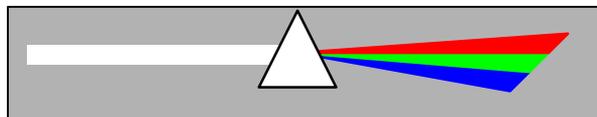
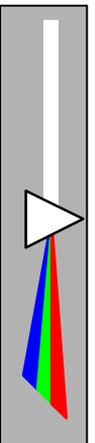


1

METHODES SPECTROMETRIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION



Techniques spectrométriques



Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

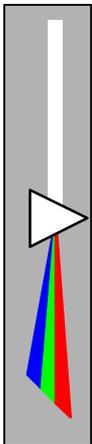
Techniques spectrométriques

Dossier SAM 1997

LES METAUX LOURDS

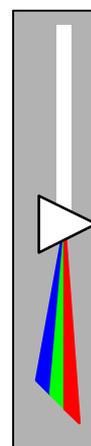
Tuteur: M. Di Benedetto

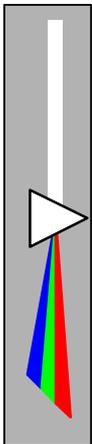
Elèves: Anfossi Stéphanie
Billiard Emmanuel
Bonnet Marie
Henriot François
Kraemer Florence
Lechenne Laurence
Le Herissier Maud
Lorin Stéphanie



SOMMAIRE METAUX LOURDS

INTRODUCTION	4
I. GENERALITES	5
I.1. DEFINITION	5
I.2. OMNIPRESENCE DE QUELQUES METAUX LOURDS	6
I.2.1. <i>Pourquoi l'homme utilise-t-il des métaux lourds ?</i>	6
I.2.2. <i>Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement</i>	8
I.2.3. <i>Distribution et impact sur l'environnement</i>	8
I.3. IMPACT SUR L'HOMME	11
I.3.1. <i>Exposition de l'homme aux métaux lourds</i>	11
I.3.2. <i>La toxicité chez l'homme</i>	12
I.4. NORMES ET REGLEMENTATION	13
II. METHODES D'ANALYSE : GENERALITES ET PREPARATION PREALABLE	15
II.1 ECHANTILLONNAGE	19
II.2 FILTRES ET MEMBRANES	21
III. METHODES CHIMIQUES	23
III.1 GRAVIMETRIE	23
III.2 COLORIMETRIE VISUELLE	23
IV. METHODES PHYSICO-CHIMIQUES	25
IV.1 POTENTIOMETRIE	25
IV.2 VOLTO-AMPEROMETRIE	26
IV.3 COLORIMETRIE : SPECTROPHOTOMETRIE	28
IV.4 CHROMATOGRAPHIE IONIQUE	29
IV.5 SPECTROMETRIE ATOMIQUE, D'ABSORPTION ET ICP	31
IV.5.1 <i>Spectrométrie d'absorption et d'émission atomiques</i>	31
IV.5.2 <i>FIA (Flow Injection Analysis)</i>	32
IV.5.3 <i>ICP33</i>	32
V. METHODES NUCLEAIRES	35
V.1 METHODE PAR OBSERVATION DE REACTIONS NUCLEAIRES	35
V.2 METHODE PAR ACTIVATION: GENERALITES	35
V.3 METHODE PAR ACTIVATION NEUTRONIQUE	37
V.4 METHODE PAR ACTIVATION PAR PHOTONS GAMMA OU PARTICULES CHARGÉES	40
V.5. SPECTROSCOPIE DE FLUORESCENCE X	41
VI. METHODES BIOCHIMIQUES: LUMINESCENCE BACTERIENNE	42
VII. COMPARAISON	44
VII.1 METHODES GLOBALES	44
VII.2 METHODES PERMETTANT LA SPECIATION	44
VII.3 COMPARAISON DES METHODES	44
BIBLIOGRAPHIE	48





1. INTRODUCTION

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine qui ont un fort impact toxicologique. Les métaux toxiques sont nombreux, mais on peut citer surtout l'arsenic, le cadmium, le plomb et le mercure. Ils ont des impacts sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

Le tableau suivant donne quelques impacts des métaux lourds sur la santé humaine :

Particules	Toxicité
Plomb	troubles du système nerveux, affection du foie et des reins
Cadmium	Affections respiratoires, troubles rénaux
Mercure	Troubles du système nerveux (mémoire, fonctions sensorielles de coordination)
Nickel	Maladies respiratoires, asthme, malformations congénitales, cancers
Chrome	Cancers, troubles dermatologiques, anémie

Les organes cibles des métaux lourds sont variés: les ions métalliques se fixent sur les globules rouges (Pb, Cd, CH₃Hg). Les métaux s'accumulent dans le foie et les reins (organes très vascularisés), les dents et les os accumulent le plomb. D'autre part, les métaux solubles dans les lipides comme le plomb tétraéthyl ou le méthylmercure peuvent pénétrer dans le système nerveux central. Le danger est encore plus grand pour les enfants car chez eux la barrière hémato-encéphalique n'est pas entièrement développée (intoxication au plomb possible). Par diffusion passive et grâce à leur solubilité dans les lipides, le cadmium, le plomb, le nickel, le méthyl-mercure, traversent le placenta et peuvent s'y concentrer.

Il a donc été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. Il existe aussi des teneurs limites des effluents en métaux lourds comme nous le verrons dans la partie sur la réglementation.

Les origines anthropiques des métaux sont diverses, on peut citer notamment l'industrie du traitement de surface (source : "l'eau et les ateliers de traitement de surfaces" par M. Joy de la société d'études et de recherches en traitements de surfaces).

L'industrie du traitement de surface (galvanoplastie, peintures...) est une source de pollution par les métaux lourds particulièrement importante. La part la plus importante de pollution industrielle apportée par cette activité est celle par les métaux (36 %). Les industries doivent rendre au milieu une eau non toxique, respectant des valeurs seuils en constituants.

Pour que les normes soient respectées il est nécessaire de faire des mesures. Les DRIRE ont encouragé la mise en place de mesures d'autocontrôle, il faut donc que les industriels soient équipés pour cela : l'utilisation de spectromètres est alors recommandable car ils sont faciles d'emploi et donnent des résultats fiables.

Mesure des métaux lourds (source : Département environnement, Faits marquants 1993)

Les métaux lourds sont aussi issus des combustions car on les trouve, à l'état de traces, dans le charbon et le fioul. Ils se retrouvent dans les cendres et dans les cheminées. On ne peut pas encore faire de mesure en continu, on prélève donc des échantillons de gaz et de poussières et on les analyse.

Les mesures des métaux lourds sont des opérations délicates à mener, d'autant plus que le nombre d'éléments est grand et qu'ils sont présents le plus souvent à l'état de traces. Les méthodes de mesure sont très variées et ont chacune leurs avantages et leurs inconvénients, le choix de l'une d'elles dépendra de l'exploitation que l'on désire faire du résultat.

Nous verrons d'abord quelques généralités sur les métaux lourds, puis les méthodes de mesure qui existent, enfin nous comparerons ces différentes méthodes.

2. I. GENERALITES

2.1. Définition

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium ($Z=11$),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

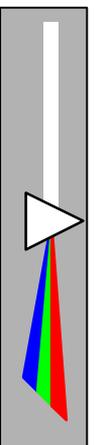
Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C_6H_5N).

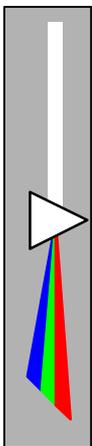
Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de **pollution** et de **toxicité** sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme.

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux lourds, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous des formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité...) au métal étudié. En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple :





Pb²⁺), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes (exemple : le salicylate de plomb, provenant de la complexation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélates (exemple : complexe de plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soient les transformations qu'elles subissent lors de leur cheminement dans l'environnement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité. L'étude de toutes ces formes de métaux lourds constitue une discipline à part entière, connue actuellement sous le terme d'étude de la spéciation des métaux lourds.

Nous exposerons successivement les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement, ainsi que les impacts observés ou supposés chez l'homme.

2.2. Omniprésence de quelques métaux lourds

2.2.1. Pourquoi l'homme utilise-t-il des métaux lourds ?

La problématique même des métaux et des métaux lourds en particulier repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits, et se retrouvent à de nombreux niveaux: métallurgie, chimie, pharmacie, énergie, etc. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer. D'ailleurs, comme le montre le tableau suivant, leur production est en augmentation par rapport à celle des années 1980.

Production mondiale (en milliers de tonnes)	Arsenic	Cadmium	Chrome	Mercur e	Plomb
dans les années 80	-	16	4 000	7	3 400
dans les années 90	50,1	18,882	12 393	1 984	8 013

2.2.1.1. L'arsenic

L'arsenic a été largement utilisé en agriculture et dans l'industrie pour éliminer une multitude d'organismes ou en réduire le nombre. Les traitements fongicides pour les semences et l'application d'insecticides sur les cultures sont des exemples d'utilisations passées, dont certaines ont été abandonnées. Aujourd'hui, l'arsenic et ses dérivés sont employés dans les applications suivantes: traitement du bois sous pression, fabrication d'émail et de céramique en verrerie, durcissement des alliages de cuivre et de plomb en métallurgie. Parmi les applications secondaires de l'arsenic, on peut citer les feux d'artifice, les microprocesseurs et les éléments « photoélectriques » dans l'industrie de l'électronique ou l'arséniure de gallium représente un nouveau semi-conducteur très prometteur.

2.2.1.2. Le cadmium

Le cadmium est récupéré lors de l'élaboration du zinc, du plomb et du cuivre. Appliqué en couche mince, il protège l'acier contre la corrosion. Il constitue les plaques négatives des accumulateurs au nickel-cadmium. Le cadmium entre dans la composition d'alliages dont il abaisse le point de fusion et d'alliages antifriction.

Absorbant fortement les neutrons lents, le cadmium est utilisé pour la commande des réacteurs nucléaires et le blindage d'appareils de mesure. Les sels de cadmium sont employés dans la photographie, la fabrication des feux d'artifice, les caoutchoucs, la porcelaine, etc.

Les oxydes de cadmium sont utilisés dans l'industrie chimique, pour la galvanoplastie, dans les accumulateurs électriques, comme stabilisants pour matières plastiques, et pigment pour émaux.

2.2.1.3. Le chrome

Le chrome, est utilisé sous forme de chromite (FeOCrO_2) dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome, utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chrome est également employé comme pigment pour la peinture, le caoutchouc, le papier, l'encre d'imprimerie, ou encore pour le tannage des peaux. Réalisé industriellement depuis 1920, le chromage est utilisé pour donner un aspect décoratif et assurer une bonne résistance à la corrosion atmosphérique.

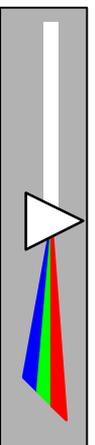
2.2.1.4. Le mercure

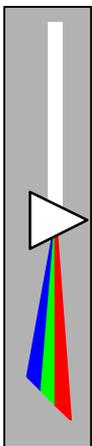
On obtient le mercure par grillage du cinabre (sulfure de mercure). Il se combine avec d'autres métaux pour former des alliages, appelés amalgames. Il permet d'extraire l'or et l'argent avec lesquels il se combine. On l'emploie dans la fabrication de thermomètres, baromètres, pompes à vides, lampes et redresseurs à vapeurs de mercure. Il sert à l'étamage des glaces, à la fabrication de colorants, il entre dans la composition des cosmétiques (mascara), des adhésifs, des filtres des systèmes à air conditionné, etc.

Employé en thérapeutique depuis l'Antiquité, le mercure a perdu de son intérêt au profit d'autres médicaments plus actifs et moins toxiques. Sont parfois employés le bichlorure (sublimé) comme antiseptique, le protochlorure (calomel) comme purgatif, les oxydes jaunes et rouges en pommades dermatologique et ophtalmologique. En France, on utilise de moins en moins pour la désinfection des plaies la mercurescéine et le mercurobotol.

2.2.1.5. Le plomb

La fabrication des accumulateurs constitue la principale utilisation du plomb (environ 50 % de la consommation totale). Les caractères d'imprimerie, les gaines de câbles électriques et les tuyaux pour les canalisations d'eau et de gaz constituaient des marchés importants qui ont considérablement diminué. D'autres comme les bandes et les tables de plomb laminé pour les couvertures et l'insonorisation dans le bâtiment, le plomb de chasse, les capsules de bouteilles et les métaux d'apport pour soudures se maintiennent ou éventuellement progressent. Les plaques de plomb sont utilisées dans la lutte contre la corrosion (industrie chimique) et dans la protection contre les rayonnements (installations utilisant les rayons X ou γ , énergie nucléaire). Le plomb entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion et d'alliages antifriction (avec de l'étain ou du cuivre). Les composés chimiques du plomb sont importants pour leurs applications industrielles: matière active des accumulateurs, cristallerie, verrerie technique (tubes de télévision), fabrication des pigments, de peintures anticorrosion, de stabilisants pour les plastiques, de glaçures pour les céramiques et les poteries, etc. Les additifs à base de plomb





(plomb tétraéthyle) ont joué un rôle important dans l'industrie des carburants grâce à leurs propriétés antidétonantes, mais sont de moins en moins employés à cause de la pollution atmosphérique qu'ils engendrent.

Les principales sources de plomb se trouvent en Australie, aux Etats-Unis, au Canada, au Mexique, au Pérou et en Russie. Les Etats-Unis consomment la moitié de la production mondiale.

Le plomb est le métal non ferreux le plus récupéré et recyclé.

2.2.2. Origines naturelles et humaines des métaux lourds dans l'environnement

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination a plusieurs origines telles que la combustion de fossiles, les gaz d'échappement des véhicules, l'incinération, l'activité minière, l'agriculture et les déchets liquides et solides. Mais elle peut également être d'origine naturelle via les volcans, l'activité des sources thermales, l'érosion, l'infiltration, etc. Le tableau suivant (tiré d'une étude de Lantzy et Mackenzie) montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel. D'autre part, le cadmium, l'arsenic, et surtout le mercure et le plomb sont introduits dans l'environnement, de façon quasi exclusive par l'homme.

Elément	Flux lié à l'homme / Flux naturel (%)
Chrome	161
Cadmium	1 897
Arsenic	2 786
Mercure	27 500
Plomb	34 583

2.2.3. Distribution et impact sur l'environnement

2.2.3.1. Contamination des sols

Les surfaces concernées par la pollution métallique sont estimées, en France, à 200 000 ha le long des axes routiers et à 400 000 ha à proximité des sites industriels.

Les métaux peuvent être soit fixés dans les roches et les sédiments, soit mobiles. Dans le premier cas, les quantités disponibles sont infimes et il n'ont aucune signification sur l'environnement. Mais lorsque les conditions changent de telle manière que les métaux redeviennent solubles, l'augmentation de la concentration devient alors une menace directe pour l'environnement du fait de l'augmentation de leur disponibilité pour les plantes. En outre, depuis quelques années, les pluies acides augmentent la mobilité des métaux dans le sol et causent donc une augmentation de leur concentration dans les produits agricoles.

2.2.3.2. Contamination de l'air

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. Les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le

paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines.

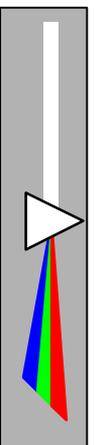
2.2.3.3. Contamination de l'eau

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car il peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexation, etc.), et car cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres:

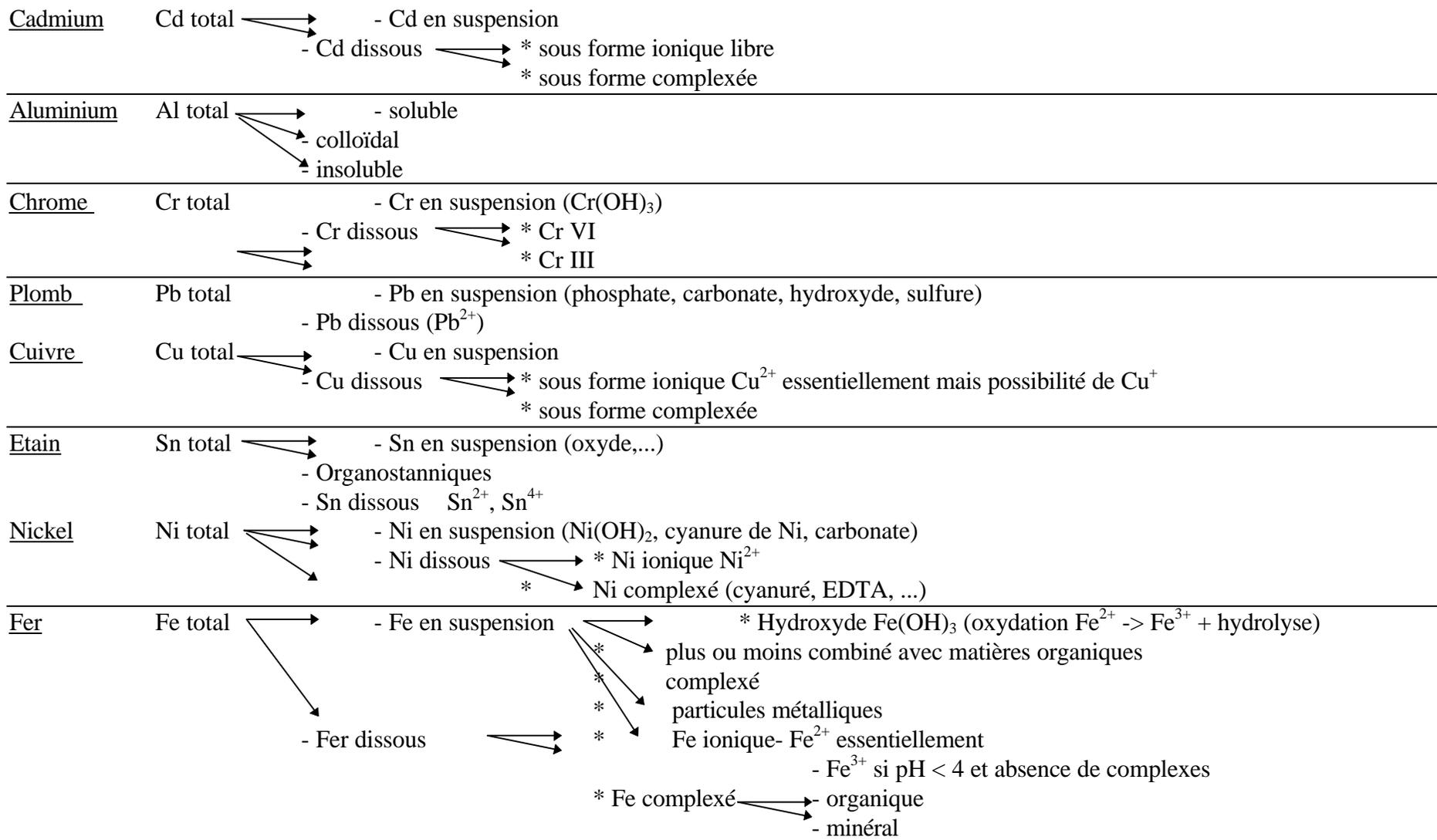
- la forme chimique initiale du métal,
- la perméabilité du sol et du sous-sol,
- la porosité du sol,
- le pH: dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxydes métalliques,
- l'activité biologique: certains micro-organismes ont la capacité d'ingérer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogénèse,
- le potentiel redox du sol,
- la composition minéralogique du sol: il peut y avoir formation de composés,
- la teneur en matières organiques du sol:(complexation des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes: les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc.

Le tableau qui suit indique des différentes formes sous lesquelles on retrouve les métaux dans les eaux.



Présence des métaux dans les eaux:



2.3. Impact sur l'homme

2.3.1. Exposition de l'homme aux métaux lourds

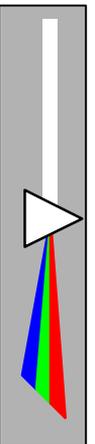
Les pages précédentes nous ont révélé le caractère omniprésent des métaux lourds dans notre environnement habituel. Toutefois, les conséquences de cette omniprésence seraient moindres si elle n'était pas associée à un risque direct de contamination pour l'homme. De manière très intuitive, on comprend qu'à terme, l'homme qui peut se trouver à tous les échelons du cycle de répartition des métaux lourds dans l'environnement, va en absorber par différentes voies et devenir lui-même réservoir de métaux lourds avec des conséquences probables sur sa santé. C'est ce passage des métaux lourds de l'état de polluants du sol, de l'air et des eaux à celui d'éléments toxiques absorbé en quantité suffisante pour nuire que nous allons étudier plus précisément dans ce paragraphe.

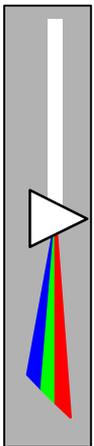
Les polluants peuvent atteindre l'homme par passage à travers la peau, ingestion (diffusion par gradient de concentration jusqu'à la circulation sanguine; le plomb et le cadmium peuvent prendre la place du calcium et de la vitamine D en cas de carence) ou par inhalation (les vapeurs peuvent se dissoudre dans les muqueuses du système respiratoire ou arriver dans la circulation sanguine par l'intermédiaire des alvéoles pulmonaires - le mercure et le plomb tétraéthyl peuvent être à l'état vapeur à température ambiante - ; quant aux particules, celles de diamètre supérieur à 20 μm sédimentent mais celle de diamètre compris entre 10 et 20 μm ont un impact sur le naso-pharynx, celle de diamètre compris entre 1 et 5 μm sédimentent dans la trachée, celles de diamètre inférieur à 1 μm atteignent les bronchioles et la circulation sanguine.

2.3.1.1. Absorption par voie respiratoire

Beaucoup de métaux lourds se trouvent dans l'air sous une forme inhalable par l'homme et peuvent être à l'origine d'une contamination par la voie respiratoire. Plus encore que dans les sols, l'eau ou les aliments, cette présence des métaux lourds dans l'air est difficile à mettre en évidence et à éviter. En l'état actuel de la contamination de l'air, on peut dire que les phénomènes toxiques aigus ne s'observent pratiquement que dans des situations locales très particulières (concentration forte dans une pièce mal aérée...) mais on ne sait presque rien de la contribution de ces métaux lourds sous forme volatile dans les phénomènes de toxicité chronique.

Les métaux lourds dans l'air peuvent se trouver principalement sous deux formes : soit sous forme gazeuse pour certains composés métalliques volatiles ou dont la pression de vapeur saturante est élevée (c'est le cas du mercure même à température ambiante); soit sous forme de composés métalliques solides, déposés sur les très fines particules ou poussières formées lors des phénomènes de combustion (c'est le cas du plomb sur les particules formées dans les moteurs à explosion et le cas de tous les métaux sur les particules formées dans les incinérateurs d'ordures ménagères). Pour des raisons de thermodynamique et de cinétique, les métaux lourds présents ont en effet tendance à s'accumuler sur les particules solides formées lors des réactions de combustion. Dans les deux cas (gaz ou fines particules), les métaux peuvent pénétrer dans les voies aériennes supérieures lors d'une inhalation normale et, si la taille des particules le permet, atteindre les alvéoles pulmonaires, véritables échangeurs air/sang d'où ils diffusent (gradient de concentration) dans le torrent circulatoire et sont solubilisés dans le sang de la personne





exposée. Présents dans la circulation sanguine, les métaux peuvent alors atteindre tous les organes, ce qui fait de la voie respiratoire une voie de contamination très efficace.

2.3.1.2. Absorption par voie orale

2.3.1.2.1. La contamination de la chaîne alimentaire et la bioaccumulation

Les métaux lourds contenus dans notre environnement (eau, air, sols) peuvent, par des cycles parfois complexes, se retrouver dans une étape végétale de notre chaîne alimentaire et entraîner une contamination de l'homme par voie orale. Toutefois, un simple passage passif dans notre chaîne alimentaire aurait un impact limité, sans l'existence d'un phénomène très particulier pour les métaux lourds qui est la **bioaccumulation**. C'est donc ce phénomène de bioaccumulation que nous allons décrire brièvement.

La bioaccumulation est un phénomène, existant pour les métaux lourds mais également mis en évidence pour d'autres composés chimiques, qui a pour conséquence une concentration en polluant dans un organisme vivant supérieure à la concentration de ce polluant dans le biotope de l'organisme. Au-delà de cette définition, qui sert à comprendre l'utilité des bio-indicateurs (organismes vivants dont la contamination est révélatrice de la pollution du biotope), dans le cas des métaux lourds, c'est la bioaccumulation qui se transmet tout au long de la chaîne alimentaire qui explique que l'homme puisse être exposé à des quantités dangereuses de métaux lourds par son alimentation.

Cette bioaccumulation est le fait des êtres vivants qui peuvent être végétaux ou animaux. Pour tous les métaux lourds, il est possible de trouver une plante ou un animal appartenant à la chaîne alimentaire de l'homme qui sert d'accumulateur vivant de métaux lourds. A l'inverse, il existe très peu d'espèces capables de détoxifier ou d'éliminer efficacement ces métaux lourds de la chaîne alimentaire. Par conséquent, lorsqu'un bioaccumulateur de métaux lourds apparaît dans la chaîne alimentaire, ses effets sur la teneur finale des aliments se poursuivent jusqu'à l'homme (lorsqu'il n'y a pas intervention de plusieurs bioaccumulateurs, ce qui est souvent le cas). Si on ajoute à cela que l'homme lui-même ne possède pas de métabolisme efficace des métaux lourds susceptible de les éliminer, on comprend comment peut survenir la toxicité chez l'homme (qui devient lui-même un bioaccumulateur).

2.3.1.2.2. Contamination de l'eau et des boissons

Dans la chaîne alimentaire de l'homme, les aliments ne sont pas les seuls à être contaminés par des métaux lourds, les boissons peuvent l'être également. Nous avons vu dans le chapitre précédent des causes possibles de contamination de l'eau. Les eaux de boisson que nous utilisons quotidiennement participent donc à notre contamination chronique en métaux lourds, même si leur participation reste faible.

2.3.2. La toxicité chez l'homme

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie.

1. Les êtres humains sont organisés.

En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie.

2. Les être humains réagissent.

Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations.

3. Les êtres humains métabolisent.

Comme nous l'avons vu plus haut, les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne.

4. Les êtres humains se reproduisent.

Certains métaux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité.

Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement .

2.4. Normes et réglementation

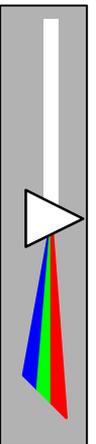
Après s'être intéressés à la mesure en continu des polluants majeurs tels que le dioxyde de soufre (SO₂), l'oxyde d'azote (NO) et les poussières, les nouvelles réglementations se sont penchées sur le problème des métaux lourds. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvés pour certains.

L'arrêté du premier mars 1993, relatif aux prélèvements et à la consommation d'eau ainsi qu'aux rejets de toute nature des installations classées pour la protection de l'environnement soumises à autorisation, fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement. Cet arrêté s'applique à toutes les installations classées pour la protection de l'environnement, dont font partie la plupart des activités très polluantes précédemment citées (usines de traitement de surface, incinérateurs...). Notons que cet arrêté a récemment été cassé par une décision de justice, notamment en raison de ses normes trop restrictives en matière de métaux lourds. Ceci nous conforte dans l'idée que la problématique des métaux lourds n'est pas suffisamment prise en compte.

Le chapitre IV de cet arrêté fixe les valeurs limites de rejet, « sur la base de l'emploi des meilleures technologies disponibles à un coût économique acceptable, et des caractéristiques particulières de l'environnement ».

Pollution de l'air :

L'article 27 fixe les valeurs des émission atmosphériques à ne pas dépasser :



Eléments et leurs composés	Débit massique horaire total (g/h)	Valeur limite de rejet (mg/m ³) pour la somme des éléments
Cd + Hg + Tl	> 1	0,2
As + Se + Te	> 5	1
Sb + Cr + Co + Cu + Sn + Mn + Ni + Pb + V + Zn	> 25	5

Pollution des eaux superficielles : les valeurs limites sont fixées pour :

- un débit relatif au cours d'eau concerné,
- une température qui doit être inférieure à 30°C,
- un pH qui doit être compris entre 5,5 et 8,5 ou 9,5 s'il y a neutralisation chimique.

L'article 32 fixe les valeurs limites :

Eléments	Rejet (g/j)	Valeur limite (mg/l)
Cr VI	> 1	0,1
As et ses composés	> 1	0,1 (en As)
Pb et ses composés	> 5	0,5 (en Pb)
Cr et ses composés	> 5	0,5 (en Cr)
Fe + Al et leurs composés	> 20	5 (en Fe + Al)

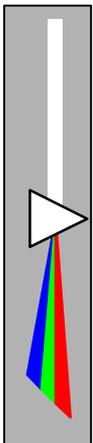
Pour le mercure et le cadmium, les concentrations maximales de rejet sont respectivement 0,05 mg/L et 0,2 mg/L. Elles sont données pour un flux spécifique, relatif à un secteur d'activité particulier.

Le chapitre V de l'arrêté fixe les conditions de rejet, et en particulier les rejets à l'atmosphère. L'une d'elles est la hauteur de cheminée qui ne peut être inférieure à 10 mètres et qui doit être déterminée suite à une étude pour les rejets qui dépassent certaines valeurs, notamment 1 kg/h de métaux.

Cet arrêté fixe également des conditions de surveillance des rejets, ainsi que des effets sur l'environnement.

L'annexe VII de l'arrêté, relative aux boues des ouvrages de traitement des eaux usées urbaines fixe la teneur maximale de ces boues en certains éléments :

Elément	Teneur maximale (mg/kg de matière sèche)
Cd	40
Cr	2 000
Hg	20
Pb	1 600



Elle détermine également la nature des sols aptes à recevoir ces boues. Un sol dont la teneur en l'un des éléments est supérieure à la valeur fixée ne peut recevoir de boues :

Elément	Teneur en un ou plusieurs éléments-traces (mg/kg de matière sèche)
Cd	2
Cr	150
Hg	1
Pb	100

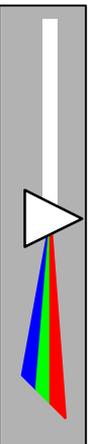
D'autre part, les sols récepteurs ne doivent pas avoir un pH susceptible de conduire à une forte mobilité des éléments traces et après l'épandage, ce pH doit être supérieur à 6.

Les concentrations maximales admissibles concernant la teneur en éléments des eaux destinées à la consommation humaine en France, correspondent aux concentrations maximales admissibles fixées par la directive CEE du 15 juillet 1980, mais sont supérieures aux normes guides fixées par cette même directive.

3. Méthodes d'analyse : Généralités et préparation préalable

Comme nous venons de le voir, les réglementations française et européenne imposent le respect d'un certain nombre de normes en matière de rejets de métaux lourds. Pour vérifier que ces normes sont appliquées, on dispose d'un certain nombre de moyens de détection et d'analyse des métaux lourds dans un gaz, dans un liquide ou dans un solide.

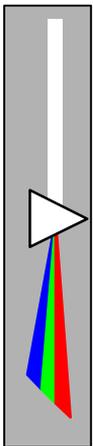
Le tableau de la page suivante recense quelques méthodes en fonction du métal considéré.



métal	méthodes d'analyse
plomb	<ul style="list-style-type: none"> • AAS¹ en direct (sensibilité: 0,2 mg/L) ou après complexation et extraction (sensibilité: 0,004 mg/L) • colorimétrie (sensibilité: 0,1 mg/L) • polarographie (sensibilité: 0.05 mg/L)
chromeIII	<ul style="list-style-type: none"> • colorimétrie (sensibilité: 0,05 mg/L) • AAS (sensibilité: 0,002 mg/L) • polarographie (sensibilité: 0,2 à 0,01 mg/L) • ICP²
cadmium	<ul style="list-style-type: none"> • colorimétrie: (sensibilité: 0,02 mg/L) • polarographie (sensibilité: 0,001 mg/L) • AAS en direct (sensibilité: 0,02 mg/L) ou après complexation et extraction (sensibilité: 0,05 à 0,001 mg/L) • ICP • neutro-activation • fluorimétrie
chromeVI	<ul style="list-style-type: none"> • colorimétrie (sensibilité: 0,005 mg/L) • AAS après extraction (sensibilité: 0,001 mg/L) • Polarographie (sensibilité: 0.001 à 0,2 mg/L) • ICP
mercure	<ul style="list-style-type: none"> • AAS • ICP
arsenic	<ul style="list-style-type: none"> • colorimétrie • ICP

¹ spectrométrie d'absorption atomique

² Inductive Coupled Plasma



Le tableau ci-dessous indique, en fonction de l'élément, la préparation préalable, les limites de rejet, et les méthodes conseillées

	limite de rejet mg/l	Echantillonnage	Délai d'analyse	Conservateur	Prétraitement	Méthodes conseillées	Technique de terrain
Cadmium	0,2	réipient en polyéthylène ou verre borosilicaté, lavé avec HNO ₃ , puis rincé à l'eau distillée	1 mois après ajout du conservateur Filtration in-situ si dosage de Cd dissous	Acidification HNO ₃ à pH < 2	Digestion acide : - destruction mat. orga. - dissolution Cd en suspension	- Polarographie - Spectrométrie d'absorption atomique	Colorimétrie
Chrome III	3,0	Comme Cd	filtration immédiate si détermination du Cr total dissous	Comme Cd	Digestion acide pour dissoudre CrIII en suspension	Spect. D'abs.at. du Cr total et différence avec le CrIV	Colorimétrie
Chrome IV	0,1	Comme Cd	24 h après ajout de conservateur Filtration in-situ	Acidification à pH < 2 avec H ₂ SO ₄		Colorimétrie à la diphénylcarbazine	Colorimétrie
Aluminium	5,0	réipient en verre ou polyéthylène lavé avec HNO ₃ puis rincé à l'eau distillée	1 mois après ajout de conservateur Filtration immédiate si nécessité de doser l'Al en solution uniquement	Acidification pH < 2 avec HCl ou HNO ₃		Comme Cd	Colorimétrie
Plomb	1,0	Comme Cd	Comme Cd	Comme Cd	Comme Cd	Comme Cd	Colorimétrie
Cuivre	2,0	comme Cd avec homogénéisation avant prélèvement nécessaire au dosage.	Comme Cd	Comme Cd	Minéralisation avec HCl pour détruire les complexes du cuivre puis ajustement du pH à 5-6.	Comme Cd	Colorimétrie
Etain	2,0	Comme Cd	1 mois maximum après ajout de conservateur	Comme Cd	Minéralisation des organostanniques (si nécessaire)	Aucune méthode en particulier	Colorimétrie

Nickel	5,0	Comme Cu	1 mois après ajout du conservateur, filtration immédiate avant acidification si Ni dissous	Comme Cd	dissolution ou minéralisation acide pour connaître Ni total	Comme Cd	Colorimétrie
Fer	5,0	Comme Cu	Comme Ni	Comme Cd possible aussi avec H ₂ SO ₄	Comme Ni	Comme Cd	Colorimétrie
Zinc	5,0	Comme Cu	Comme Ni	Comme Cd	minéralisation avec HCl et évaporation à sec ou dissolution avec HCl à chaud et ajustement du pH à 5 avec NaOH	Spectrophotométrie d'absorption atomique Colorimétrie au Zincon si photomètre ou au vert brillant	Colorimétrie

3.1. Echantillonnage

Exemple de l'Analyse chimique de l'eau

(source: Environmental Science Laboratory Manual par M. A. Strobbe, 1972)

Voici quelques règles simples à suivre absolument pour effectuer un bon échantillonnage:

Prélèvement :

Il faut :

- prélever les échantillons aussi près possible des sources de pollution,
- utiliser du matériel de conditionnement toujours propre,
- si l'eau passe par une pompe, ne pas prélever d'échantillon avant au moins 10 minutes de fonctionnement de la pompe,
- continuer à prélever de l'eau jusqu'à ce que le volume de la bouteille ait été remplacé trois fois, afin de ne pas incorporer de bulles d'air.

Choix de la taille convenable d'échantillon :

Dans certains cas, pour utiliser des méthodes de colorimétrie, on est obligé de diluer l'échantillon prélevé. On peut utiliser un tableau de dilution pour ensuite trouver les concentrations dans l'échantillon initial.

Précision :

Les volumes d'échantillon sont mesurés avec des éprouvettes graduées, sauf pour certains volumes de réactants de l'ordre du ml à rajouter éventuellement, dans ce cas on utilise une pipette.

Température :

Pour une précision convenable, il faut que la température soit comprise entre 20 et 27°C.

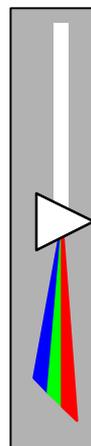
Interférences :

Pour éviter les interférences entre éléments de l'échantillon, on est souvent amené à rajouter des réactifs spécifiques ou à effectuer un traitement préalable particulier.

En ce qui concerne l'air, le problème est encore beaucoup plus délicat. Un prélèvement à l'air libre est soumis au mouvement de l'air. Il est très difficile d'obtenir un échantillon représentatif. Si on aspire à travers un filtre, il faut tenir compte de la vitesse différente des particules. La position du collecteur est aussi très importante (verticalité ou horizontalité). Aujourd'hui il existe pour certaines mesures des normes. Par exemple, dans les conduits de cheminée des usines d'incinération, une norme définit les conditions de prélèvement.

Méthode de référence pour déterminer les teneurs en Pb, Cd, Ni, As dans l'air

Le groupe de travail WG14 de l'ISO a été chargé de préparer une norme, utilisée comme méthode de référence, pour mesurer des teneurs en particules de Pb, Cd, Ni et As de taille inférieure à 10 μm . Cette norme porte d'une part sur l'échantillonnage et d'autre part sur l'analyse.



Le matériel utilisé répond donc à des critères très précis, notamment en ce qui concerne les filtres.

- L'échantillonnage est à effectuer selon la norme EN 12341
- L'analyse est effectuée par les méthodes de spectrométrie d'absorption atomique et d'ICP, selon une norme que le groupe WG14 est chargé d'établir, après avoir effectué des tests.

Prélèvement de poussières dans une veine gazeuse

La méthode de prélèvement de poussières dans une veine gazeuse permet d'analyser les rejets en métaux lourds contenus dans les fumées d'usines, par exemple, et ce, de manière normalisée. La norme X 44-052 qui date de février 1974, définit cette méthode.

Principe

Afin d'avoir un échantillon de poussières représentatif des poussières présentes dans le conduit étudié, on effectue des prélèvements isocinétiques. Ceux-ci permettent de collecter des particules de poussières de toutes les tailles présentes, et non uniquement les particules les plus légères.

Pour ce faire, on mesure au moyen d'un tube de Pitot la vitesse moyenne V d'écoulement du gaz en chaque point de prélèvement. Ce tube de Pitot est une installation assez importante en taille (de l'ordre du mètre). On place ensuite des sondes en chacun de ces points, et on règle la vitesse d'aspiration V' des échantillons de sorte qu'elle soit égale à V .

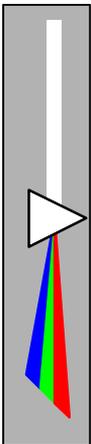
Validité des mesures

Les choses seraient simples si V était constante, ce qui n'est pas le cas. On considère qu'une mesure est valide si, pendant la durée de prise d'échantillon d'une ligne de prélèvement, V ne diffère pas de plus de 10% par rapport à la vitesse moyenne obtenue pendant l'exploration préalable.

Prise de mesures

L'emplacement des points de mesure est lui aussi réglementé, au paragraphe 5.2.1 de la norme NF X 44-051.

En résumé, la section de mesure, dont l'emplacement est lui même réglementé, doit être divisée en sections de même aire, dont les centres de gravité sont les lieux d'où l'on aspire les échantillons de fumée. Le nombre de points de mesure est d'autant plus grand que le diamètre du conduit, l'hétérogénéité des poussières, la précision recherchée et l'écart entre conditions réelles et conditions idéales sont importants.



3.2. Filtres et membranes

Sources: *Capabilities of supported liquid membranes for metal speciation in natural waters: application to copper speciation*
Trace measurement and speciation by supported liquid membrane, advantage of hollow fibre as support

Un métal peut être présent sous différentes formes et chacune d'elle peut avoir un impact différent : il est donc nécessaire de déterminer la teneur en chacune des formes du métal.

Les méthodes disponibles pour cela sont des techniques électroanalytiques (comme la potentiométrie, l'ASV (*anodic stripping voltametry*), l'ACSV (*adsorptive cathodic stripping voltametry*), des membranes échangeuses d'ions, la dialyse, l'extraction liquide-liquide, l'ultrafiltration).

Cependant ces méthodes ont des inconvénients. Ainsi, la potentiométrie mesure le métal libre en solution, mais est peu sensible. L'ASV est l'une des méthodes les plus sensibles mais présente des problèmes d'adsorption. L'ACSV est très sensible et valable pour de nombreux éléments mais elle engendre de nombreux problèmes d'interférence et d'adsorption. Quant à l'ultrafiltration, elle est valable pour de nombreux éléments, ne perturbe pas le système, mais ne s'applique qu'à des complexes ayant des ligands macromoléculaires, de plus elle réclame une durée importante pour l'analyse. La dialyse a également une durée de mise en oeuvre trop grande.

Il existe une méthode alternative qui consiste à combiner séparation et concentration avec une méthode sensible de détection comme l'ASV ou l'ETAAS (*atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization*).

Pour séparer et concentrer la solution à analyser, on utilise une membrane SLM (supported liquid membrane). Ses avantages sont les suivants:

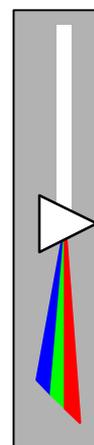
- procédé simple et peu coûteux,
- très sélectif,
- ne perturbe pas le milieu analysé,
- la séparation, la concentration et la détection simultanées sont possibles,
- le procédé est automatisable,
- il est applicable à de nombreux éléments.

On détermine ensuite la concentration en ions métalliques par spectrométrie d'absorption atomique ou par voltampérométrie. La sensibilité est de $2 \cdot 10^{-10}$ M.

Source: extraction and preconcentration device for chemical analysis in liquids and integrated sensor based on this system.
Micheli and cie, university of Geneva

La méthode par extraction et pré-concentration permet d'effectuer une analyse chimique grâce au couplage d'une membrane SLM (supported liquid membrane) avec un détecteur.

La membrane SLM est couverte d'un solvant non miscible dans l'eau, qui contient un agent complexant capable de retenir les ions recherchés et de les faire migrer par diffusion vers une solution contenant un ligand plus fort. C'est cette deuxième solution que l'on utilise pour l'analyse.



Les types de cellules à SLM existantes ne sont pas utilisables in-situ et ne permettent pas de détecter les très faibles concentrations. Pour pallier à cet inconvénient a été inventé un nouveau capteur nommé fibre creuse (« hollow fibre »), du même type que la membrane, mais qui permet la pré-concentration, les mesures in-situ, et peut fonctionner en ligne. Son temps de réponse est de quelques minutes à quelques heures. D'autre part, sa limite de détection est très basse (10^{-12} à 10^{-13} M contre 10^{-6} à 10^{-7} M pour les méthodes « classiques »).

On peut associer cette fibre à des détecteurs voltampérométriques, des électrodes sélectives vis-à-vis du métal cherché, un détecteur à fluorescence ou à absorption UV-VIS.

Les avantages de cette fibre sont :

- sa petite taille
- son faible coût
- le fait que l'analyse directe est possible
- le fait que l'élément sensible (la fibre) est petit, donc perturbe peu le milieu
- sa sensibilité à la spéciation
- sa très haute sensibilité.

Matières en suspension dans l'eau, source AFNOR, NF T 90-105, Juin 78

L'utilisation de filtres pour récupérer les métaux présents dans une solution est ancienne.

Il existe trois méthodes pour mesurer les matières en suspension dans l'eau :

- la filtration sur disque filtrant en fibres de verre,
- la filtration sur cadre d'amiante,
- la centrifugation,

La centrifugation n'est utilisée que si les deux premières méthodes conduisent à l'obstruction des filtres ou si la durée de filtration doit dépasser une heure. Pour que les deux premières méthodes soient valides, il est nécessaire que le filtrat obtenu soit limpide.

Bien sûr, pour obtenir de bonnes mesures, il faut effectuer l'analyse le plus tôt possible après le prélèvement et ôter les matières grossières au préalable.

La façon de procéder pour chacune de ces méthodes est la suivante :

- filtration sur disque filtrant en fibres de verre :

On filtre puis on sèche à 105°C . Ensuite on pèse.

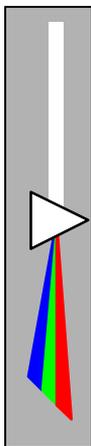
L'appareillage utilisé est un équipement de filtration sous vide ou sous pression (1-2 bar), et des disques filtrants en fibre de verre (par exemple MILLIPORE AP 20, SARTORIUS SM 13400, WHATMAN GF/C, DURIEUX D 28, GELLMANN G/A, SCHLEICHER 55-6).

Il y a des conditions à respecter sur l'échantillon. Il faut que son volume soit supérieur ou égal à 100 ml et que la masse de matières retenues sur le filtre soit supérieure à 1 mg/cm^2 de filtre, ou que le volume soit supérieur à 500 ml.

- filtration sur cadre d'amiante :

Cette méthode n'est plus utilisable en raison de la réglementation.

On préparait un creuset filtrant avec la couche d'amiante, puis on filtrait. Ensuite on séchait le filtre à 105°C , puis on pesait. L'appareillage utilisé était un creuset filtrant en verre borosilicaté (de porosité $20 \mu\text{m}$, de diamètre 40 mm, de masse voisine de 40 g), un équipement de filtration sous vide, et de l'amiante cordé ou en fibres.



Le volume filtré devait être supérieur à 100 ml pour une masse retenue supérieure à 50 mg. La durée de l'analyse était longue car il fallait au moins 6 h de filtrage au cours de celle-ci.

- centrifugation :

On centrifuge, puis on sèche à 105°C et on pèse.

L'appareillage nécessaire est une centrifugeuse 28 000 à 32 000 m/s² en surface du liquide, il faut qu'elle soit munie de pots de 200 ml au moins, si possible 500 ml. L'échantillon doit avoir un volume tel que les matières en suspension aient une masse supérieure à 30 mg. Le temps de centrifugation est supérieur à 40 mn.

4. Méthodes chimiques

4.1. Gravimétrie

Référence sur la précipitation :

Cours de Chimie (tome II - métaux) par H.Pariselle aux éditions Masson (1956)

Principe

La méthode gravimétrique est une méthode ancienne, dont le principe est le suivant :

On considère un échantillon liquide, dans lequel des ions Ag⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, etc. sont en solution. On les fait précipiter, et après filtration, on récupère le précipité et on le pèse. Les constantes de précipitation des différents ions étant connues, on déduit de la masse du précipité la quantité d'Ag⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, etc.

Cette méthode est attrayante parce qu'elle est simple, mais elle présente plusieurs inconvénients majeurs :

- Quand on veut doser des quantités de métaux lourds, on s'attend à ce qu'elles soient faibles ce qui implique de réaliser une excellent filtration et une pesée parfaite. Par exemple, il est impossible de mesurer des concentrations de l'ordre de 5 mg par litre.
- D'autre part, il faut que l'échantillon étudié ne soit pas trop complexe: la soude, par exemple, ne précipite pas spécifiquement les ions Cu²⁺. Elle fait précipiter la plupart des métaux lourds, avec des constantes de précipitation différentes, qui plus est. On a donc un problème de spéciation.

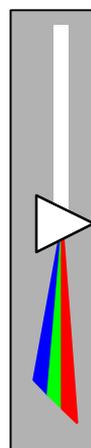
Avantages

Ce genre de méthodes chimiques a tout de même un aspect positif, si l'on se place d'un point de vue qualitatif, c'est à dire si l'on veut juste détecter la présence d'un métal lourd particulier. Les précipités sont en effet colorés, et ils permettent de caractériser certains ions. Par exemple, la potasse donne un précipité bleu d'hydroxyde Cu(OH)₂ avec le cuivre, qui devient noir à l'ébullition, par suite de sa déshydratation. L'ammoniac donne le même précipité, mais il disparaît s'il y a excès d'ammoniac, la liqueur devenant bleu foncé (eau céleste).

Un autre avantage de cette méthode est son coût peu élevé.

4.2. Colorimétrie visuelle

Nous venons de voir que des méthodes chimiques permettent d'obtenir des résultats qualitatifs sur la présence d'ions métalliques dans un liquide. En fait, concrètement,



lorsque par exemple un cours d'eau subit une pollution importante, les équipes envoyées sur place utilisent en première approche des méthodes de colorimétrie.

Principe de la méthode

On utilise des bandelettes dont le principe est proche de celui du papier pH. Différentes substances sont placées sur le bout de la bandelette que l'on trempe dans l'échantillon (nécessairement liquide) que l'on souhaite étudier. On compare ensuite la couleur de la partie trempée dans le liquide avec une référence donnée par le fabricant de la bandelette, et on en déduit une concentration indicative en Cu^{2+} , par exemple.

Les produits existants

Les bandelettes Merckoquant

Il existe ainsi des bandelettes Merckoquant du fabricant Merck permettant de détecter sélectivement la présence :

- d'aluminium
- d'argent
- de chrome
- de cobalt
- de cuivre
- d'étain
- de fer
- de manganèse
- de molybdène
- de nickel
- de plomb

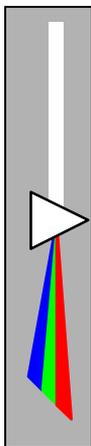
La rapidité du résultat (1 à 2 minutes) permet d'orienter la suite de l'analyse, ce qui est très appréciable. En outre, le prix d'une bandelette est de l'ordre du franc.

Malheureusement, la sensibilité des bandelettes ne permet de mettre en évidence que des taux très élevés de polluants, à partir de 5 à 10 mg, c'est-à-dire très en dehors des taux prescrits dans les normes. Autrement dit, ces bandelettes ne présentent un réel intérêt qu'en cas de "pic" de pollution.

Les coffrets Microquant et Aquaquant

Le fabricant Merck propose également des coffrets qui permettent de doser des métaux lourds dans des solutions, et ce dans des gammes de concentrations correspondant aux normes en vigueur (voir tableau en annexe). Les coffrets Microquant et Aquaquant permettent de tenir compte de la coloration propre de l'échantillon analysé. Ils contiennent deux tubes à essai dont l'un reçoit l'échantillon seul et l'autre l'échantillon additionné de réactifs. Leur utilisation est très simple : il suffit de faire tourner le disque coloré de référence fourni jusqu'à obtenir une coloration identique des deux tubes. Le résultat du "dosage" est alors affiché dans une fenêtre du boîtier.

Ces méthodes sont d'un coût peu élevé : un coffret Aquaquant spécifique au fer coûtait ainsi environ 500 Francs en 1990, et le coût d'une analyse était alors d'environ 2 francs. En outre, ces méthodes offrent l'avantage de la probabilité. La précision des mesures effectuées peu être améliorée à faible coût (environ 500 F de surcoût) en évaluant les couleurs non pas visuellement, mais à l'aide de petits spectrophotomètres.



Références de fabricants:

Laboratoires Merck-Clévenot S.A.
Division chimie
5 à 9, rue Anquetil
94736 Nogent-sur-Marne Cedex
Tel: 02 43 94 54 00

Dr LANGE France SARL
24, rue Utrillo
93370 Montfermeil
Tel: 01 43 32 36 95

5. Méthodes physico-chimiques

5.1. Potentiométrie

*Sources: Principles of instrumental analysis, International Edition
document catalogue de Orion Research
document catalogue de Environmental Technologies Group, Inc.*

Principe de fonctionnement

Les méthodes potentiométriques sont fondées sur la mesure d'un potentiel électrochimique d'une solution en l'absence de courant électrique. La concentration en ions est alors obtenue en fonction du potentiel mesuré à une électrode à membrane spécifique à chaque ion.

L'équipement nécessaire à la mise en place de ces méthodes est simple et requiert une électrode de référence, une électrode de mesure et un système de mesure des potentiels électrochimiques.

Le potentiel de l'électrode de référence doit être connu et ne doit pas dépendre de la composition de la solution. Il doit aussi rester constant. Les électrodes de référence idéales doivent être réversibles, obéir à l'équation de Nernst, donner un potentiel constant au cours du temps et revenir au potentiel d'origine après avoir été utilisées. Mais de telles électrodes n'existent pas, les électrodes les plus utilisées sont les électrodes au calomel ou au chlorure d'argent.

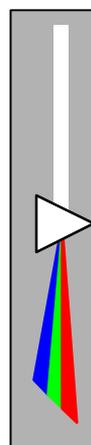
Les électrodes de mesure utilisées pour l'analyse des métaux lourds sont des électrodes à membrane liquide ou plastique.

Avantages des méthodes potentiométriques

Les méthodes potentiométriques ont de nombreux avantages : elles sont simples donc peu coûteuses. De plus, les appareils de mesure utilisant de telles méthodes sont en général portables.

Ces méthodes sont également rapides, et peuvent donc être utilisées comme méthodes en ligne: une mesure demande en général quelques minutes pour être réalisée.

Un appareil est capable de mesurer plusieurs métaux lourds : il suffit de disposer d'électrodes de mesure adaptées à l'ion que l'on souhaite détecter. De plus, le choix de cette électrode dépend également de la rapidité et de la précision exigée, de la gamme de concentration, du type d'échantillon et du lieu de la mesure.



Inconvénients des méthodes potentiométriques

L'utilisation d'électrodes nécessite la réalisation d'un étalonnage. Il faut donc utiliser des solutions de concentrations connues.

De plus, pour détecter la présence d'un métal lourd, il faut utiliser une électrode spécifique à chaque ion. Il faut donc connaître au préalable quels sont les ions susceptibles d'être présents dans la solution.

Il y a aussi un problème de spéciation : les méthodes potentiométriques ne permettent de doser que les métaux sous forme d'ions.

Enfin, les performances de cette technique sont parfois limitées par des interférences. Celles-ci peuvent être provoquées par des variations de pH ou de température par exemple, mais ces interférences sont en général peu importantes.

Matériel utilisé

Le METALYZER™ 3000 est un appareil d'analyse des métaux lourds utilisant comme principe de mesure les méthodes potentiométriques.

Les caractéristiques de cet appareil sont les suivantes :

- il est portable,
- le temps d'analyse pour un ion donné est de trois minutes,
- il est très facile d'utilisation et son utilisation ne requiert pas de connaissances particulières,
- il est capable d'analyser plusieurs métaux lourds (13 métaux dont l'arsenic, le zinc, le nickel, le mercure, le sélénium...),
- son seuil de détection d'un métal est de: 5 - 300 ppb pour le plomb et le cadmium et de 70 - 3000 ppb pour le cuivre,
- le coût de cet appareil est faible: il faut compter environ 25 000 FF pour l'appareil lui même plus 100 FF par électrode de mesure.

5.2. Voltampérométrie

Principe de fonctionnement.

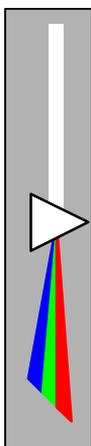
Les méthodes voltampérométriques sont des méthodes électroniques fondées sur la mesure d'un courant fonction d'un potentiel appliqué à l'échantillon sous des conditions spécifiques favorisant la polarisation.

La voltampérométrie est d'une très grande valeur pour l'identification et l'analyse d'oligo-éléments métalliques. Les recherches propres aux degrés d'oxydation des métaux et à la redissolution des métaux lourds sont impensables sans les méthodes voltampérométriques. De nombreux composés organiques peuvent également être déterminés par polarographie ou par voltampérométrie.

En général pour accroître la polarisation, les électrodes utilisées dans ces méthodes sont des *microélectrodes* de quelques millimètres carré au maximum.

La variable potentiel d'excitation est transmise grâce à une cellule contenant une microélectrode. Il en résulte alors un courant de réponse. Plusieurs types de potentiels peuvent être émis : les potentiels peuvent varier en fonction du temps de façon linéaire, ou comme la somme d'une fonction carrée et d'une fonction linéaire, comme une fonction carrée croissante ou bien encore de façon triangulaire.

Historiquement la première méthode est celle où le potentiel varie de façon linéaire par rapport au temps. En général le potentiel croît ou décroît de 2 à 5 mV/s. Le courant résultant est en général en milliampère, fonction du potentiel appliqué à l'électrode.



Dans les années soixante, les méthodes de pulsation polarographiques (qui appartiennent aux méthodes voltampérométriques), apparurent. Ces méthodes se révélèrent bien plus rapides et efficaces que les méthodes spectroscopiques.

Une description plus détaillée de ces méthodes est disponible dans "*Principles of Instrumental Analysis*" édition SKOOG/LEARY. On peut y trouver des détails précis sur les types d'électrodes employées, sur les courants obtenus ainsi que sur les formes des différents types de potentiels choisis pour les expériences.

Matériel employé.

- *Oméga-Metrohm* commercialise le VA TRACE ANALYSER. Le VA 693 est un appareil d'une grande flexibilité pour l'analyse des traces et d'ultra-traces. Les caractéristiques de cet appareil sont les suivantes :
 - ◇ Le maniement est aisé.
 - ◇ L'écran peut fournir des résultats à tous moments durant l'expérience.
 - ◇ Des sorties et interfaces bidirectionnelles permettent de connecter une balance, un ordinateur ou une imprimante.
 - ◇ De plus l'évaluation est constamment actualisée au cours de la détermination.
- GAT commercialise le TEA 3000 Trace Element Analyser. Cet instrument ne nécessite pas de périphériques. Les paramètres sont contrôlés via un moniteur qui permet aussi la visualisation des résultats et des courbes. Une imprimante intégrée permet de garder une trace des valeurs.
- La société australienne CHEMTRONICS Ltd commercialise L'OVA 300 instrument d'analyse de traces. Cet instrument mesure la concentration de métaux (Ag, As, Au, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Pb, Sb, Ti, et Zn). En général le seuil de détection est de 10 ppb et le maximum est de 100 ppm.
- CITA produit l'automate AML 8 destiné à surveiller la concentration de métaux lourds dans les effluents liquides des installations industrielles. Il répond notamment aux besoins des ateliers de traitements de surfaces soumis à l'auto-surveillance. Cet automate de conception modulaire peut également répondre à des contrôles divers : eau potable, industries chimiques. L'automate est conçu avec comme objectifs :
 - ◇ d'aider l'industriel à effectuer l'auto-surveillance sans contrainte,
 - ◇ d'intégrer un appareil dans le processus de fabrication,
 - ◇ de fournir des résultats réguliers d'analyses fiables et archivables dans le respect des souhaits de l'administration.

Principe de mesure :

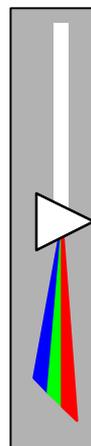
Selon le besoin de l'utilisateur, l'appareil analyse jusqu'à 8 éléments parmi les suivants : Cuivre, Cadmium, Chrome 3, Chrome 6, Fer, Nickel, Plomb, Zinc.

L'automate est doté d'un dispositif de gestion des seuils d'alarmes en cas de pollution accidentelles.

Principe d'analyse :

L'automate utilise la technique électrochimique de la polarographie, qui est la seule méthode fiable et suffisamment sensible pour répondre aux besoins de l'analyse des métaux lourds.

C'est une méthode de mesure fondée sur l'interprétation d'une courbe intensité potentiel sur l'électrode à goutte de mercure pendante.



La réponse obtenue est un courant dû à l'oxydation ou à la réduction des composés présents dans le milieu ou présent dans la goutte de mercure. Cette courbe détermine deux grandeurs pour chaque espèce dosée : un potentiel identifiant le type de métaux lourds et un courant donnant la concentration de métaux lourds.

Avantages des méthodes voltampérométriques.

Ces méthodes ne nécessitent qu'une faible quantité d'échantillon.

Cette méthode est très largement utilisée par les chimistes pour des études fondamentales d'oxydoréduction, d'adsorption, et de mécanismes transferts électroniques. Depuis les années cinquante ces méthodes analytiques sont largement supplantées par les méthodes spectrométriques (où le traitement numérique est plus efficace) mais les méthodes voltampérométriques restent pratiques pour la recherche de la présence de certaines molécules.

Depuis les années soixante des progrès significatifs ont été réalisés en ce qui concerne la sensibilité et la sélectivité de cette méthode. Dans le même temps l'apparition et la maîtrise des amplificateurs opérationnels ont permis des développements relativement peu coûteux rendant la commercialisation plus facile et donc l'utilisation valable pour une grande majorité des chimistes, en particulier ceux qui se penchent sur des problèmes d'oxydoréduction et d'adsorption.

D'un point de vue chimique la voltampérométrie et la polarographie présentent les avantages suivants :

- Les teneurs en métaux de l'ordre du ppb et de l'ordre du ppt peuvent être déterminés (partie par billion et partie par trillion soit 1 ppb=1 ng/g et 1 ppt= 1 pg/g)
- Souvent plusieurs éléments peuvent être déterminés par un seul passage.
- Les échantillons à haute teneur en sel, par exemple les saumures ou eau de mer se prêtent bien à la voltampérométrie.

D'un point de vue économique, la voltampérométrie et la polarographie se distinguent des autres méthodes par les avantages suivants :

- Les coûts d'acquisition sont raisonnables.
- Les frais courants sont faibles.
- Aucune infrastructure de laboratoire coûteuse n'est nécessaire.

Inconvénient de ces méthodes

Ces méthodes nécessitent un dosage et une pesée précise des échantillons.

Les microélectrodes sont assez fragiles et nécessitent un maniement attentif.

5.3. Colorimétrie : Spectrophotométrie

Principe

Le spectrophotomètre UV-Visible est un appareil ancien, qui présentait de sérieux inconvénients en terme d'interférences spectrales, ce qui en faisait un appareil inutilisable dans l'industrie pour des mesures précises et fiables.

Il a donc fallu améliorer le processus : lampes xenon-flash, réseaux holographiques à champ plan, etc., mais surtout un traitement multivariable des données (chimométrie).

La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Absorbance} = \log(I^0 / I)$$

où I° est l'intensité lumineuse avant l'échantillon, et I celle en sortie d'échantillon.

Matériel

SPECTROFLUX, mis au point à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne (licence Société SERES d'Aix-en-Provence), permet l'analyse des nitrates, des composés organiques, de la couleur des eaux de forage et des eaux industrielles, ainsi que de la turbidité et de la granulométrie. Son application pour la mesure des métaux lourds a été testée dans le cadre des industries de traitement de surface.

Applications

- Métaux dosés : Cr^{6+} , Fe^{3+} directement ; Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , etc. complexés avec le PAR (pyridylazorésorcinol) ; somme des métaux lourds,
- Gamme de mesure : 0,05 à 10 mg/l
- Temps de réponse : 3 minutes minimum (fréquence des analyses réglable)
- Limite de détection : de 0,015 à 0,1 mg/l
- Incertitude relative : $\leq 10\%$ pour trois métaux dosés simultanément.

Limites

- La loi de Beer-Lambert est de dynamique limitée : il faut donc jouer sur des dilutions par exemple.
- Il faut réaliser un étalonnage soigné : la concentration des étalons doit couvrir la gamme des concentrations des échantillons qui seront mesurés, et le nombre d'étalons est lié au nombre de constituants à doser.
- Echantillonnage : l'échantillon doit être représentatif et débarrassé des MES et bulles éventuelles.

Avantages

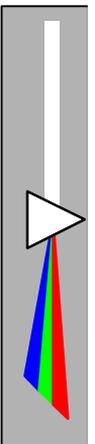
- Technique simple et robuste.
- Rapidité : 20 spectres par seconde.
- Autosurveillance de l'analyseur : contrôle permanent des paramètres qui peuvent influencer la mesure.
- Invalidation des résultats erronés.
- Mesure en ligne, possibilité de doser plusieurs métaux simultanément.
- Prix : entre 100 et 120 000 F HT.

Renseignements complémentaires : Rapport n°2 de l'équipe "Instrumentation et Analyse", centre SPIN, EMSE, dans le cadre de la Convention Interface et Partenariat de développement technologique sur les capteurs. Pour la FIA, voir 4.4.5.2.

5.4. Chromatographie ionique

Cette technique, due à trois scientifiques américains (Small, Stevens et Bauman), est apparue en 1975. Aujourd'hui, cette désignation regroupe toutes les méthodes de **dosage d'ions par chromatographie en phase liquide**, et ce quel que soit le mode de séparation et de détection.

La technique est décrite en détail dans le document « Chromatographie ionique » de Jean-Pierre POYET. La **séparation** des ions est très importante dans toute chromatographie. En fonction de la séparation envisagée, il existe différentes résines :



- La résine échangeuse de cations, le plus souvent constituée d'un polymère organique ayant des sites benzéniques sur lesquels sont greffés des groupements fonctionnels d'acide sulfonique ($-\text{SO}_3^-$).
- La résine échangeuse d'anions, en général fondée sur le même principe que la résine échangeuse de cations, mais ce sont d'autres groupements fonctionnels (ammonium quaternaire) qui sont utilisés. Une autre technique consiste à greffer des polymères échangeurs d'ions sur des petites particules de silice poreuse.
- La résine chélatrice échangeuse d'ions qui permet d'obtenir une très bonne sélectivité pour certains métaux.

Il existe maintenant de **nombreux détecteurs**.

- Le conductimètre est très utilisé car envisageable pour toutes les substances ioniques. Mais par contre il ne peut détecter la présence d'eau, de méthanol ou d'acide faible.
- Le spectrophotomètre UV-visible qui repose sur la loi de Beer-Lambert reliant l'absorbance à la concentration. Il est possible de faire des mesures directes, indirectes ou par détection d'un complexe coloré.
- Les détecteurs électrochimiques qui regroupent les détecteurs ampérométriques, coulométriques et polarographiques. Ces détecteurs sont très sensibles et permettent des mesures dans une gamme très étendue. Par contre ils sont sensibles au pH, au débit et à l'oxygène dissous.

Les avantages de ces méthodes sont : le nombre de cations et d'anions que l'on peut détecter, la fiabilité et la simplicité d'utilisation.

Par contre elles ont quelques **inconvénients** : il n'est possible de détecter qu'un nombre limité d'ions avec une configuration donnée. De plus la concentration d'ions à doser ne doit être ni excessive (saturation de la résine) ni être trop faible car l'ion pourrait être masqué par d'autres.

Il faut noter que la technique de l'électrophorèse capillaire (voir dossier SAM 96 sur la chromatographie ionique) permet de contourner ces deux inconvénients.

Le coût d'un appareil est de 300 à 400 kF hors taxes.

Appareils :

WATERS ION ANALYSIS METHOD

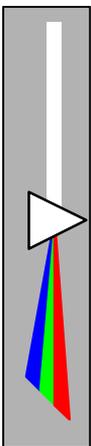
Transition Metal Analysis Using Post-column Derivation

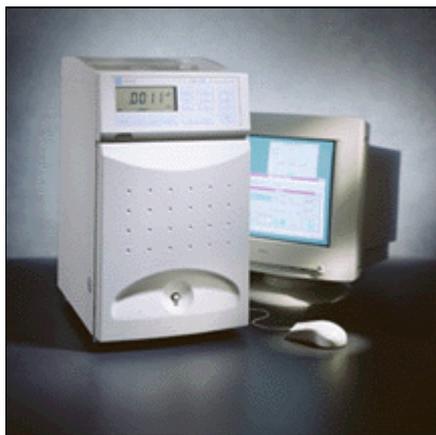
Principales caractéristiques - débit: 0,8 ml/min
- Détecteur UV

Principal inconvénient: il faut que le pH soit exactement à 3,65

DIONEX appareils Dionex DX500, DX100, DX120

le DX500 à une grande sensibilité et sélectivité, le DX100 sert aux analyses de routine il est maintenant remplacé par le DX120 *voir photo*





Sources :

La chromatographie ionique J.-P. POYET EMSE juin 1993

Document publicitaire WATERS

LabGuide 1996 Edition Analytical Chemistry

à *Chromatography, ion* et à *ion analyzers*;

page 3 document publicitaire DIONEX

Internet

- dossier SAM 96 sur la chromatographie liquide.

adresse Pour plus de renseignement sur l'électrophorèse voir à la même

- information sur l'appareil DX120 : <http://www.dionex.com/dx120.htm>

et sur les appareils Dionex : <http://www.dionex.com/products.html>

5.5. Spectrométrie atomique, d'absorption et ICP

5.5.1. Spectrométrie d'absorption et d'émission atomiques

La **spectrométrie par absorption** permet de doser une soixantaine d'éléments à l'état de traces (quelques ppm). La méthode est décrite en détail dans le dossier Internet accessible sur le site de l'Ecole des Mines

La méthode est **quantitative** et relative, il faut donc faire un étalonnage.

Avantages

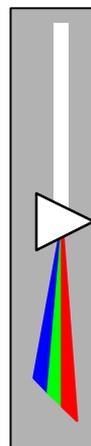
C'est une méthode très sélective (pas d'interférences spectrales ou alors elles sont connues), la technique est simple si on sait préparer les solutions initiales, c'est une méthode très documentée (*Cook Book*), son prix est raisonnable (de 100 à 200 000 F).

Limites

Les concentrations doivent être à l'échelle de traces pour rester dans le domaine de Beer-Lambert, l'aspect non qualitatif de la technique impose la connaissance des éléments en solution afin de choisir une source adaptée, et enfin les réglages préliminaires se fondent sur des paramètres pas toujours indépendants.

La **spectrométrie par émission** présente deux avantages majeurs face à l'absorption atomique :

- certains éléments peuvent être analysés avec une plus grande sensibilité et avec moins d'interférences chimiques



- l'émission atomique permet d'effectuer des analyses qualitatives. En effet, c'est l'échantillon lui-même qui est la source de lumière dans la spectrométrie d'émission. Ainsi, plusieurs éléments peuvent être dosés en même temps.

On peut donc rapidement gagner en temps et en argent avec cette méthode, même si, au départ, un spectromètre d'émission coûte plus cher qu'un spectromètre d'absorption atomique.

Pour plus de renseignements, consulter le dossier SAM sur PC Dibe : SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ET D'EMISSION.

Information sur les appareils Varian sur le site :

<http://www.VARIAN.com/inst/osi/aaeprod.htm>

5.5.2. FIA (Flow Injection Analysis)

La FIA est associée à de très nombreux outils analytiques indépendamment de la cellule de mesure utilisée : colorimétrie, réfractométrie ou encore chromatographie.

Principe

Cette technique consiste en une injection de la solution à analyser dans le détecteur à l'aide d'un fluide porteur. On peut ainsi introduire de faibles quantités de solution de façon séquencée et rapide. Le signal obtenu est en général un « pic », et l'intégration de l'aire du pic permet la corrélation avec la concentration des éléments ou des espèces détectées.

Les traits essentiels de la FIA sont les suivants :

- un flux continu
- une injection directe
- une dispersion contrôlée de l'échantillon
- des temps d'opération reproductibles

Appareillage

La FIA est le plus souvent une méthode d'analyse entièrement automatisée. Un système permet de délivrer un flux à débit constant pour véhiculer les solutions, par gravité, par surpression ou à l'aide d'une pompe péristaltique. Cette dernière est la plus employée et permet de bons résultats de reproductibilité quelle que soit la viscosité du liquide, bien que le vieillissement du tuyau de pompe puisse amener une dérive du débit.

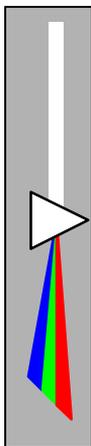
Un système d'injection permet l'introduction de volumes précis d'échantillon dans le flux sans le stopper. Les vannes dites HPLC ou rotatives sont très utilisées, mais sont parfois remplacées par des circuits composés de micro-électrovannes ou de vannes à pincement de coût peu élevé.

L'automatisation de l'analyse demande de relier le système FIA à un ordinateur pour contrôler les différents paramètres à définir.

Lorsque l'on effectue une analyse à l'aide de la FIA, l'unité de mesure est inchangée, le signal est donc une absorbance pour la colorimétrie ou la spectrométrie d'absorption atomique, ou une résistance pour la chromatographie.

Avantages pour la spectrométrie d'absorption :

- la FIA est plus reproductible,



- l'échantillon injecté n'a plus besoin d'être dilué auparavant car la solution est partiellement dispersée dans le fluide porteur durant le transport, la préparation de l'échantillon est donc plus rapide,
- de petits volumes sont injectés : on évite les problèmes de saturation, la limite de dosage se trouve ainsi agrandie, et on consomme très peu de réactif(s),
- le brûleur s'encrasse moins vite avec la FIA couplée à la spectrométrie d'absorption atomique, car le passage du fluide porteur évite la formation de dépôts.

Inconvénients pour la spectrométrie d'absorption :

- l'analyse d'une solution demande un peu plus de temps que le dosage par la méthode conventionnelle : 10 à 30 sec contre 5 sec.
- Il faut au préalable étudier le fluide porteur en fonction de l'élément à doser.

5.5.3. ICP

Durant les deux dernières décades, à l'analyse élémentaire chimique par voie humide s'est progressivement substituée l'analyse physico-chimique. En fonction des impératifs de rapidité, de sensibilité et de précision, la spectrométrie d'émission par ICP (Inductively Coupled Plasma) est une technique qui s'est progressivement implantée et imposée dans les différents laboratoires d'analyse de contrôle industriel ou de recherche.

Principe de fonctionnement:

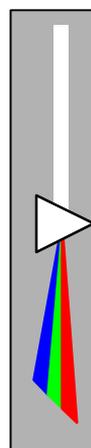
Un générateur haute fréquence est utilisé pour chauffer un courant d'argon et former un plasma (gaz ionisé) par l'intermédiaire d'une bobine d'induction. La température atteinte est de l'ordre de 7000 à 8000°K. L'échantillon introduit dans le plasma est réduit à l'état d'atomes indépendants et d'ions. Ces atomes, excités par le plasma, ré-émettent l'énergie qu'ils ont acquise sous la forme d'un rayonnement électromagnétique (lumière). Le spectre global est composé d'un certain nombre de raies de longueurs d'onde qui sont caractéristiques chacune d'un élément particulier. La lumière émise entre ensuite dans le spectromètre qui la disperse en séparant les différentes raies d'émission présentes dans le rayonnement. Un nombre approprié de photomultiplicateurs, un par ligne analytique (un par élément à doser), transforme l'énergie lumineuse en courant électrique (pour les appareils simultanés, alors que pour les appareils séquentiels, on utilise un seul détecteur devant lequel on fait défiler le spectre). L'intensité des raies émises par l'échantillon étant proportionnelle à la concentration des éléments qu'il contient, cela permet donc d'en faire une analyse quantitative. Le courant de chaque phototube est intégré puis digitalisé. Les informations sont alors introduites dans un ordinateur pour stockage et diffusion ultérieure, après calcul des résultats.

Les avantages de l'ICP:

A l'heure actuelle, la méthode ICP analyse des échantillons aussi divers que l'eau, l'huile, le sang, les sols, les métaux, les ciments, les roches, les minerais, les céramiques, les engrais, les aliments, les végétaux, les poussières...

Cette nouvelle méthode présente des atouts majeurs qui la fait désigner pour être la technique de base des 10 années à venir:

- analyse rapide et éventuellement simultanée permettant avec un seul instrument de réaliser plusieurs milliers de déterminations élémentaires par jour.
- très grande sensibilité. Pour la majorité des métaux, les limites de détection sont inférieures à 10 ppb ($\mu\text{g/L}$).



- Absence quasi totale de l'influence de la liaison chimique.
- phénomène de saturation tout à fait exceptionnel et dynamique de réponse pouvant atteindre 10^6 .
- relative facilité d'utilisation et d'étalonnage.

Les appareils disponibles aujourd'hui, les constructeurs:

JOBIN-YVON

16-18, rue du Canal
91125 Longjumeau Cedex
☎: 01 64.54.13.00.
Télex: JOBYVON 602882 F
Fax: 01.69.09.90.88.

Cette société propose un grand choix de spectroanalyseurs ICP, appareils très utilisés sur le marché français grâce à la mise en place d'un service après vente de proximité avec des délégués régionaux. Les caractéristiques offertes par les appareils JOBIN-YVON sont : des limites de détection basses, une résolution élevée, des fentes du système optique pilotées par le logiciel pour optimiser la mesure selon les éléments...

ARL Applied Research Laboratories

Route de Levis St Nom Boite Postale 3
78320 Le Mesnil St Denis.
☎: 01.34.61.94.00. Télex: 698064

Les appareils proposés par cette société misent sur un atout technologique concernant la torche à plasma: une minitorche compact et hautement efficace pour le traitement de l'échantillon. ARL annonce des spectromètres à des prix défiant toute concurrence sur le marché actuel des spectromètre d'émission atomique ICP...

VARIAN S.A.

Quartier de Courtaboeub
BP n°12
91941 Les Ulis Cedex
☎: 01.69.86.38.38.

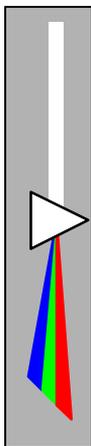
Site internet: <http://www.VARIAN.com/inst/osi/icpeprod.htm>

Cette société développe surtout les systèmes optiques et le logiciel d'acquisition des données pour améliorer les performances de qualité, de précision et de puissance du spectromètre ICP.

PERKIN ELMER

761 Main Ave., Norwalk
CT 06859-0012 USA ☎: 203.762.1000. Télex: 965.954. Fax: 203.762.6000.
site internet: <http://www.perkin.com>

Les offres commerciales détaillées figurent dans le document « spectrométrie d'absorption et d'émission atomiques »



6. V. Méthodes nucléaires

6.1. Méthode par observation de réactions nucléaires

Les méthodes basées sur la physique nucléaire permettent d'analyser des échantillons solides, liquides ou gazeux afin d'établir leur composition chimique ou doser des éléments présents à l'état de traces. Ces méthodes ont l'avantage d'être non destructives. D'autre part, les limites de détection vont jusqu'à 10^{-1} et même 10^{-5} $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ pour les analyses superficielles. De plus ce sont des méthodes sélectives.

Principe

On détecte les rayons gamma issus de la réaction nucléaire $A(x,y)B$ que l'on effectue (A est l'élément analysé, x est un photon, un neutron ou une particule chargée, y une particule ou une raie gamma).

Les réactions utilisées sont

- la diffusion élastique de particules chargées ou d'ions lourds $A(x,x')A$,
- la diffusion inélastique de neutrons ou de particules chargées $A(x,x'\gamma)A$, c'est le photon que l'on détecte lors de la mesure,
- les réactions nucléaires induites par des photons gamma et conduisant à l'émission de neutrons $A(\gamma,n)B$, on détecte n ,
- les réactions nucléaires induites par des particules chargées.

La méthode ayant des applications dans la détection et la mesure des métaux lourds est l'analyse par réaction nucléaire induite par des neutrons.

Les avantages sont la précision très grande (1 % en valeur relative) et la durée de détermination courte (une dizaine de minutes). De plus elle peut être spécifique et permet d'analyser des échantillons de grand volume. Deux types de réactions nucléaires sont utilisées: la capture neutronique de neutrons thermiques et la diffusion inélastique de neutrons rapides. La méthode consiste en la détection des rayons gamma prompt émis par cette réaction.

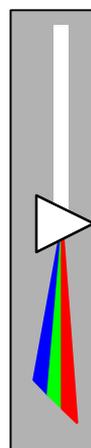
Les limites de détection dépendent du flux de neutrons et de la précision des appareils de mesure.

La méthode d'analyse par capture neutronique de neutrons thermiques est largement utilisée pour doser le fer et le cadmium, en minéralogie et en biologie.

La méthode par diffusion inélastique de neutrons rapides est quant à elle utilisée, dans une moindre mesure que la précédente, pour doser les éléments majeurs dans les aciers (Ti, Cr, Ni) et les sols (Al, Cu, Fe).

6.2. Méthode par activation: généralités

On peut procéder à deux types d'analyse. Tout d'abord l'analyse qualitative permet de déterminer les différents éléments présents dans l'échantillon. Pour cela on observe les raies d'émission gamma qui sont caractéristiques de chaque élément. Ensuite, on effectue l'analyse quantitative. Elle consiste à intégrer chaque raie (car elle se présente plutôt sous forme d'une gaussienne que d'une raie), ce qui conduit aux concentrations dans l'échantillon car l'aire est liée linéairement à la teneur en chaque élément dans l'échantillon. Cette analyse quantitative nécessite l'utilisation d'étalons (un étalon par élément à doser). Ceux-ci contiennent les mêmes éléments que ceux trouvés lors de l'analyse qualitative, en des quantités connues. Les échantillons et les étalons sont irradiés simultanément. On souhaite en effet qu'ils subissent exactement le même traitement.



Les conditions opératoires sont les suivantes:

Il faut déterminer la réaction nucléaire adéquate, puis le temps d'irradiation nécessaire, les masses des échantillons, et enfin contacter les différents organismes pour pouvoir obtenir l'irradiation des échantillons.

En pratique les étapes sont les suivantes: préparer les échantillons, les expédier pour irradiation, faire éventuellement les séparations chimiques nécessaires, effectuer la spectrométrie gamma. Ensuite, il reste à exploiter les spectres.

Conditions nécessaires à l'utilisation de la méthode:

Il faut bien sûr que l'élément conduise à un radio-isotope détectable (émetteur gamma, période convenable). Il faut aussi qu'il n'y ait pas trop d'éléments à rechercher afin d'éviter les interférences.

Avantages

Problème de la pollution des échantillons:

Malgré le premier décapage effectué avant irradiation, des impuretés peuvent s'être déposées en surface sur l'échantillon avant l'irradiation. C'est pour cela que l'on décape l'échantillon après irradiation. On a alors éliminé toutes les impuretés présentes avant irradiation. On n'a pas à se préoccuper des pollutions ultérieures: en effet, celles-ci ne seront pas détectées par l'analyse, puisqu'elles ne sont pas radioactives.

Avec les méthodes « classiques », on est obligé d'utiliser un blanc-réactif, constitué de l'ensemble des éléments que l'on ne désire pas détecter et qui donc gênent l'analyse (bruit de fond en quelques sortes). Avec la méthode par activation, même en utilisant des réactifs supplémentaires (acide par exemple) , qui ne sont jamais parfaitement purs, on n'a pas de bruit de fond car ces réactifs ne sont pas radioactifs, donc non détectables. Cela procure une grande sûreté d'analyse.

Sensibilité: c'est l'une des meilleures sensibilités offertes par les différentes méthodes d'analyse puisqu'elle peut atteindre 10^{-12} g/g. De plus on dose l'**élément** (les liaisons chimiques que celui-ci peut former n'ont aucune importance pour le dosage puisque l'irradiation concerne le **noyau**)

Inconvénients

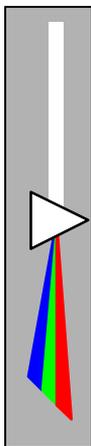
Bien sûr cette méthode ne permet pas de doser tous les éléments (voir plus haut).

Elle est difficile à automatiser et les logiciels existants nécessitent la présence humaine.

L'appareil n'est pas portable, on ne peut travailler ni in-situ, ni en ligne.

Difficultés liées à l'utilisation de la radioactivité:

- règles exigeantes de sécurité
- le CEA a le monopole de l'irradiation en France, les utilisateurs en sont tributaires, en terme de délai par exemple
- lourdeur administrative (autorisations nécessaires)
- la période radioactive des éléments recherchés doit être suffisamment longue pour avoir le temps d'effectuer le transport et l'analyse
- le personnel utilisant ce type de matériel doit être spécialisé
- le temps nécessaire à une analyse est assez long. Il faut compter, pour le prélèvement, la préparation de l'étalon, l'envoi, l'irradiation et le retour, trois semaines environ.



Ordres de grandeur des prix

L'appareillage coûte 300 000 F environ.

Pour chaque analyse il faut rajouter 2000 à 2500 F pour l'irradiation et le transport, ainsi que l'amortissement du matériel.

Il faut ramener le coût au prix par élément de l'analyse, car tous les coûts précédents sont fixes, il n'y a que le coût de l'exploitation des résultats qui est variable. Ainsi, une analyse simultanée de 30 éléments a un coût de 250 F par élément, alors que la recherche d'un élément coûte à peu près 5000 F.

Application de la méthode à l'analyse des métaux lourds

On utilise couramment cette méthode pour doser les métaux lourds dans un cadre de recherche essentiellement. En effet, l'application à l'industrie est limitée par le fait que l'on utilise des échantillons irradiés. Cependant de grosses entreprises comme Péchiney l'utilisent.

La taille des échantillons est de quelques dizaines de milligrammes à quelques grammes. L'échantillon peut être solide (dans ce cas on va jusqu'à des seuils de détection de l'ordre du ppb), ou liquide, mais dans ce cas on a moins de sensibilité.

Cette méthode est une méthode de référence. Quand on effectue une mesure, on n'est jamais sûr d'avoir dosé l'élément sous toutes ces formes, l'analyse par activation le permet. On utilise donc l'analyse par activation pour voir si de nouvelles méthodes sont correctes. Pour éviter d'avoir une dérive technologique (erreur systématique), les laboratoires font partie de circuits d'interconnexion.

6.3. Méthode par activation neutronique

voir Techniques de l'ingénieur P2565

Cette méthode est basée sur l'idée que l'on peut doser les éléments par les rayonnements qu'émet une réaction nucléaire ou les radionucléides obtenus par une telle réaction.

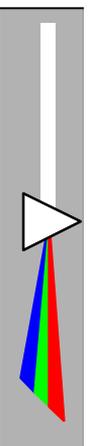
Elle permet de doser la plupart des éléments de nombre de masse supérieur à 8, en utilisant des réactions nucléaires (n, γ) , (n, p) ou (n, α) .

Caractéristiques:

- méthode nucléaire: forme chimique indifférente
- méthode permettant de doser les traces: limites de détection inférieures à 10^{-12} g par gramme d'échantillon.
- méthode souvent non destructive
- méthode multiélémentaire
- méthode à mesure différée
- méthode sans problème d'étalonnage

Les moyens disponibles pour l'irradiation en vue de l'activation neutronique sont:

OSIRIS et ORPHEE à Saclay
à Grenoble



Préparation des échantillons et étalons

La forme des échantillons est solide ou liquide. Pour les solides, on distingue deux types d'échantillons :

Les échantillons massifs peuvent être décapés après irradiation, donc les pollutions avant ou après irradiation importent peu, de plus ces échantillons sont insensibles à la pureté des réactifs utilisés lors du décapage, enfin, on effectue une mesure de la valeur moyenne sur tout l'échantillon: ce sont les avantages de la méthode.

Il existe aussi des échantillons biologiques et des poudres. Ils ne peuvent pas être décapés après irradiation. Il faut donc prendre garde aux sources de pollution lors de l'échantillonnage. Pour les liquides, le problème vient de la radiolyse (décomposition partielle du milieu). De plus, il faut éviter les pollutions: utilisation de matériel très pur.

Des étalons peuvent être fournis par des organismes internationaux (Agence Internationale de l'Energie Atomique...). Cependant, on utilise préférentiellement des étalons primaires, formés à partir d'éléments extra-pur.

Moyens de comptage

Ce sont des moyens de mesure des rayonnements β^- et γ , comprenant un détecteur, une chaîne de préamplification, un échelle de comptage et un moyen d'enregistrement. Le type de détecteur utilisé dépend du type de radionucléide (compteur Geiger-Müller ou détecteur à scintillation liquide pour les émetteurs β^- et détecteurs à semi-conducteurs pour les émetteurs γ). Lorsque l'activité est importante, on fait des erreurs de comptage que l'on peut corriger par une formule approchée de la vitesse de comptage réelle. Il existe aussi des erreurs statistiques de comptage qui imposent d'effectuer plusieurs mesures.

Analyses instrumentales :

Spectrométrie gamma : méthode la plus utilisée pour mesurer l'intensité des raies gamma. Cf. le dossier SAM sur le sujet (1997).

Courbes de décroissance β^- et γ : L'identification d'un radionucléide nécessite la connaissance de l'intensité de la raie gamma ou de l'activité du rayonnement β^- et celle de la période. Avec cette méthode on peut distinguer jusqu'à trois éléments si leurs périodes sont bien distinctes.

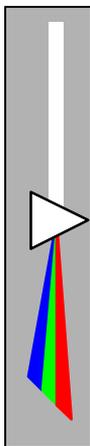
Courbe d'absorption β^- : quand les périodes de deux radio-isotopes sont très voisines, on mesure plutôt l'énergie des rayonnements β^- .

D'autres méthodes, nécessitant des séparations radiochimiques ou des préparations chimiques avant irradiation sont aussi possibles dans certains cas particuliers, mais plus délicates à mettre en oeuvre.

Les méthodes par activation neutronique sont intéressantes car la limite de détection est basse (10^{-12} g/g) et on n'a pas à se préoccuper des contaminations suivant l'irradiation (elles ne seront pas détectées). La méthode est sûre quant à l'exactitude et on peut éviter les erreurs systématiques.

Les erreurs peuvent provenir de l'échantillonnage ou de la nature du radio-isotope.

Les applications de la méthode sont entre autres la pollution et l'environnement et s'appliquent donc à la détection des métaux lourds en particulier. De plus il est possible de l'utiliser pour faire de l'analyse en ligne. Il faut alors une source de neutrons, un système de transport des échantillons, un appareil de mesure, un ordinateur pour enregistrer les données.



Critères de choix de l'analyse par activation :

- grande sensibilité permettant de doser de faibles traces,
- exactitude,
- sélectivité,
- bonne précision,
- reproductibilité,
- rapidité quand les isotopes utilisés sont de période courte,
- intérêt économique des analyses non destructives.

L'analyse par activation neutronique est de plus en plus répandue dans les centres de recherche, mais aussi dans les industries. Elle permet de doser, directement après irradiation, l'aluminium, le fer, le nickel, le chrome, les alliages.

Limites de détection pour l'analyse par activation neutronique :

Définition: la limite de détection, pour les conditions optimales d'irradiation et de mesure, est la plus petite quantité mesurable malgré le bruit de fond de l'installation. Cette limite dépend de divers paramètres :

- de la probabilité de réaction avec les neutrons (qui dépend de la section efficace),
- du mode de désintégration,
- de la probabilité d'irradiation,
- des possibilités de mesure.

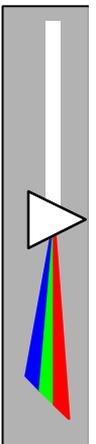
Pour les conditions suivantes d'irradiation et de mesure :

- réacteur nucléaire avec un flux de neutrons de $2 \cdot 10^{14}$ n.cm⁻².s⁻¹, pour une irradiation de 30 s à 65 h,
- générateur de neutrons de 14 MeV, ayant un flux de neutrons de 10^{11} n. s⁻¹ dans 4π , pour une durée d'irradiation de quelques secondes à une heure,
- la mesure doit se faire 30 s après la fin de l'irradiation,
- pour l'effectuer, on utilise un détecteur au Germanium hyperpur (rendement absolu sur le pic de 1,33 MeV du Co 60 de 1 % et résolution à 1,33 MeV de 2 keV),

les limites de détection sont les suivantes :

	Limite de détection (µg)
Argent (Ag)	de 10^{-5} à 10^{-4}
Aluminium (Al)	de 10^{-4} à 2
Arsenic (As)	10^{-7}
Or (Au)	10^{-8}
Cadmiun (Cd)	10^{-5}
Chrome (Cr)	de 10^{-5} à 0,2
Cuivre (Cu)	de 10^{-5} à 2
Fer (Fe)	de 10^{-3} à 0,5
Mercure (Hg)	10^{-5}
Nickel (Ni)	de 10^{-4} à 10^{-2}
Plomb (Pb)	3
Zinc (Zn)	de 10^{-4} à 25

Limite de détection des éléments par analyse par activation neutronique



6.4. Méthode par activation par photons gamma ou particules chargées

voir *Techniques de l'ingénieur P2575*

Ces méthodes sont moins utilisées que l'activation neutronique. Cependant elles peuvent être utilisées lorsque la méthode par activation neutronique rend fortement radioactif le matériau à analyser.

Elles permettent de doser de très faibles concentrations avec une grande sûreté: elles sont très intéressantes pour doser les traces. Elles permettent également de faire des analyses multiélémentaires (aluminium). La principale difficulté provient du fait qu'elles nécessitent l'utilisation de matériel lourd pour l'irradiation (accélérateurs, cyclotron).

Les étapes de l'activation sont les suivantes :

- irradiation,
- temps de décroissance éventuel,
- séparation chimique le cas échéant,
- mesure de la radioactivité,
- calcul des concentrations.

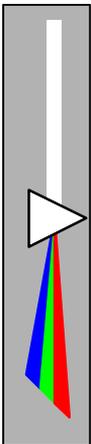
Pour mesurer la radioactivité, on détecte les rayons gamma. Pour cela on utilise des détecteurs à semi-conducteurs à haute résolution.

La limite de détection dépend de la radioactivité produite pour une masse donnée d'échantillon et du bruit de fond du milieu.

Méthode 1 : L'irradiation des noyaux par des photons gamma peut conduire à deux phénomènes: celui de la photoexcitation nucléaire (on mesure les photons émis par la désexcitation des noyaux) et celui de réaction nucléaire (qui nécessite plus d'énergie). C'est surtout la photoexcitation qui nous intéresse car elle permet de doser des éléments de numéro atomique supérieur à 30.

Méthode 2 : L'analyse par activation aux particules chargées permet de doser des particules très diverses : son principal intérêt est qu'il permet de doser les particules légères, mais cela ne concerne pas notre sujet. L'utilisation de protons permet de doser le fer, le nickel, le cuivre, le zinc, le plomb.

Tableau de limite de détection des éléments dosables par photo-excitation nucléaire:



Eléments	Limite de détection (mg)
Sélénium (Se)	0,07
Brome (Br)	0,3
Strontium (Sr)	3,5
Yttrium (Y)	0,07
Rhodium (Rh)	3,7
Argent (Ag)	0,06
Cadmium (Cd)	0,2
Indium (In)	0,2
Etain (Sn)	450
Baryum (Ba)	0,15
Erbium (Er)	0,4
Hafnium (Hf)	0,02
Tungstène (W)	1,7
Iridium (Ir)	0,04
Platine (Pt)	0,013
Or (Au)	0,0035
Mercure (Hg)	2,6

6.5. Spectroscopie de Fluorescence X

6.5.1. Principe de la méthode

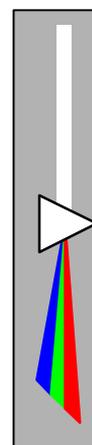
La méthode d'analyse élémentaire par fluorescence X permet de détecter des éléments dont le numéro atomique est compris entre 5 (Bore), 9 (Sodium) ou 13 (Aluminium) selon les appareils et 92 (Uranium). Cette analyse non destructive s'effectue à partir d'échantillons solides ou liquides, n'ayant pas subi de préparation ou ayant subi une préparation simple. Elle a été décrite dans le dossier SAM la concernant.

La spectroscopie de fluorescence X est basée sur l'interaction d'un rayonnement X avec les atomes constituant la matière. Les rayons X utilisés sont de longueurs d'onde comprises entre quelques dixièmes et quelques dizaines d'Angström. Comme ces longueurs d'onde sont de l'ordre de la taille d'un atome, les interactions avec les atomes sont relativement fortes. Elles se produisent avec les électrons fortement liés des atomes (couches profondes K,L,M...), et elles conduisent à l'expulsion de ces électrons (ionisation) par effet photoélectrique, ainsi qu'à la réorganisation interne des électrons, responsable de l'émission d'un rayonnement caractéristique des atomes étudiés, qui va permettre de les identifier (aspect qualitatif) : c'est le phénomène de fluorescence X. La mesure de l'intensité des raies caractéristiques va quant à elle permettre de déterminer la composition centésimale (aspect quantitatif).

6.5.2. Appareillage existant

Il existe deux types d'appareils commercialisés:

- les appareils à dispersion de longueur d'onde
- les appareils à dispersion d'énergie.



Ces deux techniques ont leurs avantages et leurs inconvénients.

Le rapport du groupe SAM 96 qui a travaillé sur la fluorescence X est en quelques sortes un guide, qui permet de déterminer l'appareil le plus adapté pour une application donnée, dans l'hypothèse où l'on souhaite travailler avec la fluorescence X. Les prix de ces appareils varient entre 300 000 F pour un modèle portatif et 1 500 000 F pour un gros modèle de laboratoire. Il y a peu de modèles qui offrent la possibilité de travailler en ligne sauf en ce qui concerne les échantillons liquides. En revanche, certaines analyses de routine peuvent être fortement automatisées.

6.5.3. Préparation des échantillons

Lorsque l'on veut analyser des teneurs en fer, nickel, etc... dans des solides, on prélève un échantillon que l'on irradie, après l'avoir éventuellement traité (technique des perles, technique des pastilles).

L'analyse des métaux présents dans les fumées utilise des filtres sur lesquels on récupère les poussières. L'irradiation se fait alors directement sur le filtre.

Les liquides, enfin, sont placés dans des cuves que l'on irradie par dessous.

6.5.4. Application au domaine des métaux lourds

L'analyse par fluorescence X est utilisée pour doser les métaux lourds dans les sols, les fumées (après leur récupération sur des filtres), et, beaucoup plus rarement, dans les liquides car il existe des méthodes plus performantes pour ces derniers.

Certains appareils sont utilisables pour des mesures in-situ, ce qui est très intéressant pour effectuer des mesures de pollution, comme le spectrace 9000 (TN spectrace) qui permet de détecter 26 éléments ou le Si(Li) Probe (Metorex) qui peut aussi permettre des mesures d'échantillons.

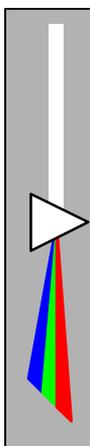
7. Méthodes biochimiques: luminescence bactérienne

Il s'agit d'étudier les effets des métaux lourds sur des **micro-organismes** (levures, enzymes, bactéries luminescentes) au travers d'expériences in-vitro. Les différentes méthodes sont ici globales, et elles permettent de quantifier la toxicité des métaux plus que de définir leur nature exacte.

7.1.1. La luminescence

Pour une bactérie, le *Photobacterium phosphorum* par exemple, la luminescence est produite au cours d'un certain nombre de réactions métaboliques qui, en présence d'oxygène et d'aldéhyde, et grâce à des enzymes et co-enzymes, conduisent à la formation d'un complexe activé. Ce complexe, en se dégradant, émet des photons: c'est le phénomène de **luminescence**.

Ce processus est étroitement lié aux réactions de respiration cellulaire et de glycolyse. Toute diminution des paramètres liés à ces réactions peut donc entraîner une baisse de luminescence.



7.1.2. Le test de toxicité

L'écotoxicité des produits chimiques peut être déterminée à l'aide de différents micro-organismes, mais pour l'étude des effluents, le test daphnie et le test poisson ont été les seuls reconnus au niveau national pendant longtemps, et les plus utilisés.

Les propriétés luminescentes de certaines bactéries ont permis de s'orienter vers des tests sensibles, plus faciles et rapides à réaliser. Le test de toxicité est fondé sur **l'inhibition de luminescence bactérienne** lors de l'addition de substances toxiques dans le milieu expérimental. La diminution de l'intensité lumineuse est proportionnelle à la toxicité.

7.1.3. Méthode

Le principe du test consiste à évaluer le pourcentage de diminution de la bioluminescence enregistrée après addition de la solution testée à la suspension bactérienne, par comparaison à une suspension témoin réalisée simultanément.

Le test est effectué à température déterminée entre 10°C et 25°C (en général à 15°C), et dans des conditions de salinité strictes (2% en NaCl), de façon à rendre optimale l'émission de lumière que l'on mesure dans les quelques minutes qui suivent le contact toxique. Le temps de contact peut être compris entre 5 et 30 minutes suivant la sensibilité des bactéries.

La toxicité est exprimée par la concentration effective 50 (**CE50**), c'est à dire la concentration de substance testée, ou le taux de dilution d'une solution brute, qui entraîne une diminution de l'intensité lumineuse de 50% (**test de toxicité aiguë**). Mais il est aussi possible de réaliser :

- des tests de **toxicité chronique** : l'indicateur est la concentration la plus faible entraînant un début d'inhibition de croissance de la bactérie,
- des tests de **génotoxicité** : l'indicateur est la concentration de l'échantillon la plus faible induisant un effet génotoxique sur la bactérie.

7.1.4. Matériel

La mesure se fait à l'aide d'un photomètre à affichage numérique, appelé **MICROTOX**, comportant une chambre d'incubation thermostatée et réglable, munie d'un système de ventilation dont le but est d'éviter la formation de buée sur les cuves de lecture.

Le photomètre est relié à un enregistreur dont le tracé fournit un pic proportionnel à la luminescence mesurée au temps t.

Quelques fournisseurs : Microbics, KONTRON instruments.

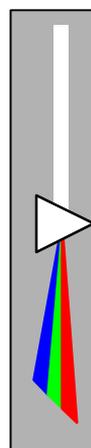
7.1.5. Intérêt de la méthode

Des études comparatives ont été menées, montrant que le test bactérien est plus sensible que le test daphnie dans le cadre du zinc, moins sensible pour le cadmium et le chrome, mais en moyenne, les résultats sont proches.

Cependant, le test bactérien est beaucoup plus rapide et facile à exécuter.

Un test de toxicité aiguë dure moins de 30 minutes en moyenne et coûte 70 F. De plus, les organismes utilisés ne demandent aucune culture particulière : il s'agit le plus souvent de bactéries sous forme lyophilisée en flacons individuels auxquels il suffit de rajouter de l'eau distillée (un flacon permet de réaliser jusqu'à douze essais).

Ces avantages garantissent la précision des résultats puisqu'il est simple de renouveler les tests et de déterminer une CE50 moyenne, même dans le cadre d'essais en série.



En revanche, les test de toxicité chronique ou de génotoxicité sont longs (20 heures) et chers (autour de 1000 F/ test).

8. Comparaison

8.1. Méthodes globales

Les méthodes globales sont celles qui ne permettent pas de discriminer les différentes formes que peut prendre un élément dans un milieu. Elles donnent accès par contre à la concentration globale de élément. C'est le cas par exemple des méthodes nucléaires d'analyse.

8.2. Méthodes permettant la spéciation

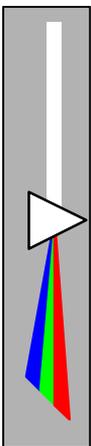
Ce sont des méthodes qui permettent de connaître la concentration en métal en distinguant l'état sous lequel il est (c'est-à-dire la concentration d'une certaine forme sous laquelle se trouve le métal).

Par exemple dans une solution aqueuse contenant du cuivre sous forme précipitée et sous forme complexée, une méthode colorimétrique permet d'évaluer seulement la concentration en complexe, par contre une méthode nucléaire permet d'accéder à la concentration en élément cuivre dans l'échantillon.

8.3. Comparaison des méthodes

Il existe divers critères pour comparer les méthodes et le choix que l'on fera dépend de l'objectif de la mesure, des moyens dont on dispose et des contraintes extérieures (réglementation par exemple).

Le tableau suivant nous donne une comparaison entre les méthodes spectrographiques et les méthodes chimiques. On voit que le critère correspondant au champ d'action n'est pas significatif puisque les deux méthodes s'appliquent aux métaux lourds. Par contre, si la spécificité et la sensibilité nécessaires sont grandes, mieux vaut choisir la spectrographie. Comme en général les métaux lourds sont présents à l'état de traces, on voit que la spectrographie sera souvent préférable.



Caractéristiques	Méthodes spectrographiques	Méthodes chimiques
Champ d'action	Métaux. Quelques métalloïdes.	Tous les éléments.
Spécificité	Presque parfaite.	Variable suivant les cas.
Sensibilité	Très grande.	Moyenne.
Précision	Excellente pour les analyses de basses teneurs (< 10%).	Excellente pour les analyses de hautes teneurs.
Justesse	Méthodes comparatives: pas de justesse propre.	Bonne.
Rapidité	Très grande dans tous les cas.	Variable suivant les cas.
Prix	Avantageux pour des analyses de série. Le même pour tous les éléments.	Variable suivant les cas.

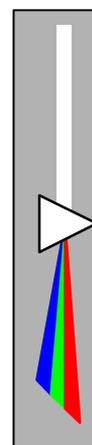
Comparaison des méthodes spectrographiques et chimiques.

Le tableau qui suit compare quelques méthodes au vu de la précision, de la gamme de teneurs et de la masse d'échantillon nécessaire. Si l'on a besoin d'une très grande précision, il faudra exclure la spectrométrie de masse, par contre les méthodes par activation, la fluorescence X ou la coulométrie à intensité contrôlée sont tout indiquées. Les gammes de teneurs les plus basses sont données par les méthodes par activation et l'ICP.

Source: Techniques de l'ingénieur P2565-16

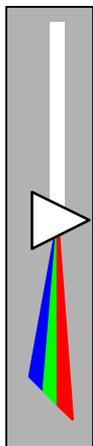
Technique	Précision (%)	Gamme de teneurs (g)	Masse d'échantillon
Analyse par activation neutronique	2 à 10	$> 10^{-12}$	qq. mg à quelques g
Spectrométrie de masse	20 à 30	10^{-3} à 10^{-9}	quelques mg
Spectrométrie de masse avec dilution isotopique	1 à 5		quelques mg
Coulométrie à intensité contrôlée	1	$> 10^{-4}$	quelques μg à quelques mg
Fluorescence X	1 à 2		quelques mg
Spectrométrie d'émission	5 à 10 (arc) 1 à 5 (étincelle)	10^{-1} à 10^{-7}	quelques mg
Spectrométrie atomique sur flamme	1 à 10	$> 10^{-2}$	quelques mg
ICP associé à un spectro de masse	1 à 20	$> 10^{-11}$	quelques mg

Le tableau qui suit est un récapitulatif des principales méthodes permettant une comparaison rapide par critère.



	Préparation de l'échantillon	Durée de l'analyse	Coût	Avantages	Limitations	Portabilité	Analyse en ligne	Spéciation
méthode gravimétrique et méthodes chimiques		Quelques minutes	Coût des produits chimiques.	Faible coût.	Concentrations en métaux lourds assez importantes. Problèmes de dosage avec des mélanges trop complexes	Oui.	Non.	Oui (qualitatif) Non (quantitatif).
colorimétrie visuelle		1 à 2 minutes.	500 FFR le coffret (2 F par analyse)	Faible coût. Rapidité d'intervention.	Uniquement mesures de concentrations dans certaines gammes.	Oui.	Non.	Oui.
potentiométrie		Quelques minutes.	25 000 FFR pour l'appareil plus 100 F par électrode	Mesure de plusieurs métaux lourds, simple peu coûteux.	Etalonnage. Dosage uniquement des ions.	Oui, en général.	Oui.	
ampérométrie	Dosage précis des échantillon		faible	Faible quantité d'échantillon, seuil de détection bas	Fragilité des micro-électrodes, électrode adaptée à l'ion cherché.		Oui.	Non.
colorimétrie	Oter les MES et les bulles, vérifier p et T	10 spectres par seconde	100 à 120 000 FFR pour l'appareillage	Simplicité, robustesse	Etalonnage soigné		Oui	
chromatographie ionique	Concentration en ions ni excessive ni trop faible.		300 à 400 000 FFR pour l'appareil	Beaucoup d'ions différents détectables. Simplicité, Fiabilité.	Nombre limité d'ions détectables avec une configuration.			Oui.
Spectrométrie d'absorption atomique			100 à 200 000 FFR	Très sélective, simple, prix raisonnable	Il faut connaître les éléments à doser			Non
Spectrométrie d'émission			plus cher que pour la spectrométrie d'absorption	Grande sensibilité, peu d'interférences, plusieurs éléments dosables simultanément				Non
ICP méthodes	Assez facile Irradiation.	Plusieurs	300 000 FFR pour	Rapide, sensible Dosage de traces.	Destruction de	Non.	Non.	Non.

nucléaires		semaines avec la préparation de l'échantillon	l'appareil	Sélectivité. Reproductibilité	l'échantillon. Manipulation d'un matériau irradié.			
fluorescence X	Préparation simple.	Environ 1h.	Entre 300 000 et 1 200 000 FFR pour l'appareillage	Large spectre de détection. Mesure dans les sols et les fumées.	Destruction de l'échantillon	Oui.	Non.	Oui.
méthodes biochimiques		Quelques minutes.	70 FFR par analyse	Précision des résultats. Reproductibilité	Limite de détection. Impossibilité de doser un métaux lourd en particulier. Interférences possibles.	Oui.	Non.	Non.



9. Bibliographie

- Utilisation of Experimental Designs for Optimization of *Rhizopus arrhizus* Culture. B. Lhomme et J. C. Roux. 1990.
- **Traitements de surface. Techniques de réduction des déchets.** Guide CETIM. 1995.
- **Estimates of dietary exposure to aluminium.** Jean A. T. Pennington et Sharon A. Schoen. 1994.
- **Aluminium content of soft drinks from aluminium cans.** Marijan Seruga, Jerica Grgic, Milena Mandic. 1994.
- **Heavy metal leaching from sewage sludges: a techno-economic evaluation of the process options.** T. R. Sreekrishnan et R. D. Tyagi. 1994.
- **Traitement et valorisation des effluents liquides industriels.** Groupe français de génie des procédés et Technique et documentation Lavoisier. 1993.
- **Le champignon prise le métal.** J. C. Roux, E Forest et N. Milande. 1993.
- **Heavy metal removal from soil by coupled electric-hydraulic gradient.** Lutful I. Khan et M. Sahidul Alam, Members of ASCE. 1994.
- **Traitement des déchets industriels spéciaux, et en particulier des métaux.** Documentation fournie par Sophie Verdier. SARP Industries. 1997.
- **Some aspects related to the presence of aluminium in waters.** R. Giordano et S. Costantini. 1993.
- **Sources, transports and alterations of metal compounds: an overview. I. arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel.** L. Fishbein. 1981.
- **Arrested municipal solid waste incinerator fly ash as a source of heavy metals to the UK environment.** D. J. Mitchell, S. R. Wild et K. C. Jones. 1992.
- **Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator.** M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. Llobet et J. L. Domingo. 1995.
- **Quid 1997.**
- **Trace level arsenic determination and speciation.** I. Smith. 1992.
- **The health effects of aluminium - A Review.** K. Cooke et M. H. Gould. 1991.
- **L'eau et les ateliers de traitement de surfaces -** M. Joy de la société d'études et de recherches en traitements de surfaces
- Département environnement, **Faits marquants 1993**
- **Environmental Science Laboratory Manual -** M. A. Strobbe, 1972
- **Capabilities of supported liquid membranes for metal speciation in natural waters: application to copper speciation.**
- **Trace measurement and speciation by supported liquid membrane, advantage of hollow fibre as support.**
- **Extraction and preconcentration device for chemical analysis in liquids and integrated sensor based on this system -** Micheli and cie, university of Geneva
- **Matières en suspension dans l'eau -** source AFNOR, NF T 90-105, Juin 78- **Cours de Chimie (tome II - métaux) -** H.Pariselle aux éditions Masson - 1956
- **Principles of instrumental analysis -** International Edition
- Document catalogue de Orion Research
- Document catalogue de Environmental Technologies Group, Inc.
- **Principles of Instrumental Analysis -** édition SKOOG/LEARY
- **La chromatographie ionique -** J.-P. POYET EMSE juin 1993
- Document publicitaire WATERS
- LabGuide 1996 Edition Analytical Chemistry: **Chromatography, ion et à ion analyzers**

- page 3 document publicitaire DIONEX

Internet:

- dossier SAM 96 sur la chromatographie liquide.

Pour plus de renseignement sur l'électrophorèse voir à la même adresse

- information sur l'appareil DX120 : <http://www.dionex.com/dx120.htm> et sur les appareils Dionex : <http://www.dionex.com/products.html>

- **Cook Book**

- le dossier SAM sur PC Dibe : *Spectrométrie d'absorption et d'émission.*

- **Techniques de l'ingénieur**

