laisser un espace avant VRAI, sélectionner les 10 cellules avant de rentrer la formule  
 Il faut vérifier que 0 appartient à l'intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine pour que la relation soit bien linéaire.

#### 3: Calcul de l'intervalle de confiance sur la concentration d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)

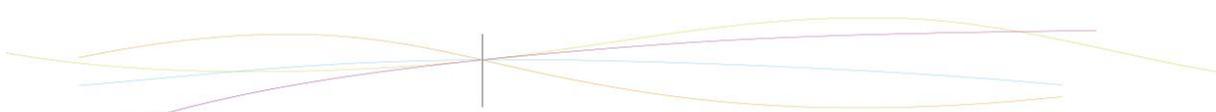
Paramètres statistiques nécessaires pour calculer l'intervalle de confiance sur les inconnus		
Moyenne des concentrations des solutions d'étalonnage:	3,8	3,8
Estimation d'écart type sur les concentrations des solutions d'étalonnage:	3,88265373	3,88265

#### Calcul de l'intervalle de confiance c sur la concentration en Zn d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)

Nom de l'échantillon	B45-1	B45-2	B45-3	M4C5-1	M4C5-2	M4C5-3
Date de la mesure	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	#####	#####	#####
Masse pesée (mg)	498,8	510,8	496,3	516,1	499,2	501,9
V fiole préparée (mL)	50	50	50	50	50	50
Facteur de dilution échantillon	1	1	1	1	1	1
Qualité du spectre	Pic	Pic	Pic	Pic	Pic	Pic
Pic Net	12154	12689	11936	127301	131028	128434
Répét 1 (ppm)	0,3065	0,3318	0,2961	5,765	5,942	5,819
Répét 2 (ppb)	0,3083	0,3337	0,2971	5,806	5,945	5,849
Répét 3 (ppb)	0,3088	0,3347	0,2979	5,813	5,93	5,856
Moyenne (ppm)	0,3078667	0,3334	0,29703333	5,794667	5,939	5,841333
c + ou - (ppb)*	0,3249156	0,324264211	0,32519309	0,293282	0,295693	0,294045
c max (ppb)	0,6327823	0,657664211	0,62222642	6,087949	6,234693	6,135379
c min (ppb)	-0,017049	0,009135789	-0,02815975	5,501385	5,643307	5,547288
Teneur moy dans le sol (mg/kg)	30,860732	32,63508222	29,3247767	561,3899	594,8518	581,922
teneur + ou - (mg/kg)	32,569732	31,74081937	32,7617455	28,4133	29,6167	29,29322
Teneur max (mg/kg)	63,430464	64,3759016	62,6865222	589,8032	624,4685	611,2153
Teneur min (mg/kg)	-1,709	0,894262849	-2,83696883	532,9766	565,2351	552,6288
Exploitation*** mg/kg	31+/-32	33+/-32	30+/-33	561+/-28	595+/-30	582+/-29

\* formule utilisée: 
$$\frac{t(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2) s}{|a_1|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{calculé}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

\*\* s est l'estimation d'écart type 
$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$



### 6.11. Fiche Excel du Zinc 334,5

DATE DES ANALYSES : 20/03/2014  
 Manipulateurs : Sarah El Messaoudi & Yuan Liu  
 Rédacteur fiche excel : El Messaoudi, Samson, Pinchard, Zielinski, Napoli  
 Commentaires éventuel: Exploitation à finir!

#### 1: Courbe d'étalonnage de Zn

[Zn] ppm	Signal cps/s
0,5	684,7
1	1104
2,5	2872
5	5293
10	10430

Plage de sortie de la régression :

a1	1027,0861	173,81294	a0		
sa1	12,19397	62,772301	sa0		
r2	0,9995773	94,689924	s	1,0271E+03	1,7381E+02
	7094,5271	3	n-2 deg lib	1,2194E+01	6,2772E+01
	63610819	26898,545	int. conf. a1	3,8801E+01	int.conf.a0 = 1,9974E+02

Formule utilisée : =droitereg(plage des y; plage des x; VRAI; VRAI)  
 Puis CONT+shift+ENTREE  
 Attention, laisser un espace avant VRAI, sélectionner les 10 cellules avant de rentrer la formule  
 Il faut vérifier que 0 appartient à l'intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine pour que la relation soit bien linéaire.

#### 2: Evaluation de LD et LQ de l'instrument

Répétition n°	Signal	C calculée ppb
1	4,76	-0,16459471
2	4,76	-0,16459471
3	-6,02	-0,17509042
4	-6,02	-0,17509042
5	-9,09	-0,17807946
6	-9,09	-0,17807946

Calcul de s<sub>x</sub> : 0,00633438  
 dans solution dans sols

LD= 3 s<sub>x</sub> : 0,01900314    0,00190031 mg/kg  
 LQ= 10 s<sub>x</sub> : 0,06334381    0,00633438

#### 3 : Calcul de l'intervalle de confiance sur la concentration d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)

Paramètres statistiques nécessaires pour calculer l'intervalle de confiance sur les inconnus

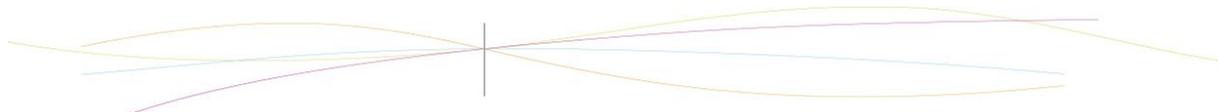
Moyenne des concentrations des solutions d'étalonnage : 3,8  
 Estimation d'écart type sur les concentrations des solutions d'étalonnage : 3,88265373

#### Calcul de l'intervalle de confiance c sur la concentration en Zn d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)

Nom de l'échantillon	B45-1	B45-2	B45-3	M4C5-1	M4C5-2	M4C5-3
Date de la mesure	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014
Masse pesée (mg)	498,8	510,8	496,3	516,1	499,2	501,9
V fiole préparée (mL)	50	50	50	50	50	50
Facteur de dilution échantillon	1	1	1	1	1	1
Qualité du spectre	Epaulement	Epaulement	Epaulement	Pic avec petit epaulement	Pic avec petit epaulement	Pic avec petit epaulement
Pic Net	208	254	186	622	6340	6267
Répet 1 (ppb)	0,0339	0,0787	0,0125	5,887	6,002	5,931
Répet 2 (ppb)	0,0271	0,1076	0,0434	5,828	6,058	5,963
Répet 3 (ppb)	0,0537	0,0983	0,052	5,864	6,113	6,067
Moyenne	0,0382333	0,094866667	0,03596667	5,859666667	6,057666667	5,987
c + ou - (ppb)*	0,2570869	0,255910483	0,25713428	0,227930491	0,230591202	0,229617163
c max (ppb)	0,2953203	0,35077149	0,29310095	6,087597157	6,288257869	6,216617163
c min (ppb)	-0,218854	-0,161043816	-0,2216761	5,631736176	5,827075465	5,757382837
Teneur moy dans le sol (mg/kg)	3,8325314	9,286087184	3,62348042	567,6871407	606,7374466	596,4335525
teneur + ou - (mg/kg)	25,770543	25,04996895	25,9051258	22,08200938	23,09607392	22,87479213
Teneur max (mg/kg)	29,603074	34,33605613	29,5286062	589,7691491	629,8335205	619,3083446
Teneur min (mg/kg)	-21,93801	-19,76388177	-22,2816454	545,6051324	583,6413727	573,5587604
Exploitation*** mg/kg	4+/-26	9+/-25	4+/-26	568+/-22	607+/-23	596+/-23

\* formule utilisée : 
$$t \left( \frac{1-\alpha}{2}, n-2 \right) s \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{calculé}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

\*\* s est l'estimation d'écart type 
$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

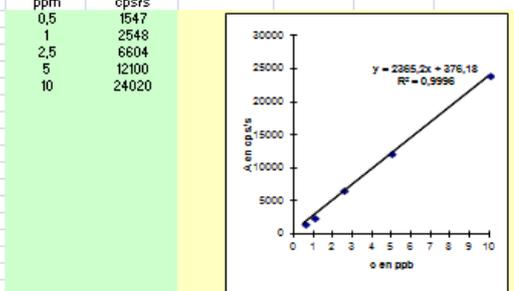


### 6.12. Fiche Excel du Zinc 481,0

DATE DES ANALYSES : 20/03/2014  
 Manipulateurs : Sarah El Messaoudi & Xuan Liu  
 Rédacteur fiche excel : El Messaoudi, Samson, Pinchard, Zielinski, Napoli  
 Commentaires éventuel: Exploitation à finir!

#### 1: Courbe d'étalonnage de Zn

(Rq: Signal = A en GF-AAS et Signal = nb coups/s en ICP)



#### 2: Evaluation de LD et LQ de l'instrument

Répétition n°	Signal	C calculée ppb
1	-41,27	-0,17650052
2	-41,27	-0,17650052
3	-60,38	-0,18458031
4	-60,38	-0,18458031
5	-77,87	-0,19197515
6	-77,87	-0,19197515

Calcul de s<sub>x</sub> dans solutio: 0,00692272  
 dans sols: 0,00692272

LD= 3 s<sub>x</sub>: 0,02076816 mg/kg  
 LQ= 10 s<sub>x</sub>: 0,06922721 mg/kg

Plage de sortie de la régression :

a1	2365,1625	376,18242	a0	nombre de mesures :	5
sa1	28,52103	146,82137	sa0	t critique :	3,182
r2	0,9995639	221,47514	s	a1 =	2,3652E+03
	6876,8466	3	n-2 deg lib	a0 =	3,7618E+02
	337317823	147153,71		sa1 =	2,8521E+01
				int. conf. a1 =	9,0754E+01
				int.conf.a0 =	4,6719E+02

Formule utilisée : =droitreg(plage des y; plage des x; VRAI; VRAI)  
 Puis CONT+shift+ENTREE  
 Attention, laissez un espace avant VRAI, sélectionner les 10 cellules avant de rentrer la formule  
 Il faut vérifier que 0 appartient à l'intervalle de confiance sur l'ordonnée à l'origine pour que la relation soit bien linéaire.

#### 3 : Calcul de l'intervalle de confiance sur la concentration d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)

Paramètres statistiques nécessaires pour calculer l'intervalle de confiance sur les inconnus

Moyenne des concentrations des solutions d'étalonnage:	3,8	3,8
Estimation d'écart type sur les concentrations des solutions d'étalonnage :	3,88265373	3,88265

#### Calcul de l'intervalle de confiance c sur la concentration en Zn d'un inconnu par k répétitions de la mesure sur cet inconnu (k=3)

Nom de l'échantillon	B45-1	B45-2	B45-3	M4C5-1	M4C5-2	M4C5-3
Date de la mesure	14/05/2014	14/05/2014	14/05/2014	#####	14/05/201	#####
Masse pesée (mg)	498,8	510,8	496,3	516,1	499,2	501,9
V fiole préparée (mL)	50	50	50	50	50	50
Facteur de dilution échantillon	1	1	1	1	1	1
Qualité du spectre	Pas de pic	Pas de pic	Pas de pic	Faible pic	Faible pic	Faible pic
Pic Net	1692	1834	1724	14755	15354	14875
Répét 1 (ppb)	0,5562	0,6159	0,5696	6,08	6,333	6,131
Répét 2 (ppb)	0,5663	0,6456	0,5778	6,158	6,316	6,253
Répét 3 (ppb)	0,577	0,6254	0,5822	6,121	6,383	6,258
Moyenne	0,5665	0,628966667	0,57653333	6,11667	6,344	6,214
σ + ou - (ppb)*	0,2504894	0,24931088	0,25029896	0,235103	0,23849	0,236497
σ max (ppb)	0,8169894	0,878277546	0,8268323	6,354769	6,58249	6,450497
σ min (ppb)	0,3160106	0,379655787	0,32623437	5,884564	6,10551	5,977503
Teneur moy dans le sol (mg/kg)	56,786287	61,56682328	58,0831486	592,8761	635,417	619,0476
teneur + ou - (mg/kg)	25,109206	24,40396239	25,2164985	22,77685	23,8877	23,56015
Teneur max (mg/kg)	81,895493	85,97078568	83,2996472	615,6529	659,304	642,6078
Teneur min (mg/kg)	31,677081	37,16286089	32,8666501	570,0932	611,529	595,4675
Exploitation** mg/kg	57+/-25	62+/-24	58+/-25	593+/-23	635+/-24	619+/-24

\* formule utilisée :

$$\frac{t(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2) s}{|a_1|} \sqrt{\frac{1}{k} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{calculé}} - \bar{x})^2}{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}}$$

\*\* s est l'estimation d'écart type

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

