

Recherche et dosage d'éléments lourds dans des sols par absorption atomique au four



Etudiants : Yun BAI, Maxime PINCHARD, Matthieu SAMSON, Tina SAMSON

Enseignant responsable du projet : Isabelle DELAROCHE

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

Référence du projet : **STPI/P6/2014– 37**

Intitulé du projet : **Recherche et dosage d'éléments lourds dans des sols absorption atomique avec atomisation dans un four**

Type de projet : **Expérimental, Bibliographique**

Objectifs du projet :

Le but du projet est d'utiliser l'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 : **AA, étalons, échantillons, métaux lourds**

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS	5
NOTATIONS, ACRONYMES.....	6
I. INTRODUCTION	7
A. Que sont les métaux lourds ?	7
B. Dangers des métaux lourds.....	8
C. L'analyse des éléments lourds dans les sols.....	8
D. Les plantes : une des solutions au problème	9
II. METHODE ET ORGANISATION.....	11
A. Répartition du travail.....	11
1. Les rôles.....	11
2. Les travaux pratiques	12
B. Communication	12
1. Qualité.....	12
2. Système d'archivage.....	13
3. Communication au sein des membres du groupe	13
4. Communication avec le personnel de laboratoire	13
C. Problèmes rencontrés	14
III. OUTILS.....	15
A. Description du four graphite et de la méthode d'analyse par Absorption Atomique	15
1. Déroulement d'une manipulation.....	15
2. Déroulement d'une mesure	15
3. Utilisation du modificateur de matrice	17
B. Outils statistiques.....	17
1. Courbe d'étalonnage	17
IV. TRAVAIL ET RESULTATS	21
A. Préparation des solutions.....	21
1. Etalons – Première campagne.....	21
2. Etalons – Deuxième campagne	23
3. Echantillons	23
4. Modificateur.....	24
5. Risques et précautions à prendre.....	24

B.	Résultats	25
1.	1ère manipulation	25
2.	2ème manipulation	25
3.	3ème manipulation	26
4.	4ème manipulation	26
5.	5ème manipulation	26
6.	6ème manipulation	26
C.	Exploitation des résultats	27
D.	Comparaison de l'absorption atomique au four et de l'ICP-AES.....	30
V.	CONCLUSION	31
A.	Concernant le travail réalisé.....	31
B.	Apports personnels	31
C.	Perspectives pour l'avenir	31
VI.	BIBLIOGRAPHIE.....	33
VII.	ANNEXES.....	35
	Annexe 1 : Protocole de préparation des étalons et échantillons	36
	Annexe 2 : Fiches Excel Pb283,3	46

TABLE DES ILLUSTRATIONS

Figure 1 Photo de la plateforme tournante et du passeur

Figure 2 Evolution de la température du four au cours de l'analyse

Figure 3 Vue en coupe de la cuve en graphite

Figure 4 Exemple de courbe d'étalonnage pour le Cadmium 226,5

Figure 5 Extrait de l'exploitation Excel pour le Cadmium 226,5

Figure 6 Micro-ondes microDigest utilisé durant le projet

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 souhaiterions également remercier l'ensemble du personnel du laboratoire, mais tout particulièrement Christine, pour nous avoir assistée durant toutes les manipulations, nous avoir expliqué le fonctionnement de la machine et pris le temps de nous conseiller.

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

Enfin, nous voudrions remercier nos collègues du groupe n°36 « *Recherche et dosage d'éléments lourds dans des sols par spectroscopie d'absorption atomique avec atomisation par plasma* » avec lesquels nous avons travaillé en étroite collaboration durant les manipulations et la rédaction de ce rapport.

NOTATIONS, ACRONYMES

- ◆ **ppm** : parties par million (équivalent à du mg/L)
- ◆ **ppb** : parties par billion (équivalent à du ng/L)
- ◆ **Cps/sec** : coups/seconde
- ◆ **rpm** : rotation par minute
- ◆ **LOD** : *limit of detection* (limite de détection)
- ◆ **LOQ** : *limit of quantification* (limite de quantification)
- ◆ **AA** : Absorption atomique

I. 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 dans le but 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 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.

A. 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 cm³) : 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 naturellement présents dans l'environnement mais dans d'infimes quantités appelées des 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.

B. 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, engendrant des complications cardio-vasculaires, ...
- ◆ Le Cadmium (Cd) : insuffisance rénale, cancérigène, ...
- ◆ Le Nickel (Ni) : allergies et irritations, cancérigène,...

C. 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...

D. Les plantes : une des solutions au problème

Les échantillons de sol que nous avons utilisés 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 (non traitée dans ce projet). 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, c'est-à-dire 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 en 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 peut 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 qu'atteindre 50 cm de profondeur, en moyenne : elles ne peuvent donc pas absorber la totalité des polluants, qui se situent parfois à une plus grande profondeur.

II. METHODE ET ORGANISATION

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.

A. Répartition du travail

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 désignée 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 elle nous a expliqué les calculs de cette feuille.
- ◆ Margot Zielinski s'est proposée pour être responsable instrumentation : elle a donc fait des recherches concernant l'ICP afin de nous expliquer le fonctionnement de la machine et pour que son utilisation soit la plus optimale possible,
- ◆ Enfin 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 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.

2. Les travaux pratiques

a) 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.

b) Répartition des travaux pratiques

Pour réaliser les travaux pratiques (TP) 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.

B. Communication

1. Qualité

Afin de faciliter la communication et la compréhension au sein du projet, un référent qualité a été nommé et il 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 3).

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 faciliter leur relecture.

Nous voulions tout d'abord utiliser *DropBox*, 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 *GoogleDrive*. 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.

3. Communication au sein des membres du groupe

Communiquer au sein d'un projet n'est pas toujours évident, 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 se sont avérées indispensables et le plus souvent constructives, elles étaient loin d'être suffisantes pour nous organiser.

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 échanger avec le personnel de laboratoire. Nous étions dépendants d'eux car nous ne pouvions pas être seuls lors des manipulations et, au début, nous ne savions pas comment fonctionnaient les machines utilisées (four

microdigest, four AA, ICP...). Nous avons été très bien accueillis et le personnel était très arrangeant : dès lors que nous étions inscrits sur le planning, nous recevions toute l'aide nécessaire.

C. 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 disposons officiellement que d'une heure et demie en commun sur nos emplois du temps respectifs. Réussir à dégager du temps pour faire avancer le projet ne fut vraiment pas évident et, bien souvent, nous ne travaillions jamais à plus de trois personnes en même temps. Les TP 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 toujours respectée : à plusieurs reprises beaucoup de temps a été perdu lors des manipulations. Il nous paraît également important de préciser que, comme nous n'avons jamais utilisé de cahiers de laboratoire, nous ne les avons pas toujours remplis de manière très assidue : il y 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 qu'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 compte-rendus de TP afin d'informer l'intégralité du groupe de leur bon déroulement – ou pas !

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.

III. OUTILS

A. Description du four graphite et de la méthode d'analyse par Absorption Atomique

1. Déroulement d'une manipulation

Après avoir préalablement préparé les échantillons et les étalons ceux-ci sont déposés dans de petits récipients sur une plateforme tournante et dans un ordre prédéfini. L'expérimentateur doit également réaliser une méthode d'analyse grâce à un logiciel d'acquisition lié à la machine. La méthode permet de renseigner l'ensemble des caractéristiques de l'expérience, comme l'élément à doser, les concentrations des étalons, le nombre d'échantillons... Une fois vérifié le bon état de marche de l'ensemble des éléments de la machine (lampe à cathode creuse, réfrigérant, four électrique, bouteille d'argon ouverte...), l'expérience peut commencer, par l'analyse du blanc dans un premier temps, puis par les étalons et enfin par les échantillons.



Figure 1 Photo de la plateforme tournante et du passeur

2. Déroulement d'une mesure

Le four est muni d'un bras robotisé qui est utilisé pour réaliser automatiquement l'ensemble des mesures grâce à la plateforme tournante. Ce bras, appelé « passeur », est équipé d'un capillaire très fin qui permet de prélever d'infimes quantités des échantillons (de l'ordre de quelques μL). Lors d'une mesure le passeur effectue d'abord un rinçage du capillaire avec le blanc, puis se déplace pour prélever l'échantillon à tester. La petite goutte de liquide prélevée est ensuite déposée dans une petite cuve en graphite : c'est le four.

a) Fonctionnement du four

Le four est composé de graphite et agit comme une résistance, c'est-à-dire qu'un courant parcourt la cuve et la température augmente dans celle-ci par effet Joule.

Au cours de la première étape, **le séchage**, une grande partie du solvant est éliminé, ce qui permet de ne conserver que l'échantillon « brut » à doser. Cette

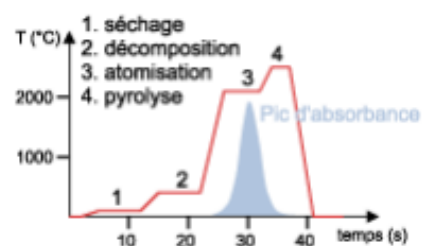


Figure 2 Evolution de la température du four au cours de l'analyse

opération est réalisée à environ 100°C.

Au cours de la seconde étape, **la décomposition**, le four est porté à une température encore plus élevée (800°C), ce qui permet d'éviter les effets de matrice en décomposant les restes de solvant. Les effets de matrice représentent l'influence de l'environnement, ici le solvant, sur la mesure : on pourrait obtenir des résultats différents pour des échantillons de même concentration mais avec des solvants différents. Cette étape est donc primordiale pour l'analyse. Il convient évidemment de vérifier que la température de décomposition est bien inférieure à la température d'ébullition de l'espèce à doser (1750°C pour le Plomb) sans quoi nous pourrions perdre une partie de l'échantillon.

Pendant **l'atomisation**, le four passe à une température de 1200°C en moins d'une seconde. Grâce à ce changement brusque de température, les liaisons entre les atomes des différentes molécules présentes dans l'échantillon se cassent, ce qui permet d'obtenir un gaz atomique. C'est grâce à ce gaz que les mesures d'absorbance vont être réalisées (voir le paragraphe suivant). Cela est possible par l'utilisation d'un gaz rare, l'argon, qui « place » le gaz produit sur le chemin optique de l'appareil.

Enfin, lors de la dernière étape, **la pyrolyse**, les restes de l'échantillon calciné sont éliminés grâce à une dernière augmentation de la température jusqu'à 2000°C. Cette étape permet de réaliser de nouvelles mesures sans contaminer la cuve par un nettoyage manuel. Le tube en graphite revient ensuite à la température ambiante grâce à un système de refroidissement à eau.

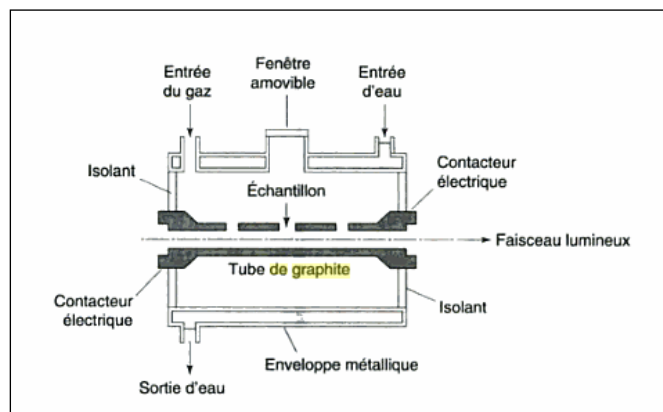


Figure 3 Vue en coupe de la cuve en graphite

b) Absorption atomique

Au cours de l'atomisation se produit un gaz composé, entre autres, de l'élément à doser. Une lampe à cathode creuse est utilisée pour analyser ce gaz ; elle est constituée d'une cathode en plomb et d'une anode (un fil de tungstène) tandis que l'ensemble de l'ampoule est rempli d'argon. Lorsque l'on applique une tension aux électrodes de cette lampe, l'argon est ionisé, ce qui a pour conséquence d'arracher les atomes de Plomb de la cathode. Les atomes de Plomb sont alors dans un état excité et tendent à revenir dans leur état fondamental en émettant un photon.

Le photon ainsi émis a une énergie propre et le rayonnement associé une longueur d'onde λ caractéristique, ici du Plomb. Cette lumière est ensuite transmise dans la cuve en graphite grâce à un système de miroirs. La lumière traverse ainsi le gaz à analyser et une mesure d'absorbance est réalisée grâce à un capteur situé à la fin du chemin optique.

Enfin, grâce à la loi de Beer-Lambert, nous savons que l'absorbance est proportionnelle à la concentration de l'échantillon selon la formule suivante, avec A l'absorbance, l la longueur du chemin optique parcouru par le faisceau lumineux et c la concentration de l'élément recherché :

$$\text{eq 0 Absorbance} \quad A = k \cdot l \cdot c$$

Il suffit donc de reporter la mesure obtenue par le capteur sur la courbe d'étalonnage donnant l'absorbance en fonction de la concentration pour trouver la concentration de l'échantillon analysé.

3. Utilisation du modificateur de matrice

Afin de limiter au maximum les effets de matrice dans l'échantillon il est possible d'utiliser un modificateur de matrice qui dépend de l'élément à doser (pour le plomb nous avons utilisé du nitrate de magnésium MgNO_3 de concentration 10mg/L). Le but du modificateur est de former une matrice moins complexe que celle formée par l'échantillon et le solvant, et ainsi de permettre une meilleure dissociation des éléments lors de l'étape de séchage et de décomposition du four.

B. Outils statistiques

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 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) 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.

$$\text{eq 1 Coefficient de détermination} \quad r^2 = \frac{(\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y}))^2}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2}$$

$$\text{eq 2 Coefficient de variation} \quad C_V = \frac{s}{\bar{x}} \times 100$$

$$\text{eq 3 Formule écart-type} \quad S = \sqrt{\sum \frac{(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

Avec la moyenne sur les mesures **eq 4** $\bar{x} = \sum_i \frac{x_i}{n}$

◆ **Calculer la courbe d'étalonnage**

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

Avec **eq 5** $\bar{y} = a_0 + a_1 \bar{x}$

et **eq 6** $a_1 = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}$

◆ **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 : α le risque d'erreur et $\alpha = 1 - P$ (P est le niveau de confiance)

t est le paramètre de Student et il dépend de α et ν

$\nu = n - 2$: 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** $t\left(1 - \frac{\alpha}{2}, n - 2\right)$

Obtention du résultat d'analyse: **eq 11** $x_{calculé} = \frac{y_{expérimental} - a_0}{a_1}$

En général, on effectuera plusieurs mesures (k mesures) de $y_{expérimental}$ 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.

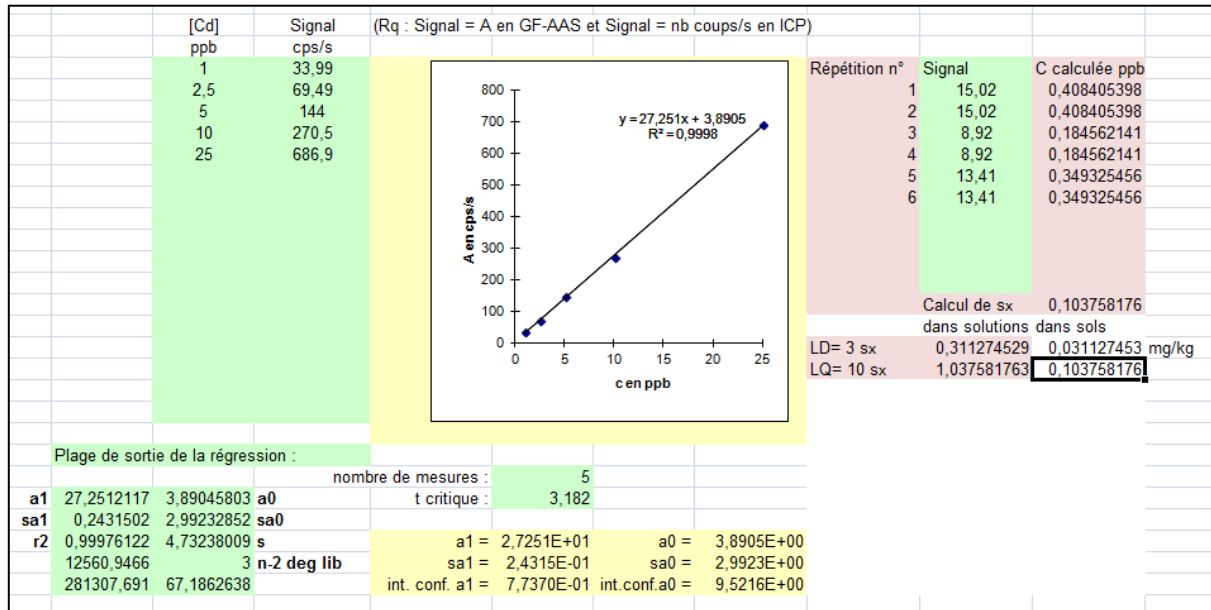


Figure 4 Exemple de courbe d'étalonnage pour le Cadmium 226,5

◆ 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**
$$Y_{LD} = a_0 + 3 Sa$$

et eq 14
$$X_{LD} = (a_0 + 3 Sa) / a_1$$

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%).

◆ 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 15
$$teneur = \frac{C_{\text{élément}} \times V_{\text{échantillon}} \times 1kg}{m_{\text{échantillon}}}$$

◆ 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 c sur la concentration en Cd d'un inconnu par k répétitions						
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	20,03333333	9,876667	10,17	9,986
$c + ou - (ppb)^*$	0,5199833	0,522138583	0,516126	0,404927	0,405699	0,405195
$c \text{ max (ppb)}$	20,7699833	20,89213858	20,54945933	10,28159	10,5757	10,39119
$c \text{ min (ppb)}$	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 5 Extrait de l'exploitation Excel pour le Cadmium 226,5

IV. TRAVAIL ET RESULTATS

A. Préparation des solutions

1. Etalons – Première 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 1 : Protocole de préparation des étalons et échantillons. 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 16
$$m_0 = \frac{C \cdot V \cdot M_{sel}}{M_x \cdot P}$$

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 (≤ 1).

Nous avons rédigé un protocole (voir en Annexe 1 : Protocole de préparation des étalons et échantillons) avec les valeurs des masses molaires et de la pureté et la masse à prélever pour chaque sel, qui détaille la démarche à suivre pour toutes les préparations de solutions.

◆ Préparation des solutions intermédiaires

Les solutions mères étant trop concentrées pour pouvoir être ainsi utilisées, nous avons dû les diluer deux fois. Nous avons donc préparé trois solutions intermédiaires. Pour leur préparation, nous avons réalisé et suivi un protocole détaillé expliquant la démarche à suivre (voir en Annexe 1 : Protocole de préparation des étalons et échantillons).

◆ Préparation des étalons

Nous avons réalisé les étalons suivants :

<i>Solutions étalon préparées</i>	<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	-	-

Les étalons de 1 à 5 ont été réalisés grâce à un protocole où nous étudions les trois éléments, tandis que les étalons 6 à 8 ont été réalisés avec un protocole différent qui ne part que de la solution de garde de Plomb, celui-ci étant le seul élément étudié particulier (voir les différents protocoles en Annexe 1 : Protocole de préparation des étalons et échantillons).

Nous avons utilisé ces protocoles durant nos quatre premières campagnes ; cependant, comme nos résultats n'étaient pas satisfaisants, il a alors été décidé de suivre un autre protocole partant d'une solution certifiée, qui se trouve dans le commerce.

2. Etalons – Deuxième 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, à ceci près que nous étions plus sûrs des résultats, puisque partant d'une solution certifiée. Nous avons juste rajouté deux étalons pour le Plomb, dont la concentration était de 0,25 et 0,5 ppb, mais ils n'ont pas été détectés par l'ICP.

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 qui explique les différentes étapes à suivre (voir en Annexe 1 : Protocole de préparation des étalons et échantillons).

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, prélevés par la doctorante : l'échantillon « Bord de Route » (B45) et l'échantillon « 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 nous assurer que nous avons les mêmes résultats à chaque fois.

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

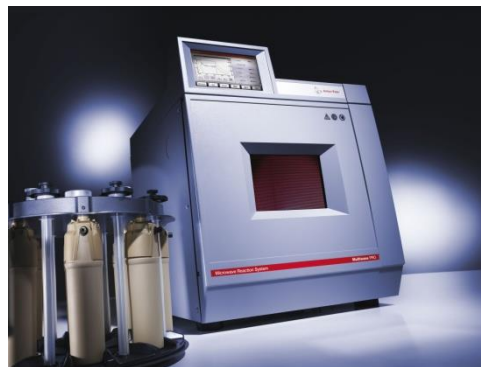


Figure 6 Micro-ondes microDigest utilisé durant le projet

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.

4. Modificateur

L'utilisation du four à absorption atomique nécessite d'ajouter aux échantillons une solution nommée « modificateur ».

Ce modificateur est une solution qui a pour but d'améliorer l'atomisation et ainsi limiter l'effet de matrice lors de l'analyse. On obtient ainsi des résultats plus précis.

Conformément à ce qui est indiqué dans le manuel d'utilisation du four, le modificateur utilisé dans les manipulations est un mélange humide constitué de sel de magnésium ($MgNO_3$) dilué à 10g/L dans de l'eau MilliQ.

5. Risques et précautions à prendre

a) Risques des produits utilisés

- ◆ *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
- ◆ *Sel de Magnésium* : comburant

b) Nature des risques et précautions

◆ 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

B. Résultats

Contrairement à l'ICP, le four à absorption atomique (AA) ne peut analyser qu'un seul élément à la fois. Nous avons donc été orientés vers l'analyse du Plomb. Cet appareil a la faculté de pouvoir travailler sur des concentrations faibles et sur des gammes relativement larges.

1. 1ère manipulation

Lors de cette première manipulation, il a fallu mettre au point une méthodologie pour tous nos essais. Nous avons rentré dans le logiciel du four AA un ordre de passage de nos différentes solutions (blancs, étalons, échantillons), qui sera le même pour les manipulations suivantes.

La première manipulation a été lancée sans utiliser de modificateur.

Malheureusement, le bras de l'appareil qui permet le déplacement du capillaire censé prélever les solutions à analyser était décalé : cette importante avarie technique n'a pas pu être réparée immédiatement. La manipulation a donc dû être stoppée après le passage de 3 étalons et les quelques résultats de cette séance sont inexploitable.

Cependant nous avons pu travailler avec les résultats du groupe travaillant sur l'ICP car utilisant les mêmes solutions ; nous nous sommes alors aperçus que les étalons préparés ne correspondaient pas aux valeurs théoriques recherchées et donc à refaire.

2. 2ème manipulation

Pour cette seconde manipulation, de nouveaux étalons, à partir du sel de Plomb, ont été réalisés.

Le problème de décalage du bras était toujours présent ; Christine avait réglé le bras après l'arrêt de la première série d'analyse qui incluait seulement quelques étalons mais il est resté malheureusement hors d'usage lorsque l'analyse a été relancée. La manipulation a encore une fois dû être reportée.

3. 3ème manipulation

Pour cette analyse, nous avons ajouté le modificateur afin d'optimiser d'éventuels résultats. De plus, en vue des résultats obtenus à l'ICP, de nouveaux étalons avaient été réalisés.

Est alors survenu un nouveau problème : le capillaire qui prélève les solutions touchait les parois des cuves, à cause d'un dérèglement de la caméra de l'appareil qui a pour fonction de détecter le passage des cuves et ainsi permettre l'alignement des éléments.

Christine a donc arrêté la manipulation pour pouvoir régler l'appareil. Elle a lancé l'analyse le lendemain matin pour que nous puissions récupérer les résultats dans la journée, mais le problème n'était pas réglé et donc cette troisième manipulation s'avéra inutile.

4. 4ème manipulation

Lors de cette séance nous avons conservé les mêmes étalons que pour la 3^{ème} manipulation. Nous nous sommes concertés avec les manipulateurs ICP : leurs résultats étant mauvais, nous n'avons pas lancé d'analyse sur le four et nous en avons profité pour diluer les échantillons pour que les concentrations se trouvent environ au milieu de la courbe d'étalonnage théorique.

Pour trouver les facteurs de dilution nous nous sommes appuyés sur les résultats des campagnes précédentes menées sur l'ICP. Nous en avons déduit les facteurs de dilution suivants en fonction des éléments :

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

Bien que nous n'ayons recours qu'au Plomb pour le four AA, les dilutions présentées ici concernent tous les éléments.

5. 5ème manipulation

Cette nouvelle manipulation a rapidement cessé car la cuve qui contient les solutions a cassé après seulement quelques analyses réalisées. Ceci est dû au fait que les cuves ont une durée de vie limitée à environ 500 passages.

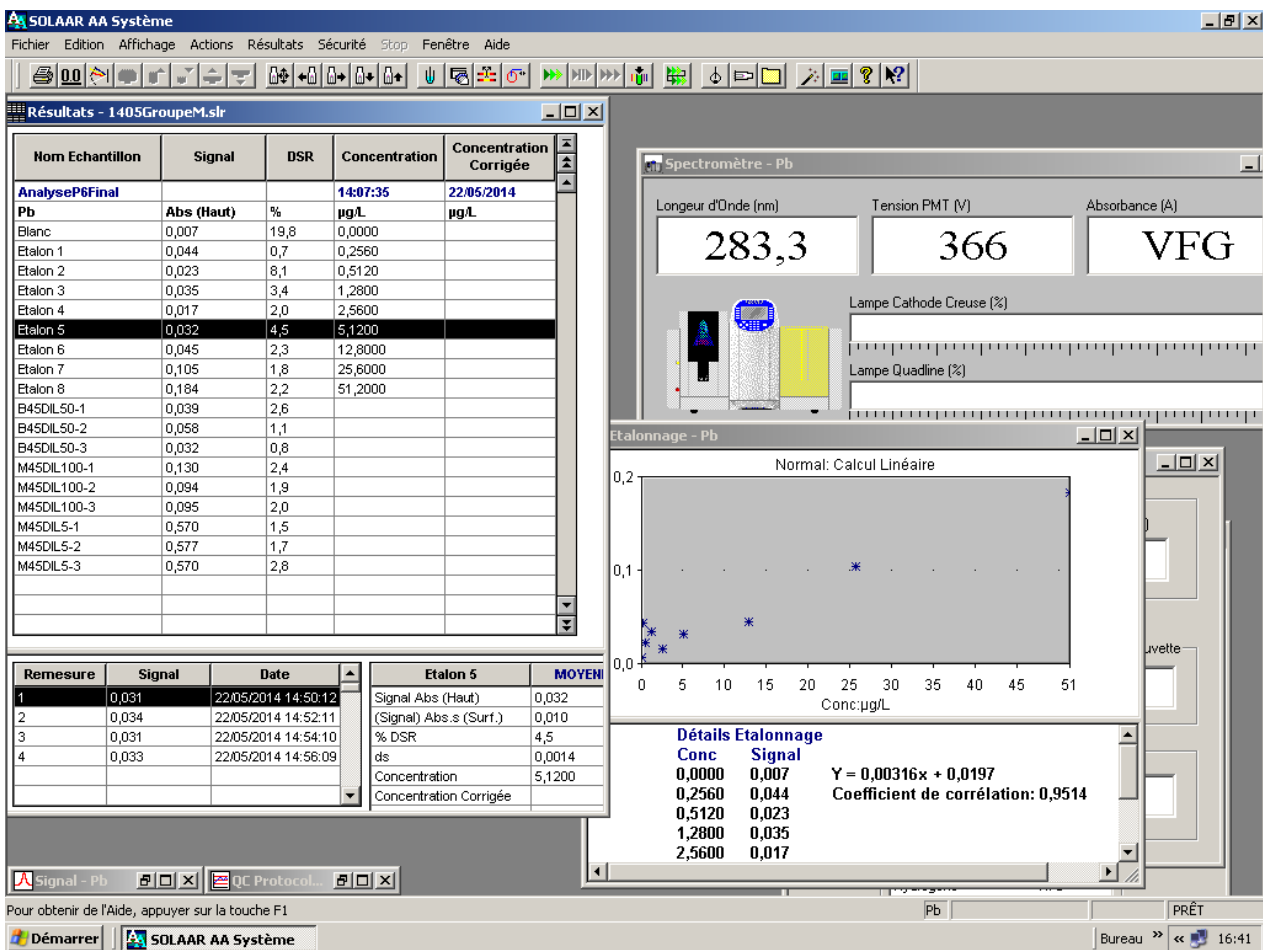
6. 6ème manipulation

Cette dernière manipulation a été faite, en accord avec les utilisateurs de l'ICP, avec des solutions étalons obtenues par dilution d'une solution certifiée à 1000ppm en Pb, Zn et Cd pour éviter les erreurs dues à la gamme d'étalonnage (cf protocole donné en Annexe 1 : Protocole de préparation des étalons et échantillons).

Enfin il n'y a eu dans cette manipulation aucune avarie technique, ce qui nous a permis d'obtenir des résultats exploitables.

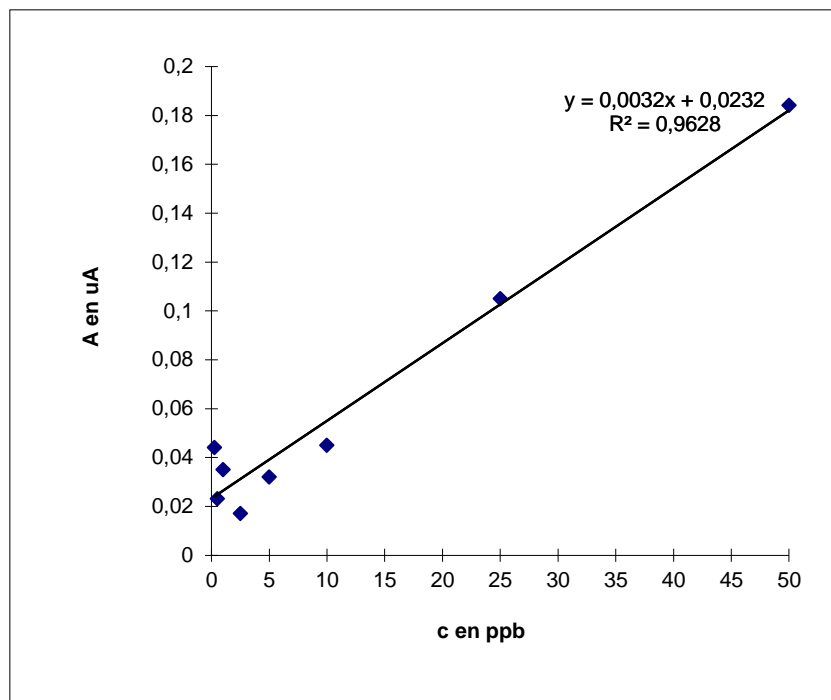
C. Exploitation des résultats

La fiche d'exploitation de ces résultats est disponible en Annexe 2 : Fiches Excel Pb283,3. Sur l'interface du logiciel, les résultats sont présentés comme suit :



On y voit les noms choisis pour chaque solution analysée, notamment ceux des étalons et des différents échantillons. Dans l'exemple ci-dessus, les échantillons appelés B45DL50 correspondent aux solutions échantillons de terre notés B (non contaminés) et dilués 50 fois tandis que ceux dénommés M45DL100 correspondent à des solutions échantillons diluées 100 fois conformément au tableau précédent (voir au paragraphe 4 « 4^{ème} manipulation »).

La première étape consiste à dresser la courbe d'étalonnage, qui représente l'absorbance en unité d'absorbance (uA) en fonction de la concentration en ppb. Nous avons obtenu la courbe suivante :



L'analyse des blancs (échantillons ne contenant que la solution de référence) nous permet de déduire la limite de détection (LD) et la limite de quantification (LQ). Ces valeurs font référence aux limites de l'appareil vis-à-vis des très faibles concentrations. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Répétition n°	Signal	C calculée ppb
1	0,009	-4,469538426
2	0,008	-4,784323674
3	0,007	-5,099108922
4	0,005	-5,728679418
5	0,008	-4,784323674
6	0,006	-5,41389417
	Calcul de s_x	0,463351339
	dans solutions	dans sols
LD= 3 s_x	1,390054017	0,139005402
LQ= 10 s_x	4,63351339	0,463351339

Par la suite nous avons utilisé le tableur de Fournier pour analyser nos résultats. Cet outil permet, pour chaque échantillon, de calculer la teneur moyenne en Plomb (en ppb), les teneurs maximales et minimales ainsi que l'incertitude, et la moyenne en mg/kg de sol :

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
Répét1 (abs)	0,039	0,059	0,031	0,129	0,094	0,097
Répét2 (abs)	0,04	0,059	0,032	0,131	0,094	0,096
Répét3 (abs)	0,041	0,058	0,032	0,127	0,094	0,095
Répét 1 (ppb)	4,97401901	11,26972397	2,455737029	33,304691	22,287208	23,231563
Répét 2 (ppb)	5,28880426	11,26972397	2,770522277	33,934262	22,287208	22,916778
Répét 3 (ppb)	5,60358951	10,95493872	2,770522277	32,675121	22,287208	22,601993
Moyenne	5,28880426	11,16479556	2,665593861	33,304691	22,287208	22,916778
c + ou - (ppb)*	6,15987388	6,24407196	6,191693604	8,1749018	6,9463593	7,0043847
c max (ppb)	11,4486781	17,40886752	8,857287465	41,479593	29,233567	29,921163
c min (ppb)	-0,87106962	4,920723596	-3,526099743	25,129789	15,340848	15,912393
Teneur moy dans le sol (mg/kg)	26,5076396	54,64367441	13,42733156	322,65735	223,22924	228,30024
teneur + ou - (mg/kg)	30,8734657	30,56025822	31,18926861	79,198816	69,574913	69,778688
Teneur max (mg/kg)	57,3811054	85,20393263	44,61660017	401,85616	292,80416	298,07893
Teneur min (mg/kg)	-4,36582609	24,08341619	-17,76193705	243,45853	153,65433	158,52155
Exploitation*** mg/kg	27+/-31	55+/-31	13+/-31	323+/-79	223+/-70	228+/-70

Les résultats sont exploitables car la courbe d'étalonnage est linéaire, les teneurs en Plomb (mg/kg) supérieures à LD et non comprises entre LD et LQ.

Nota : si $c < LD$, alors la quantité est non détectable, et si $LD < c < LQ$ alors la quantité est non quantifiable.

Les trois échantillons B provenaient de la même terre de même que les trois échantillons M.

En comparant nos valeurs avec les teneurs obtenues par l'étudiante en thèse et vérifiées par un laboratoire extérieur, à savoir :

- ◆ échantillon B45 : 11.47 mg/kg
- ◆ échantillon M45 : 184.9 mg/kg,

nous avons pu établir des écarts relatifs : 13% sur les terres non contaminées et 20% pour les terres contaminées.

Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de ces différences. On peut lister :

- ◆ la précision et la fiabilité de l'appareil utilisé, en particulier du fait des nombreux incidents techniques rencontrés,
- ◆ l'erreur humaine, toujours possible,
- ◆ des erreurs lors de la fabrication des étalons,
- ◆ la conservation des solutions échantillons sans assurance particulière quant à la stabilité du milieu (durée estimée à 4 semaines approximative).

D. Comparaison de l'absorption atomique au four et de l'ICP-AES

	Four AA*	ICP
Utilisation	Fonctionne de manière autonome	Manipulateur doit faire passer manuellement chaque échantillon
	Long (2min/échantillon)	Rapide (30sec/échantillon)
Capacités techniques	Résultats disponibles pour tous les échantillons à la fin de la manipulation	Résultat disponible immédiatement pour chaque échantillon passé
	Gamme restreinte Permet de descendre plus bas	Facteur de concentration de 1 à 500 Limite de détection plus élevée que celle du four
Problèmes pratiques	1 seule longueur d'onde, 1 seul métal	Plusieurs longueurs d'ondes, Plusieurs métaux
	Plus de problèmes lors des manipulations (cuve, bras, caméra...) Toujours disponible	Pas de problème venant de la machine lors des manipulations Souvent utilisé au laboratoire

*Absorption atomique de four

V. CONCLUSION

A. 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, comme il n'existe pas de seuil au niveau national, il est donc difficile de tirer une conclusion scientifique de notre projet au sens plus large.

B. 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 menés 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 dans 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 en-têtes 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.

C. Perspectives pour l'avenir

Dans une perspective de poursuite de ce projet dans le futur, nous nous permettons de suggérer quelques orientations possibles :

- ◆ 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 permettraient 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 ainsi que les effets que ceux-ci peuvent avoir sur l'organisme,
- ◆ Comparer un échantillon de terre dans un champ de culture traditionnelle à celui d'un champ de culture biologique d'une part pourrait orienter le projet vers les effets des pesticides sur les sols.

VI. BIBLIOGRAPHIE

- ◆ Fiche technique "Formation AA Flamme.ppt" fourni par Mme Delaroche

Sites Internet

- ◆ Techniques spectroscopiques d'analyse / Absorption atomique & émission de flamme
Philippe Galez 2011
<http://www.iut-acy.univ-savoie.fr/fileadmin/DUT/MPH/fichiers/semestre3/techniques-spectroscopiques/Absorption-atomique-Emission-flamme.pdf>
- ◆ Dosage des éléments métalliques en traces dans les eaux – Méthode par spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique en four graphite ISSEP
http://www.issep.be/files/files/laboratoire_de_reference/compendium/eau/e_ii.1.1v1_etm_aas.pdf
(contenu + figure 3)
- ◆ L'absorption atomique
<http://www.ensegid.fr/uploads/telechargements/recherche/plateformes/AbsorptionAtomique.pdf>
(contenu + figures 2 et 4)
- ◆ Rapport d'information n°261 (2000-2001) , Gérard MIQUEL, **Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé.**
<http://www.senat.fr/rap/100-261/100-261.html>
- ◆ Thèse : **Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser**, Jean-Baptiste SIRVEN.
http://grenet.drimm.u-bordeaux1.fr/pdf/2006/SIRVEN_JEAN-BAPTISTE_2006.pdf
- ◆ **Les métaux lourds**, 30/08/10.
<http://www.airbreizh.asso.fr/polluants/les-metaux-lourds/>

Articles

Phytoremediation of toxic elemental and organic pollutants, article de Richard B Meagher

Livres

Analyse chimique des sols-Méthodes choisies, Clément Mathieu, éditions TEC, novembre 2003

Les phytotechnologies appliquées aux sites et sols pollués, Valérie Bert, ADEM, octobre 2012

Chemical analysis of contaminated land, Clive Thompson, CRC Press

- ◆ Analyse chimique quantitative de Vogel, J. Mendham (Boeck Supérieur, 19 déc. 2005)

VII. ANNEXES

Annexe 1 : Protocole de préparation des étalons et échantillons

Annexe 2 : Fiches Excel Pb283,3

Annexe 1 : Protocole de préparation des étalons et échantillons

1. Préparation de la solution de référence (Réf)

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 HNO_3 70% et de l'acide chlorhydrique HCl 37%, dénommés « prima-plus », et de qualité analytique pour les traces de métaux.

1.1. Verrerie utilisée

- Flacon de 1L
- Eprouvette graduée de 100mL

1.2. Mode opératoire

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

2. P2 : Préparation des solutions de garde

2.1. 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 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) « pour analyse » (mieux) ou « pur »
- Du nitrate de Cadmium ($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$) « pour analyse » (mieux) ou « pur »
- Du nitrate de Zinc ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) « pour analyse » (mieux) ou « pur »
- Une blouse, des lunettes et des gants

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

2.2. 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_{sel} = masse molaire du sel en g/mol
 M_x = masse molaire de l'élément dosé
 P = pureté du sel étudié (≤ 1)

Masses théoriques des sels :

- Nitrate de Plomb (PbNO₃) = 0.161g
- Nitrate de Zinc (ZnNO₃) = 0.294g
- Nitrate de Cadmium (CdNO₃) = 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 :

$$Cm(X) = (m_{\text{sel}} \cdot M(x)) / (V \cdot M_{\text{sel}})$$

avec X = l'élément étudié
 V = volume final souhaité

2.3. Mode opératoire

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.

3. P3 : Préparation des solutions intermédiaires

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

3.1. 1ère 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

3.1.1. 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

3.1.2. Mode opératoire

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.

3.2. 2ème Solution Intermédiaire

Concentration en Plomb	Concentration en Cadmium
1 ppm	1 ppm

3.2.1. 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

3.2.2. Mode opératoire

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.

3.3. 3ème 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

3.3.1. 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

3.3.2. Mode opératoire

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.
3. Introduire avec un pipetman 1 ml de la solution de garde de Zinc.
4. Remplir la fiole 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. Indiquer sur la fiole P6, Etalon 5 et la concentration des 3 éléments en mg/L.

4. P4 : Préparation des solutions étalons n°1, 2, 3,4

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

4.1. 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

4.2. Mode opératoire

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.

5. Protocole de préparation des étalons supplémentaires de plomb

5.1. Préparation de la solution de référence (Réf)

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 HNO₃ 70% et de l'acide chlorhydrique HCl 37%, dénommés « prima-plus », et de qualité analytique pour les traces de métaux.

5.1.1. Verrerie utilisée

- Flacon de 1L
- Eprouvette graduée de 100mL

5.1.2. Mode opératoire

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

5.2. P1 : Préparation de la solution de garde

5.2.1. 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 (Pb(NO₃)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)

5.2.2. 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
- m₀ 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 (≤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 :

$$Cm(\text{Pb}) = (m_{\text{sel}} \cdot M(\text{Pb})) / (V \cdot M_{\text{sel}})$$

- avec
- X = l'élément étudié
 - V = volume final souhaité

5.2.3. Mode opératoire

1. Rincer une fiole jaugée de 100 mL la solution Réf.

2. 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.
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 Pb en mg/L

5.3. P2 : Préparation des solutions intermédiaires

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

5.3.1. 1ère Solution Intermédiaire

Concentration de Plomb	Volume à prélever
50 ppm	5 ml

5.3.1.1. 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

5.3.1.2. Mode opératoire

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.

5.3.2. 2ème Solution Intermédiaire :

Concentration en Plomb	Volume à prélever
1 ppm	2 ml

5.3.2.1. 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

5.3.2.2. Mode opératoire

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.

5.4. P3 : Préparation des étalons

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

5.4.1. 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

5.4.2. Mode opératoire

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. Protocole de préparation des échantillons

6.1. Traitement

6.1.1. Verrerie utilisée

- Un micro-onde
- Une balance précise au 10ème 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.

6.1.2. Mode opératoire

1. Peser exactement 500 mg de sol et le mettre dans un récipient en téflon pour micro-onde.
2. Noter sur un papier la nature de l'échantillon, la masse et le n° de position sur le carrousel.
3. Répéter cette opération autant de fois qu'il y a de sols différents à analyser.
4. Faire trois fois le même test pour un même sol pour vérifier que l'on obtient bien à chaque fois les mêmes résultats.
5. Pour cette étape, il est important de travailler avec un masque si le sol est contaminé.
6. 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.
7. Préparer un blanc méthode avec seulement 2 mL d'eau désionisée, 2mL d'acide nitrique et 6 mL d'acide chlorhydrique.
8. 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).
9. 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.
10. Vérifier le programme P6-MPR (Création le 11/03/2014) puis le mettre en route et lorsque la minéralisation est finie (compter environ temps de programme + 40 minutes

de refroidissement), attendre que le micro-ondes soit à 30°C avant de récupérer les récipients.

Les informations du micro-ondes sont données ci-après :

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

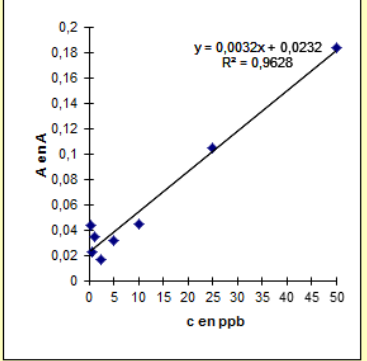
11. Rincer et préparer les fioles jaugées de 50 mL avec environ 15 mL d'eau milliQ (+ indiquer P6, nom du sol, date, masse pesée, n° de répétition).
12. Ouvrir les récipients avec la clef dynamométrique sous sorbonne pour ne pas respirer les vapeurs.
13. Verser, sous sorbonne ventilée, le contenu des 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.
14. Eteindre le micro-ondes après avoir replacé la porte échantillon sur le carrousel
15. Nettoyer tous les récipients en téflon à l'eau chaude dans une bassine puis les rincer à l'eau milliQ et les faire sécher.
16. 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.

6.2. Démarche à suivre lors de l'utilisation des machines (AA ou ICP)

Quelques précisions afin de ne pas commettre d'impair :

- 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)
- Si ce n'est pas le cas suivre la démarche suivante : 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
- Consulter les fiches d'utilisation des instruments (I-AA16022014 et I-ICP14022014)
- Consulter les manuels d'utilisation des instruments (les classeurs, en salle).

Annexe 2 : Fiches Excel Pb283,3

1 : Courbe d'étalonnage de Pb				2: Evaluation de LD et LQ de l'instrument		
[Pb] ppb	Signal A	(Rq : Signal = A en GF-AAS et Signal = nb coups/s en ICP)				
0,25	0,044			Répétition n°	Signal	C calculée ppb
0,5	0,023			1	0,009	-4,469538426
1	0,035			2	0,008	-4,784323674
2,5	0,017			3	0,007	-5,099108922
5	0,032			4	0,005	-5,728679418
10	0,045			5	0,008	-4,784323674
25	0,105			6	0,006	-5,41389417
50	0,184					
Plage de sortie de la régression :				Calcul de sx	0,463351339	
nombre de mesures : 8				dans solutions dans sols		
a1	0,00317677	0,02319869	a0	LD= 3 sx	1,390054017	0,139005402 mg/kg
sa1	0,00025487	0,00514294	sa0	LQ= 10 sx	4,63351339	0,463351339
r2	0,96281699	0,01180986	s			
	155,364015	6 n-2 deg lib				
	0,02166904	0,00083684				
			a1 =	4,6200E-01	a0 =	4,5020E-01
			sa1 =	2,5487E-04	sa0 =	5,1429E-03
			int. conf. a1 =	6,2365E-04	int.conf.a0 =	1,2585E-02

Paramètres statistiques nécessaire pour calculer l'intervalle de confiance sur les inconnus		
Moyenne des concentrations des solutions d'étalonnage:	11,78125	5,920938
Estimation d'écart type sur les concentrations des solutions d'étalonnage :	17,51399313	17,51399

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

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
Répét1 (abs)	0,039	0,059	0,031	0,129	0,094	0,097
Répét2 (abs)	0,04	0,059	0,032	0,131	0,094	0,096
Répét3 (abs)	0,041	0,058	0,032	0,127	0,094	0,095
Répét 1 (ppb)	4,97401901	11,26972397	2,455737029	33,304691	22,287208	23,231563
Répét 2 (ppb)	5,28880426	11,26972397	2,770522277	33,934262	22,287208	22,916778
Répét 3 (ppb)	5,60358951	10,95493872	2,770522277	32,675121	22,287208	22,601993
Moyenne	5,28880426	11,16479556	2,665593861	33,304691	22,287208	22,916778
c + ou - (ppb)*	6,15987388	6,24407196	6,191693604	8,1749018	6,9463593	7,0043847
c max (ppb)	11,4486781	17,40886752	8,857287465	41,479593	29,233567	29,921163
c min (ppb)	-0,87106962	4,920723596	-3,526099743	25,129789	15,340848	15,912393
Teneur moy dans le sol (mg/kg)	26,5076396	54,64367441	13,42733156	322,65735	223,22924	228,30024
teneur + ou - (mg/kg)	30,8734657	30,56025822	31,18926861	79,198816	69,574913	69,778688
Teneur max (mg/kg)	57,3811054	85,20393263	44,61660017	401,85616	292,80416	298,07893
Teneur min (mg/kg)	-4,36582609	24,08341619	-17,76193705	243,45853	153,65433	158,52155
Exploitation*** mg/kg	27+/-31	55+/-31	13+/-31	323+/-79	223+/-70	228+/-70