

ZoNéCo

PROGRAMME D'ÉVALUATION DES RESSOURCES MARINES
DE LA ZONE ÉCONOMIQUE DE NOUVELLE-CALÉDONIE

Développement d'une technique pour la détermination des concentrations de métaux dissous en milieu marin par résine. Réalisation d'un banc de percolation pour la pré-concentration et le dosage par ICP-OES



Fiche Opération ZoNéCo 2006

Ben Moreton, Jean-Michel Fernandez

Développement d'une technique pour la détermination des concentrations de métaux dissous en milieu marin sur lit de résine. Réalisation d'un banc de percolation pour la pré-concentration et le dosage par ICP-OES

Contenus

Résumé

Une technique de percolation *in-situ* et d'analyse en ligne ont été développées pour la détermination de métaux dissous dans l'eau de mer. Dans un premier temps, l'étude a été conduite sur une pré-sélection de différentes résines sur lesquelles la méthode a été mise en œuvre. L'optimisation de la méthode a nécessité de notamment prendre en compte les paramètres suivants : le pH de l'échantillon, la vitesse de percolation et les étapes de conditionnement et de post-traitement de la résine. Pour la pré-concentration *in-situ* des métaux dissous, les tests en laboratoire ont finalement permis de retenir les colonnes de type iminodiacetate et en particulier la résine **OnGuard II M (Dionex, USA)**.

Les effets de matrice ont été atténués très sensiblement par rinçage de la résine avec un tampon de acétate d'ammonium. L'analyse des métaux a été conduite en ligne par ICP-OES « **inductively coupled plasma-optical emission spectrometry** ». La technique a été validée par l'analyse de deux échantillons certifiés CASS-4 (Eau de mer côtière) et NASS-5 (Eau de mer océanique) fournis par le bureau de standardisation du NRC (Canada).

La deuxième partie du travail a été centrée sur l'élaboration d'un banc de percolation complètement transportable alimenté sur secteur ou sur batteries via un convertisseur de tension. Le banc peut traiter simultanément six échantillons en parallèle avec un temps de pré-concentration qui a été réduit à environ une heure.

Sommaire

Résumé	1
1 - Introduction et contexte.....	3
2 – Objectifs	4
3 - Méthodologie	4
3.1 - Développement de la méthode	4
3.1.1 - Sélection d'une résine	4
3.1.2 – influence du pH	6
3.1.3 – Dosage des formes réduites.....	7
3.1.4 - Réduction du signal généré par la Matrice.....	8
3.1.5 - Vitesse de pré concentration	9
3.1.6 - Conclusions	11
3.2 - Développement d'une unité de pré-concentration	12
3.2.1 - Description du banc de percolation.....	13
3.2.2 - Tampon et ajustement en ligne	14
3.3 – Analyses « en ligne ».....	15
3.3.1 – Matériel et appareillage	15
3.3.2 - Procédure.....	16
3.3.3 - Information complémentaire	18
3.4 - Validation de la Méthode	19
3.4.1 - Comparaison des modes « indirect » et « en ligne »	19
3.4.2 - Replicabilité	19
3.4.3 - Linéarité des réponses	20
3.4.4 - Echantillons certifiés	22
4 - Conclusion.....	24
5 - Références	24

1 - Introduction et contexte

La nécessité de quantifier régulièrement les métaux dissous dans les eaux côtières autour de la Nouvelle Calédonie a été récemment accentuée par la perspective de nouveaux projets industriels (Goro-Ni, Falconbridge). Afin d'étudier le devenir et mesurer l'impact de ces métaux à court et moyen terme sur l'ensemble de l'écosystème, une procédure à la fois fiable et simple doit être disponible pour la détermination en routine des concentrations dans un objectif de contrôle spatial et temporel.

L'analyse des métaux dissous dans l'eau de mer, reste aujourd'hui encore très difficile, principalement pour les raisons suivantes :

1. Les concentrations en métaux typiquement présentes dans les formes dissoutes sont très basses ; les niveaux de concentration sont globalement 100 à 10.000 plus faibles que dans l'eau douce, en fonction des éléments ;
2. Les très faibles concentrations sont rendues encore plus difficiles à mesurer lorsque la matrice est constituée d'une forte salinité qui crée des interférences physiques et spectrales pendant les analyses.

Par ailleurs, différentes formes (état d'oxydation) d'éléments comme Cr ou Mn co-existent et doivent être quantifiées afin de suivre leurs impacts potentiels sur l'environnement. L'exemple du chrome permet de distinguer la forme Cr (III) de la forme chromate, Cr (VI), majoritairement présente dans l'eau de mer, forme qui est considérablement plus toxique.

Il existe depuis un certain temps déjà des techniques pour déterminer en mode direct, la concentration des métaux dissous dans l'eau de mer : La voltamétrie, l'atomisation électrothermique, etc... Par contre, ces techniques qui sont très précises, exigent d'une part un travail très fastidieux, notamment pour limiter les risques de contamination des échantillons et d'autre part, elles sont quasi exclusivement restreintes à l'analyse mono-élémentaire. Par ailleurs, ces instruments sont difficilement transportables et leurs complexités les rendent moins opérationnels sur le terrain, comme dans le cas de la polarographie. La détermination multi-élémentaire en directe (sans traitement préalable) des métaux dissous est cependant réalisable avec le développement d'instruments très puissants comme l'ICP-MS (Spectrométrie de Masse) de haute résolution (Field, *et al*, 1999), mais ces instruments sont d'un coût élevé et les analyses, effectuées après dilutions successives, nécessitent un conditionnement en salle blanche.

Les techniques de **Flow injection*** ont gagné en popularités sur ces dix dernières années notamment avec l'arrivée de l'ICP-MS (type : quadropole). Cependant, comme les échantillons ne sont pas traités sur le terrain, le problème du stockage qui peut altérer la partition des formes d'oxydo-réduction de métaux n'est pas résolue.

**Flow injection = Analyse en ligne avec étapes de pré-concentration et d'élution successives puis injection directe vers l'ICP-MS.*

2 – Objectifs

Les techniques utilisant les résines pour isoler de manière sélective les métaux *in-situ* tels que Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni et Pb, peuvent constituer une solution adéquate pour résoudre les problèmes liés à la stabilité des échantillons. Puisque la préservation des échantillons et en particulier celle des formes de métaux présents dans l'eau de mer pose un problème majeur, un dispositif permettant la séparation instantanée des métaux sur le terrain doit être envisagée. Ce dispositif doit permettre d'immobiliser les formes de métaux sur la résine et ainsi éliminer les risques de modification des caractéristiques chimiques avec le temps.

Nickson, *et al* (1999) ont développé une unité de pré-concentration utilisable directement sur le terrain afin de conserver l'intégrité des échantillons mais le débit est limité (0,5 ml/mn) en raison d'un **cross-linkage** élevé (Dionex, Product selection guide), ce qui conduit à des temps de traitement des échantillons très longs.

L'objectif ici est de développer une technique robuste à l'utilisation pour un grand nombre d'échantillons et pouvant être utilisée par un non spécialiste. Au vu de la complexité de la plupart des systèmes existants, il faut donc concevoir un dispositif simple qui permettent une bonne répétabilité des résultats analytiques quelque soit l'utilisateur. Par ailleurs, le dispositif qui est envisagé dans cette étude devra permettre des débits de 15-20 ml/mn pour que cette technique puisse être pleinement opérationnelle.

3 - Méthodologie

3.1 - Développement de la méthode

D'une façon générale, la détermination des métaux dissous s'effectue suivant une procédure d'extraction chimique qui conduit à un enrichissement de ces éléments sur une résine à partir d'une étape de percolation d'un échantillon d'eau. L'analyse est ensuite réalisée sur un éluât de la résine. Trois étapes ont été nécessaires pour développer une telle technique :

1. Tester l'efficacité de la résine dans un milieu simple (eau ultra pure, MilliQ) dopée avec des concentrations décroissantes en métaux ;
2. Optimiser les conditions opératoires pour la fixation de métaux à partir de solutions d'eau de mer artificielle ;
3. Application aux échantillons réels d'eau de mer pour valider les protocoles développés.

3.1.1 - Sélection d'une résine

Etant donné que le nombre d'éléments à analyser qui sont demandés par les organismes chargés de la surveillance est souvent multiple, un des facteurs cruciaux est la sélection d'une ou de plusieurs résines capables de retenir le plus grand nombre possible de métaux. Le but étant de réduire autant que possible le nombre de supports pour minimiser le nombre de manipulations.

L'étude bibliographique a montré que les résines sous forme de iminodiacétate (Polymer de styrène avec deux groupements fonctionnels carboxyle) ont été utilisées pendant de nombreuses années pour la pré-concentration des métaux dissous dans l'eau de mer (Rasmussen, 1981, Willie, *et al*, 1998, Beck, *et al*, 2002, etc.). Ces résines iminodiacétate, ou IDA, ont pour avantages, d'une part la sélectivité pour les métaux de transition et d'autre part, une élution aisée des éléments alcalino-terreux fixés à l'aide d'une solution tamponnée d'acétate d'ammonium. Par contre, jusque récemment, il était nécessaire, soit d'acheter des colonnes de résine à un prix très

élevé (de l'ordre de 500 euros/unité pour les colonnes MetPac CC-1), coût qui par conséquent réduit le nombre d'échantillons qui seront stockés, soit de les fabriquer en laboratoire. L'alternative qui consiste à les produire en laboratoire pour les besoins analytiques, augmente les risques d'une part, de non uniformité des caractéristiques d'un lot de résines à l'autre et d'autre part, d'accroît les niveaux de contaminations potentielles suite aux différentes manipulations. Depuis peu les résines « iminodiacétate » sont conditionnées sous forme de colonnes jetables (OnGuard II M, Dionex et IC-Chelate, Alltech) et sont vendues sur le marché à des coûts moins élevés (10 Euros/unité). Par ailleurs, ces colonnes ont l'avantage de pouvoir être hermétiquement fermées aux extrémités, propriété qui améliore les conditions de stockage des résines avant et après leur usage jusqu'à la phase analytique.

Dans le cas du chrome, Ball et McCleskey (2003) ont déterminé de manière quantitative les concentrations en Cr(III) (et Cr(VI) après réduction de celui-ci) dans des échantillons d'eau douce avec une résine de type styrène-divinylbenzène composées d'un groupement fonctionnel de type acide sulfonique (IC-H, Alltech). Un certain nombre d'expériences ont donc été réalisées pour déterminer si cette résine pouvait retenir sélectivement le Cr(III) dans une solution fortement saline.

Les résultats montrent que l'efficacité de cette résine à retenir le chrome (Figure.1) diminuait de manière exponentielle en fonction de la force ionique de la solution ou de la quantité de Na percolée. Ce comportement est la conséquence d'une compétition sur les sites de fixation entre Cr et Na (élément constitutif de la matrice). La quantification de Cr de l'eau de mer nécessitant la percolation de plusieurs centaines de millilitres pour espérer avoir un signal analytique supérieur à la limite de détection de l'ICP-OES, ces résines ont finalement été écartées pour le dosage du chrome.

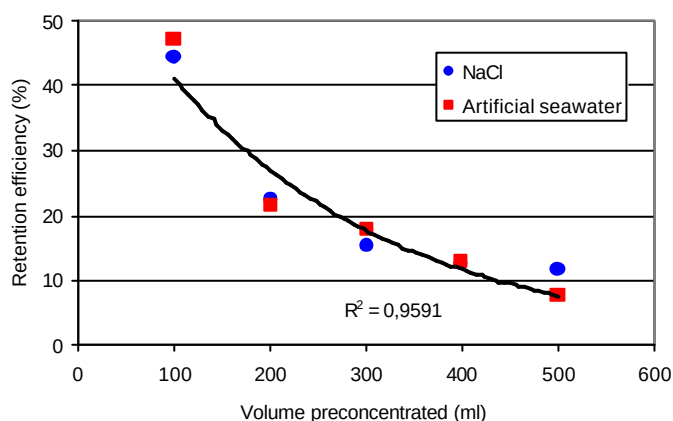


Figure. 1. Effet de la quantité de Na (volume de percolation (ml)) sur le rendement de fixation (%) du Cr (III) par une résine styrène-divinylbenzène avec un groupement fonctionnel de type acide sulfonique. Tests conduits avec une solution d'eau de mer artificielle et une solution de NaCl ajustée à pH 3.

3.1.2 – influence du pH

La capacité de la résine à retenir des métaux est fortement influencée par le pH de la solution. Cependant, il faut garder à l'esprit que le rendement de fixation de la résine à un pH donné n'est pas identique pour chaque élément métallique et que plusieurs éléments sont souvent demandés. Il est donc nécessaire de trouver un compromis entre le rendement optimal et le nombre maximum d'éléments qui peuvent être à la fois immobilisés sur la résine.

Les résines sous forme iminodiacétate (IDA) fonctionnent globalement de manière plus efficace à un pH compris entre 5 et 5.5 (Willie et al, Nickson et al, Bloxham, et al 1994). A ces pH, les éléments formant la matrice (Na) sont retenus par la résine par des liaisons faibles. Toutefois, afin de vérifier ces résultats, un certain nombre de pré-concentrations a été effectuées avec un pH de l'échantillon ajusté entre 2 et 9.

Les tests effectués ont montré que les rendements de fixation, pour la majorité des éléments, dépassaient les 85 pourcent à pH 5.3 alors que pour Mn, le rendement de fixation à des pH inférieurs à 6 était faible (Figure.2). Cette constatation est également discutée par Willie *et al* (1998), Beck *et al* (2002) and Warnken *et al* (2000) qui ont remarqué que pour Mn les rendements supérieurs à 90 pourcent correspondent à des pH voisins de 8. Comme le pH de l'eau de mer est tamponné autour de 8,3, les étapes de pré-concentrations du Mn se feront séparément, sans aucun ajout de tampon.

Table.1. Rendement (%) des métaux fixés sur la résine obtenu dans l'eau mer artificiel à pH 5,3 et 8,0. ND = Non Déterminée.

Élément	Rendement (%)	
	pH 5.3	pH 8.0
Co	85	80
Cr	18	ND
Cu	88	80
Fe	63	72
Mn	36	70
Ni	85	90
Pb	90	82

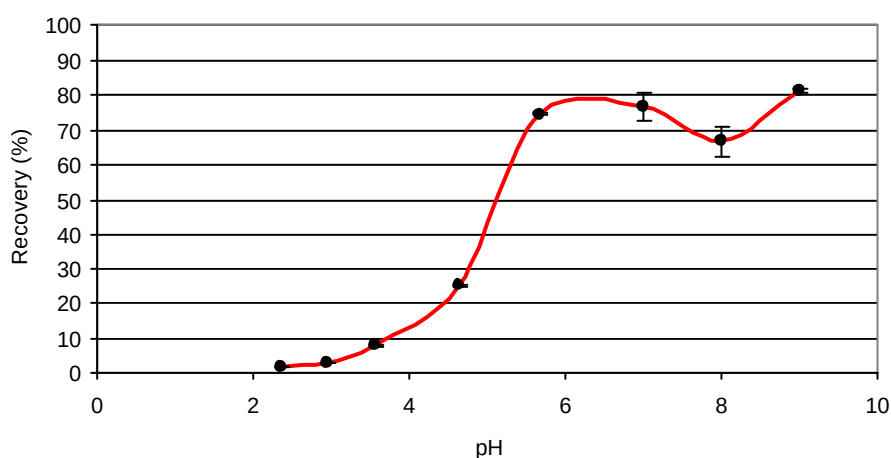


Figure.2. Rendement de fixation du Mn en fonction du pH.

Pour le chrome, les tests conduits avec une résine de type iminodiacétate (IDA) à pH 5,3 ont montré que les rendements de fixation étaient peu satisfaisants. Toutefois, ces résines ont à nouveau été testées mais, cette fois-ci dans une gamme de pH voisine de 3, comme le préconisent les études de Hirata *et al* (2000) et Sumida *et al* (2005 & 2006). En effet, ces études ont montré qu'un rendement supérieur à 90% pouvait être atteint pour des valeurs de pH comprises entre 3,3 et 3, avec des solutions de force ionique faible. Dans une première phase, le travail a donc consisté à étudier le comportement de cette résine en présence de Cr(III) ou de Cr(VI) dans de l'eau ultra pure (MilliQ) (Figure 3).

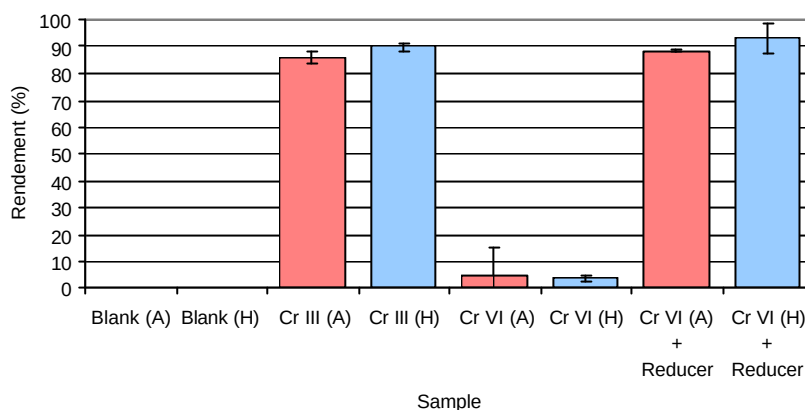


Figure.3. Comportement de la résine chélatante iminodiacétate à pH3. Rendement de fixation pour le Cr (III) et le Cr (VI) dans de l'eau ultra pure (A = résine dans la forme ammonium; H = résine sous forme protonée)

Remarque : La forme de la résine, c'est-à-dire le pré-traitement sous forme NH_4^+ ou H^+ , a été également testée à fin de déterminer si celle-ci a une influence sur le rendement de fixation. Il en résulte que la forme H^+ (protonée) semble légèrement plus efficace (quelque pourcent) que la résine dans sa forme ammonium. Par ailleurs, l'utilisation de la résine sous la forme H^+ nécessite un conditionnement réduit à deux étapes au lieu de cinq pour la forme ammonium. En effet, la forme H^+ requière seulement le passage d'une solution acide et un rinçage à l'eau MilliQ.

3.1.3 – Dosage des formes réduites

Pour le chrome, en théorie, les résines iminodiacétate (IDA) retiennent seulement le Cr (III) et les tests effectués avec une solution de Cr (VI) ont montré que seulement une petite fraction (4%) de Cr (VI) est retenue par la résine. Ces résultats mettent en évidence la spécificité de la résine pour la forme Cr(III) de ce métal (Figure.3).

Pour déterminer le Cr (VI), forme majoritaire dans l'eau de mer, il est donc nécessaire de réduire les espèces de Cr(VI) en Cr (III). Pour cela, une solution 5nM de chlorhydrate d'hydroxylamine a été ajoutée à l'échantillon, 10 minutes avant la percolation. Le rendement de fixation du Cr(VI) réduit a été identique à celui calculé pour le Cr (III), montrant ainsi que la réduction du Cr (VI) en Cr (III) a été complète et rapide.

Si le rendement de fixation est très satisfaisant dans une solution d'eau ultra pure, dans l'eau de mer artificielle, l'expérience a montré que, pour une même concentration de Cr (III), le

rendement de fixation diminue nettement à 28.6%. Cette valeur est cependant en accord avec Hirata et al (2000) qui ont observé un rendement tout à fait similaire (26.8%) pour la fixation du Cr (III) dans l'eau de mer.

Pour vérifier que le volume percolé n'a pas un effet sur le rendement estimé, des volumes de 100, 200 et 300 ml d'eau de mer artificielle ont été percolés. Les résultats montrent que les rendements ne sont pas significativement différents d'un volume à l'autre (Figure.4).

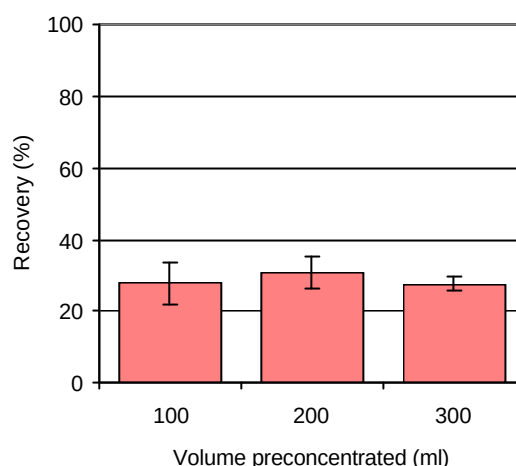


Figure. 4. Rendement de fixation du Cr(III) dans de l'eau de mer artificielle à un pH 3 pour différents volumes (100, 200 et 300 ml).

3.1.4 - Réduction du signal généré par la Matrice

Certains éléments majeurs (Na, Ca, K, ...) de la matrice saline (eau de mer) sont connus comme des éléments facilement ionisables (Easily Ionisation Elements, EIE) qui peuvent provoquer une perturbation du signal de l'analyte (métal) lors de son passage dans le plasma de l'ICP-EOS. L'élimination d'une partie importante des composants de la matrice est alors impérative pour obtenir une détermination précise de la concentration des métaux dissous dans l'eau de mer.

Dans cet objectif, la taille de la colonne doit être minimisée pour réduire la rétention des éléments constitutifs de la matrice. Dans cette étude, compte tenu des facteurs de concentration nécessaires à l'obtention d'un signal significatif avec une ICP-OES, de relativement grandes colonnes (1 et 2,5 cm³) ont été utilisées.

Outre la plus grande capacité à fixer les ions majeurs de la matrice saline, ce choix présente l'inconvénient de devoir compter avec un volume mort important. Ainsi, après l'étape de pré-concentration, une certaine quantité d'eau de mer demeure emprisonnée dans les interstices de la résine (porosité). Un lavage est alors souvent nécessaire pour éliminer l'ensemble de ces ions.

Une première série de tests utilisant 2ml d'acétate d'ammonium 0,05M pour le rinçage de la colonne a été conduite afin d'éluer sélectivement Ca (qui a une grande affinité avec la résine) et Mg, Na et K. Les résultats ont montré que Ca n'a pas été éliminé de la résine mais que Mg, K et Na ont respectivement été réduits à 58, 3 et 4% de leur concentration initiale.

Une nouvelle série des tests conduites avec 10 ml d'acétate ammonium 0.05M a permis de parfaire l'étape des éluions sélectives. Le tableau 2 montre que les concentrations de Ca ont été réduites à 43% avec une colonne de 2,5 cm³ et à 16% avec l'utilisation de colonnes plus petites (1 cm³).

Table.2. Concentrations initiales (mg/L) des éléments majeurs contenus dans l'eau de mer et pourcentage d'élimination sélective après lavage en fonction de la taille de la cartouche de résine (OnGuard II M 1.0 cm³ et 2.5 cm³). Déterminations effectuées après analyses de l'éluât acide (HNO₃, 2M).

OnGuard II M (1.0 cm³)

Elément	Ca	Mg	Na	K
Concentration Seawater	437 ± 11	1233 ± 25	12338 ± 198	377 ± 8
5 ml 2N HNO ₃ elution	69 ± 7	32 ± 2	< LOD	< LOD
Reduction (%)	84	97	100	100

OnGuard II M (2.5 cm³)

Elément	Ca	Mg	Na	K
Seawater	437 ± 11	1233 ± 25	12338 ± 198	377 ± 8
5 ml 2N HNO ₃ elution	190 ± 1	297 ± 25	398 ± 62	14 ± 2
Reduction (%)	57	76	97	96

Remarque : Afin de réduire les risques de contamination dans la détermination de métaux dans l'eau de mer avec l'addition d'un tampon, une petite quantité de résine (CHELEX-100) est ajoutée dans le flacon contenant le tampon. Cette étape permet d'éliminer tous les métaux présents dans le tampon.

3.1.5 - Vitesse de pré concentration

Différents débits de pré-concentration ont été évalués afin de déterminer s'il était possible de réduire le temps de traitement des échantillons. Dans une première étape des solutions tests d'eau de mer artificielle additionnées de métaux (Cu, Fe, Mn et Ni) ont été percolées à des débits de 5, 10 et 15 ml min⁻¹. Les résultats analytiques ont montré que ces débits n'ont aucune influence notable sur l'efficacité de la rétention pour l'étude des métaux sélectionnés. Des échantillons d'eau de mer réelle ont ensuite été soumis aux mêmes tests (Débits de 5, 10 et 15 ml min⁻¹) et là encore, aucun effet négatif sur les rendements de fixation des métaux n'a été observé (Figure.5).

D'autres éléments comme Co, Pb et Zn ont été également déterminés dans de l'eau de mer artificielle sans difficultés particulières liées aux différents débits testés. Pour les essais dans l'eau de mer naturelle, les concentrations dans les éluats acides étant plus basses que les limites de détections de l'ICP-OES, les valeurs ne sont pas présentées ici.

Cette augmentation du débit permet un gain du temps significatif puisque les temps de percolation sont divisés par 3 ; le temps de pré-concentration pour un litre d'échantillon est alors de 1 heure. En prenant en compte que six échantillons peuvent être traités simultanément avec le banc de percolation (section suivante), 6 échantillons d'eau peuvent être traités par heure. Par ailleurs, si la concentration de métaux dissous est supposée être relativement élevée, le volume de percolation peut être réduit et donc le temps aussi.

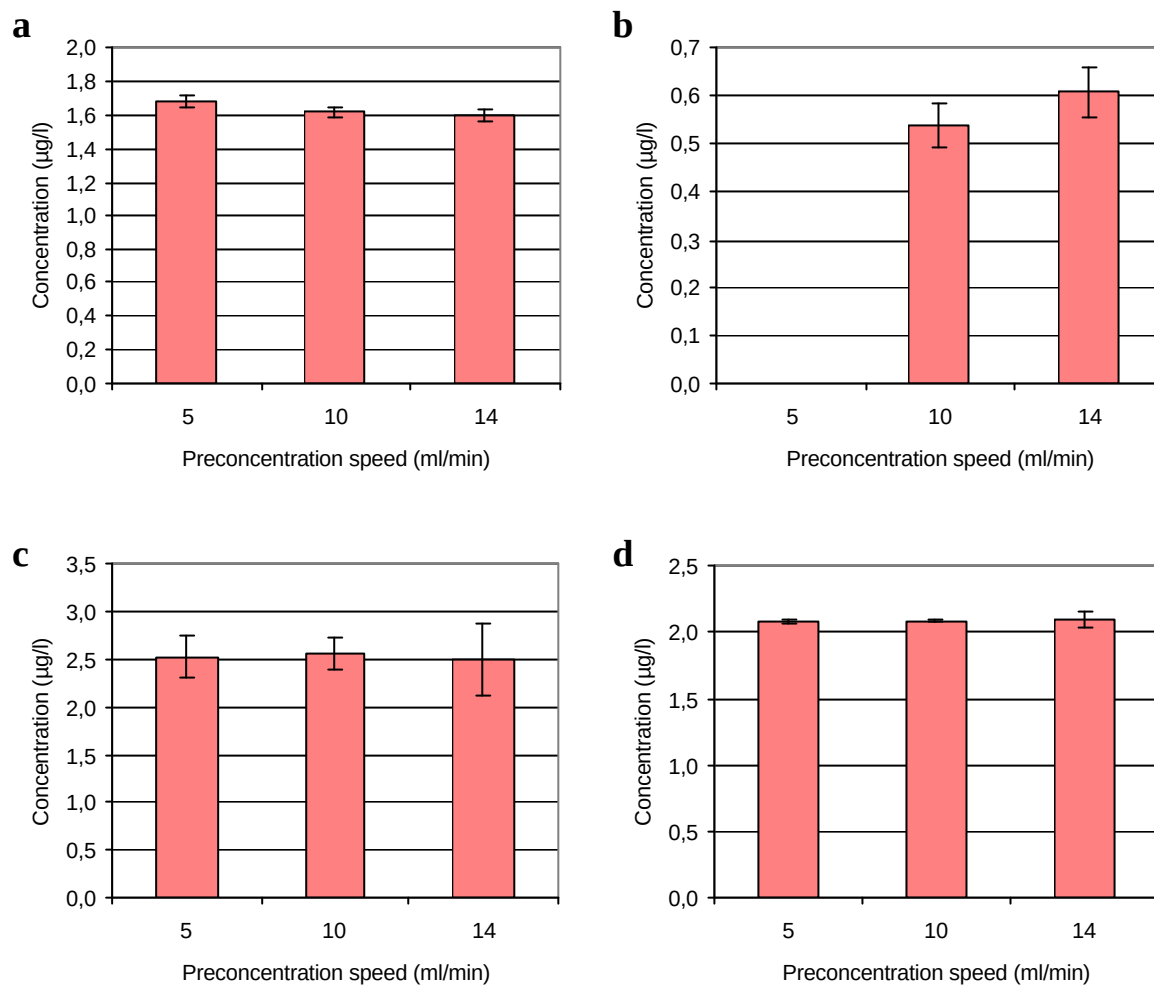


Figure.5. Variation de la concentration des métaux dissous en fonction du débit de percolation (ml/mn) pour : (a) Cu, (b) Fe, (c) Mn et (d) Ni (échantillons d'eau de mer pris à Port Moselle, Nouméa).

3.1.6 - Conclusions

Le tableau ci-dessous (Tableau 3) regroupe l'ensemble des conditions de fonctionnement de la résine (OnGuard II M).

Table.3. Résumé des conditions globales déterminées pour l'analyse de chaque métal.

Paramètres	Co	Cr		Cu	Fe		Mn		Ni	Pb	Zn
		III	VI		II	III	II	IV			
Résine	IDA ^(a)	IDA	IDA	IDA	IDA	IDA	IDA	IDA	IDA	IDA	IDA
Cation échangé	NH ₃	H or NH ₃	H or NH ₃	H or NH ₃	H or NH ₃	H or NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃	NH ₃
Gamme de pH	4 – 9	3	3	2 – 9	2 – 4	2 – 4	6 – 9	6 – 9	4 – 9	4 – 8	
Débit de percolation (ml.mn ⁻¹)	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15	<15
Agent réducteur, NH ₂ OH.HCl ⁽¹⁾			5mM					5mM			
Lavage (Volume (ml), solution)	10, B ^(b)	10, W ^(c)	10, W	10, B	10, W	10, W	10, W	10, W	10, B	10, B	10, B
Rendement dans l'eau de mer artificielle (%) ⁽²⁾	80 – 90	25		80 -100	72 – 85	72 – 85	70 – 80	70 – 80	85 – 95	80 – 95	
Rendement calculés à partir de CRM ⁽³⁾ CASS-4 (%)	<LOD ^(d)	ND ^(e)	ND	103		89		100	107	<LOD	
Rendement calculés à partir de CRM ⁽³⁾ NASS-5 (%)	<LOD	ND	ND	109		136		110	108	<LOD	

(1) = Hydroxyammonium chlorhydrate

(2) = Eau artificielle : 26,96 g l⁻¹ NaCl, 3,17 g l⁻¹ MgCl₂, 0,78 g l⁻¹ CaCl₂ et 0,76 g l⁻¹ KCl

(3) = Echantillon certifié : CASS-4 = Coastal seawater sample, NASS-5 = Openocean seawater sample

IDA^(a) = Résine de type Iminodiacétate (OnGuard II M, Dionex ou IC-Chelate, Alltech)

B^(b) = 0.5M de tampon Ammonium acétate

W^(c) = Eau ultra pure (Milli-Q)

<LOD^(d) = Inférieur à la limite de détection

ND^(e) = Non déterminé

A partir de ces résultats, il apparaît qu'il n'est pas envisageable d'isoler tous les métaux étudiés (Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) sur une seule résine avec un ensemble de conditions opératoires unique. Il a donc été nécessaire de définir 3 modes opératoires qui seront utilisés en fonction du ou des métaux à analyser (tableau 4). Pour la détermination des formes oxydées (Cr(VI), Mn(IV) et Fe(III)) les conditions opératoires restent identiques exception faite d'un ajout de Chlorhydrate d'Hydroxylamine (5mM dans la solution finale)) nécessaire aux réaction de réduction.

Table.4. Conditions prédéfinies pour la fixation des métaux dissous dans l'eau de mer par les résines chélatantes de type iminodiacétate.

Elément	Filtration	Conditionnement	Débit (ml.mn ⁻¹)	Résine	Cation échangé
Co, Cu, Ni, Pb, Zn	On-line	pH 5.3 (tampon ammonium acetate 0,05)	<15	IDA	NH ₃
Mn (II)	On-line	Pas de conditionnement requis	<15	IDA	NH ₃
Cr (III), Fe (II, III)	Off-line	pH 3 (suprapur HCl)	<15	IDA	H
Mn (II) + Mn (IV)	Off-line	5mM hydroxylammonium chloride	<15	IDA	NH ₃
Cr (III) + Cr (VI)	Off-line	pH 3 (suprapur HCl) ; 5mM hydroxylammonium chloride	<15	IDA	H

IDA* = groupement fonctionnel Iminodiacétate (OnGuard II M, Dionex or IC-Chelate, Alltech)

3.2 - Développement d'une unité de pré-concentration

Après avoir défini les conditions optimales nécessaires pour isoler le métal sur la résine chélatante, un banc de percolation totalement transportable a été conçu afin de :

- Réaliser la pré-concentration de manière reproductible ;
- S'affranchir des contaminations externes à l'échantillon et ;
- Permettre de minimiser l'impact de l'utilisateur.

Comme expliqué plus haut, 3 modes opératoires ont été déterminés pour isoler les différents métaux dissous dans l'eau de mer. L'unité de pré-concentration a donc été conçue pour permettre le choix entre les trois possibilités de protocoles retenus c'est-à-dire, l'utilisation de l'une des trois différentes configurations en fonction du ou des métaux à analyser.

Les 3 configurations de fonctionnement sont les suivantes :

- (1) **Avec ajustement du pH en ligne** (Figure.6) : Cette configuration est adoptée si seulement les concentrations dissoutes de Co, Cu, Ni, Pb, et Zn sont étudiées. Six échantillons peuvent être traités simultanément ;
- (2) **Sans ajustement en ligne du pH** (Figure.7) : Cette configuration est la plus simple et doit être utilisée quand les concentrations en Mn (II) ou Cr (III) dissous sont étudiées. La configuration du banc de percolation est identique pour ces deux métaux, mais la pré-concentration doit s'effectuer sur des lignes séparées compte tenu des conditions de pH, respectivement 8-8,5 et 3 ;
- (3) **Mode multi-conditions** (Figure.8) : Cette configuration permet l'analyse de tous les éléments étudiés sur de deux échantillons simultanément. Le principal avantage de cette configuration est de minimiser le nombre de manipulations et de ce fait diminuer fortement le risque de contamination des échantillons.

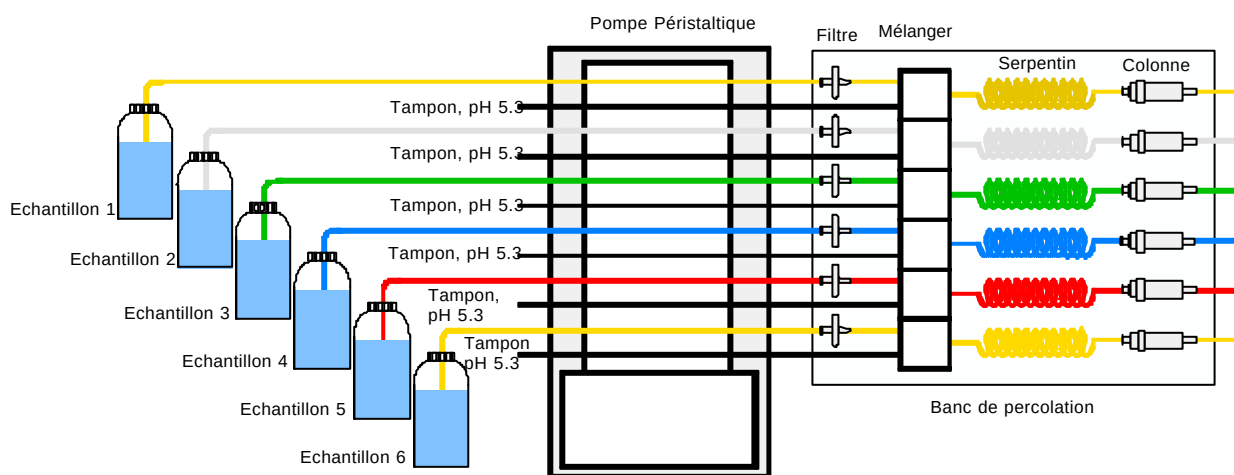


Figure.6. (1) Schéma de la configuration du banc de percolation avec ajustement en ligne du pH.

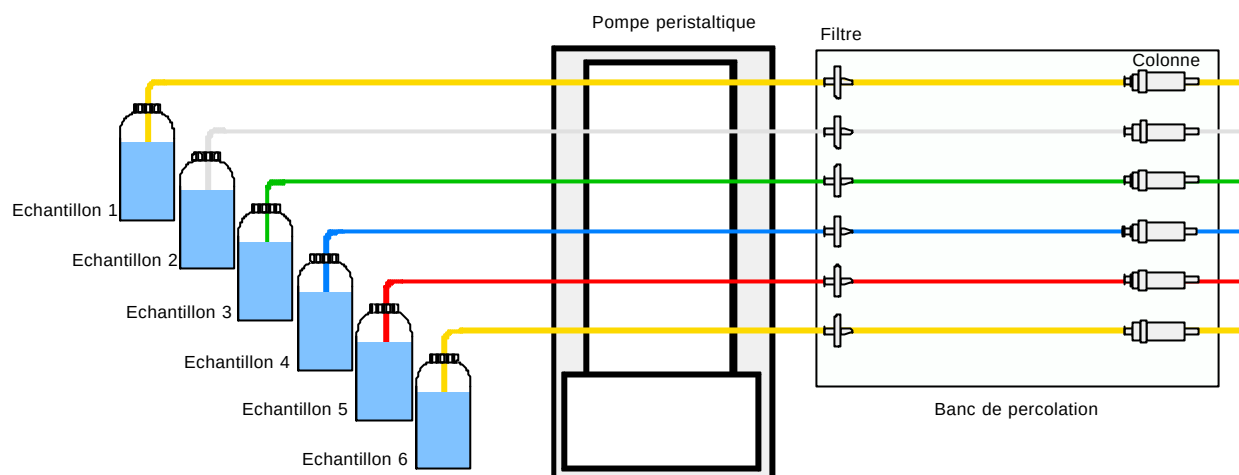


Figure.7. (2) Schéma de la configuration du banc de percolation sans ajustement en ligne du pH.

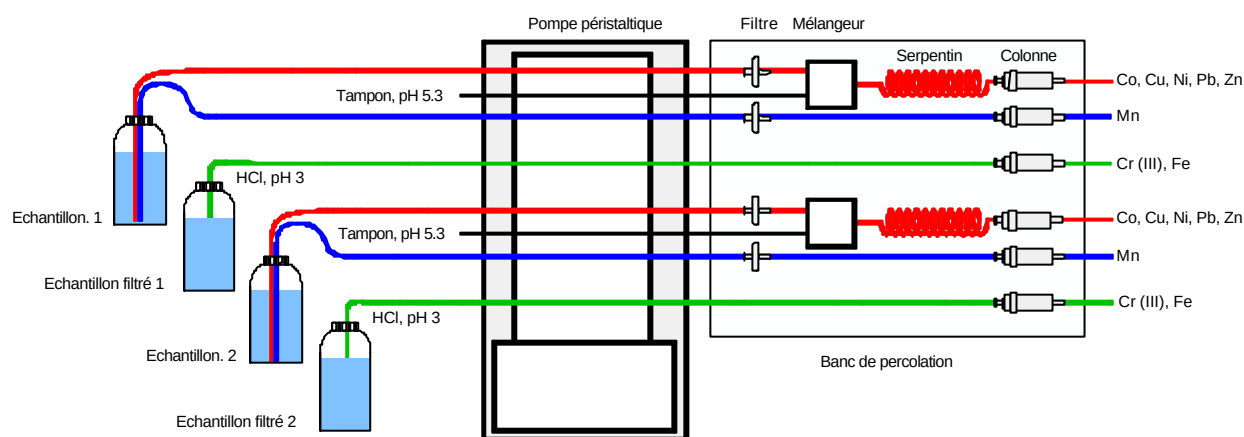


Figure.8. (3) Schéma de la configuration du banc de percolation en mode multi-conditions.

3.2.1 - Description du banc de percolation

Les paragraphes suivant font une description générale du banc de percolation développé et configuré pour son utilisation en mode « Ajustement en ligne du pH » (Figure.10) et le traitement des échantillons.

Stocké dans une bouteille en PEHD, l'échantillon est prélevé avec une canule (1) constituée de plastique rigide inerte (PEEK) puis filtré à 0,45 μm (porte-filtre jetable ou réutilisable (Figure.11)) (2). L'échantillon et le tampon sont mélangés en ligne via un dispositif composé d'un mélangeur (3) et d'un serpentin constitué de tube Téflon enroulé (1,5 m) (4). L'échantillon passe ensuite au travers de la résine (5) où les métaux dissous sont retenus. Le percolat est récupéré dans une bouteille d'un litre pour la mesure exacte des volumes effectivement percolés (Figure.9). Les colonnes sont retirées du système puis, fermées hermétiquement par des bouchons et stockées dans des sachets en vinyle lavés à l'acide.

La structure de l'unité est constituée en plexiglas transparent permettant de détecter les anomalies éventuelles sur le circuit (fuites, mauvaises connexions,...). Toutes les parties en contact avec le flux de l'échantillon sont en plastiques PTFE et PEEK. La pompe péristaltique est alimentée sur secteur (110, 220-240 V), mais dans des endroits isolés, le banc peut

fonctionner sur batteries via un convertisseur. La faible consommation de l'ensemble permet au banc de fonctionner pour toute la durée des prélèvements avec seulement une ou deux batteries 12V de type automobiles. Une protection pour couvrir l'ensemble sera bientôt conçue pour limiter toute contamination par contact avec l'air ambiant.

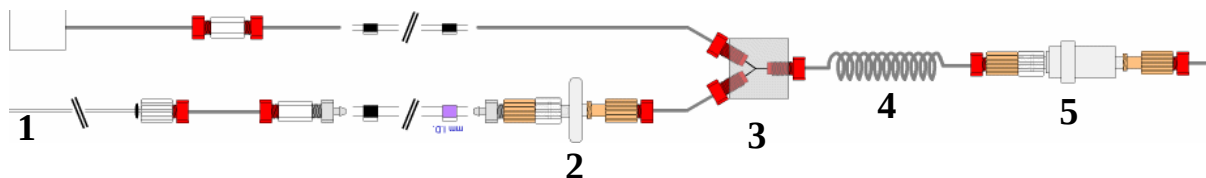


Figure.9. Schéma d'une ligne du banc de percolation configurée en mode « Ajustement du pH en ligne ».



Figure.10. Vue des 6 lignes du banc de percolation dans sa configuration en mode « Ajustement du pH en ligne ».

3.2.2 - Tampon et ajustement en ligne

Pendant toute l'opération de percolation le tampon n'est jamais exposé à l'atmosphère et le dispositif de mélange ne permet qu'aucune contamination par l'air ambiant ne puisse se produire. Le rapport «tampon/échantillon» est fixé à 1:9 (V/V). Ce ratio est suffisant et permet de limiter considérablement la quantité de tampon utilisée. Le tampon est préparé dans une salle blanche et placé dans une bouteille fermée qui est équipée avec un filtre pour sa mise à l'air afin de s'assurer de la propreté de la solution. De plus, une petite quantité de résine de type iminodiacetate (CHELEX-100) est ajoutée dans cette solution pour fixer les métaux associés aux impuretés des produits chimiques.

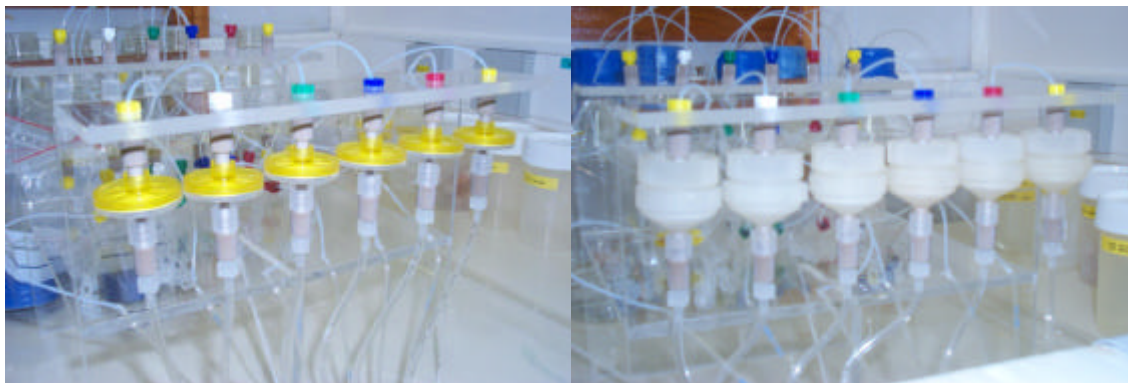


Figure.11. Banc de percolation équipé de porte-filtres jetables (jaunes) ou réutilisables (blancs) pour l'utilisation de différents diamètres de coupure.

3.3 – Analyses « en ligne »

Les analyses peuvent être conduites soit par une procédure en mode «en ligne », c'est-à-dire avec une élution de la colonne directement vers le nébuliseur ou en mode « indirect » avec une élution classique, récupération de l'éluât et constitution d'une gamme étalon pour l'analyse. Seule la procédure «en ligne » est décrite ci-dessous.

3.3.1 – Matériel et appareillage

Bien que moins sensible que l'ICP-MS, la technique analytique retenue est l'ICP-OES (**Inductively Couple Plasma- Optical Emission Spectrometry**), notamment parce qu'elle équipe un certain nombre de laboratoires en Nouvelle-Calédonie. Par ailleurs, si l'appareil est pourvu d'un système de détection optique de type numérique (cellules CCD), l'ICP-OES a l'avantage de pouvoir analyser plusieurs métaux en simultanée ce qui réduit le volume d'échantillon nécessaire aux déterminations.

Afin de réaliser les éluions « *en ligne* », un support pour les colonnes a été fabriqué (Figure.12). Le support est pourvu de deux vannes en Téflon de 4 voies qui permettent au flux d'être dirigé soit directement vers l'ICP ou vers la colonne. Une pompe péristaltique indépendante de la pompe propre à l'ICP-OES est utilisée pour véhiculer les fluides. Une solution d'acide HNO_3 2N est utilisée comme éluent.

Le logiciel de gestion de l'ICP-OES utilisée (Optima 3200, Perkin-Elmer) n'étant pas réellement conçu pour travailler en élution « *en ligne* », une procédure particulière a été mise en œuvre pour conduire les analyses.

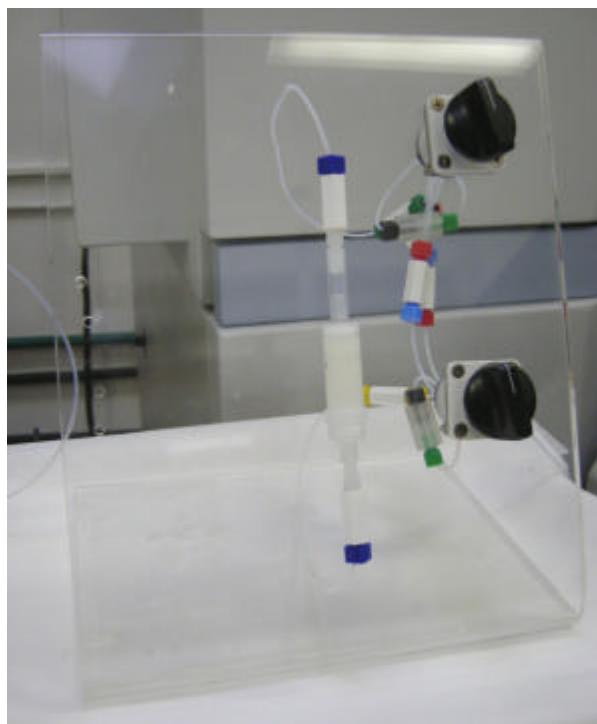


Figure.12. Support et colonnes pour la mise en place du protocole d'élution « en ligne ».

3.3.2 - Procédure

Les analytes (métaux) élués de la colonne sont introduits dans le nébuliseur de l'ICP-OES pour être finement dispersés jusque dans la torche. La lecture des signaux analytiques s'effectue alors « en mode continu » et résulte de la mesure, toutes les 5 secondes, de 120 répliqués.

Les résultats de mesures sont récupérés dans un fichier Excel pour représenter graphiquement le signal global de l'élution de la colonne. Le signal exprimé sous la forme d'une intégrale (Peak Areas) est ensuite comparé au signal fourni par un étalon d'analyte dont on aura auparavant déterminé précisément la masse totale injectée. Les étalons peuvent être constitués d'une solution d'eau ultra pure (Milli-Q) acidifiée avec HNO_3 2N.

Les valeurs des concentrations sont en conséquence corrigées du rendement de fixation.

Le schéma de la procédure entière est montré ci-dessous (Figure.13).

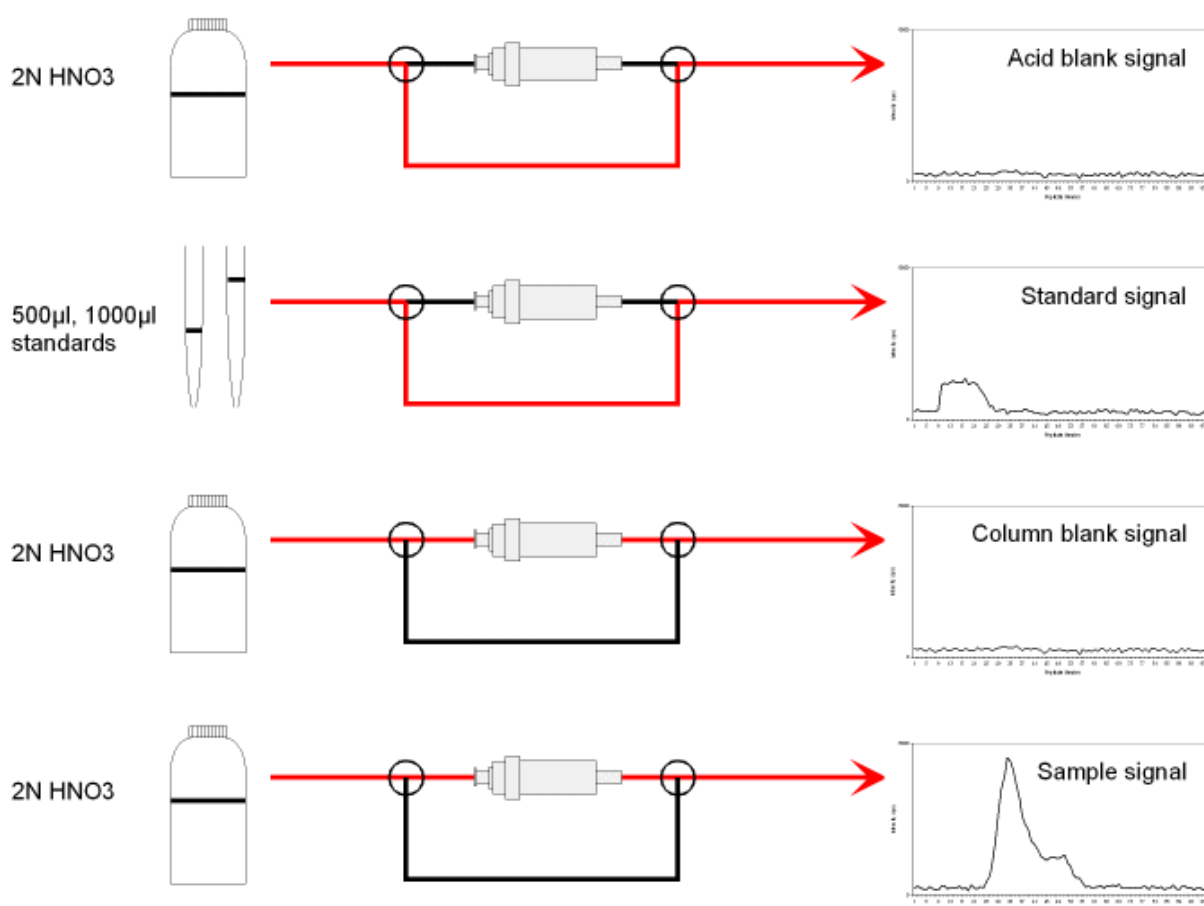


Figure.13. Schéma du protocole de la séquence analytique pour une détermination en ligne utilisant l'ICP-OES.

La linéarité de cette technique a été vérifiée par la mise en place d'une phase de calibration. Celle-ci a été obtenue par augmentation de la masse d'analyte injectée dans le nébuliseur, soit par incrémentation de volumes croissants d'une solution de concentration connue, soit à partir de solution de différentes concentrations. Un exemple est montré pour le manganèse (Figure 14) où la réponse de l'ICP-OES, supposée linéaire, est vérifiée par une simple calibration (un/deux points) à partir d'une solution standard.

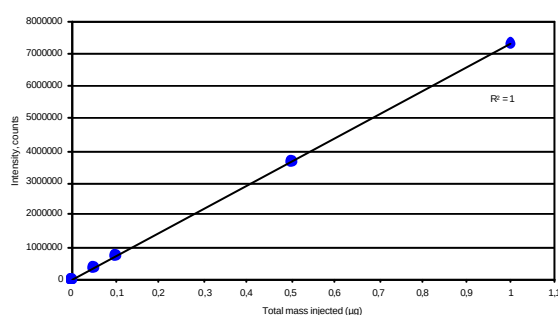


Figure.14. Intensité totale obtenue avec le Mn ($\lambda = 257.610$) pour une calibration après soustraction du blanc (2N HNO₃)

3.3.3 - Information complémentaire

Effet du sens d'élution

Des tests ont été effectués pour estimer s'il était possible de diminuer le temps alloué à l'élution « en ligne », notamment en inversant le sens des flux d'élution (Figure 16).

En général, pour les colonnes qui ont été éluées en inversant la direction de passage, le signal descend rapidement sous la limite de détection, mais on dénote la présence d'un double pic (courbe bleue). Ce double front peut s'expliquer par les phénomènes de contraction de la résine lors de la percolation et la création de chemin préférentiels.

Pour les éluions sans modifications du sens des flux, le signal, à l'inverse de la courbe d'élution précédente, tarde à retrouver la ligne de base (courbe rouge).

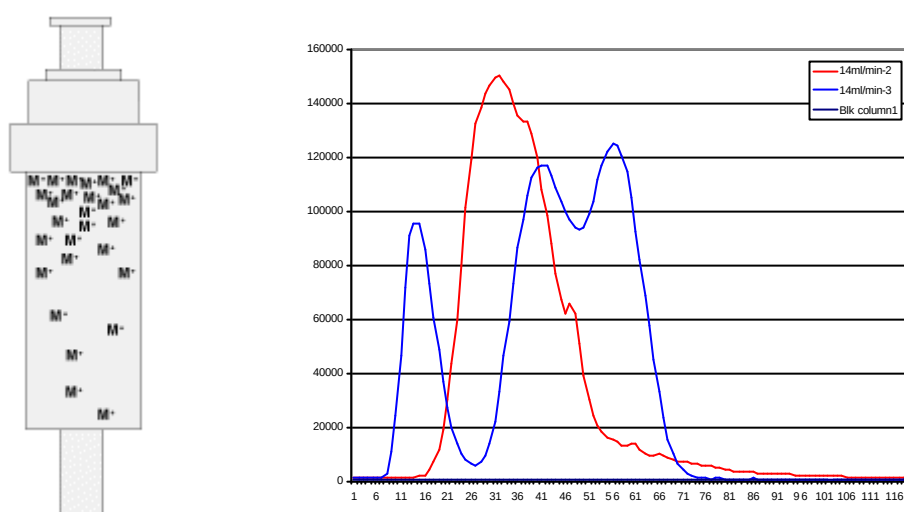


Figure.16. Exemple de pics d'élution. Graphique obtenu pour une colonne sans modification du sens de l'élution (?) et avec inversion du sens d'élution (?).

Effet de la taille de la cartouche

Les cartouches de résine, OnGuard II M iminodiacétate, sont disponibles en deux capacités : 2,5 cm³ et 1 cm³. La plus petite des tailles présente un certain nombre d'avantage :

- La rétention d'éléments interférents est moindre, donc les effets de matrice sont atténués ;
- Les volumes de réactif (tampon) nécessaires aux différentes étapes du conditionnement sont réduits ;
- Le signal d'élution retrouve la ligne de base plus rapidement (Figure 15) ;

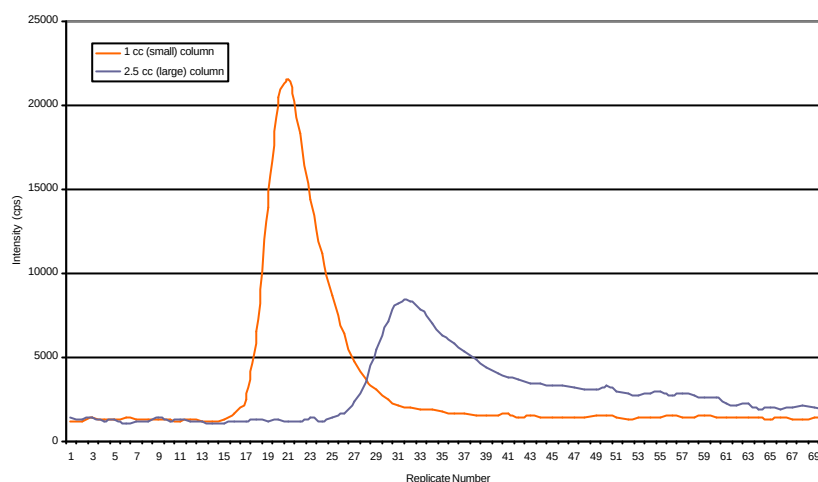


Figure.15. Signal d'élution obtenu pour Ni fixé dans deux colonnes de tailles différentes après percolation de 250ml d'eau de mer filtrée.

3.4 - Validation de la Méthode

La reproductibilité et la précision d'une méthode sont essentielles pour la validation des concentrations calculées. Plusieurs critères permettent d'attester de la qualité de la méthode employée et de l'analyse effectuée.

3.4.1 - Comparaison des modes « indirect » et « en ligne »

Ces tests ont été effectués pour permettre d'examiner les différences potentielles entre les techniques d'élution dites « en ligne » et « indirecte ». Les résultats de ces essais ont montré que chacune des techniques permet une estimation correcte des rendements et que les valeurs sont presque identiques (Table.5).

Table.5. Comparaison des techniques d'élution sur leur capacité à désorber les métaux fixés sur la résine. Tests réalisés sur des aliquotes d'un même échantillon d'eau de mer artificielle dopée.

Technique d'élution	Co (228.616)	Cu (324.752)	Fe (238.204)	Mn (257.610)	Ni (232.003)	Pb (217.000)	Zn (206.200)
Indirecte (%)	65	88	63	36	85	90	72
En ligne (%)	65	Signal saturé	Signal saturé	Signal saturé	85	90	73

3.4.2 - Replicabilité

Les résultats individuels obtenus sur un même échantillon d'eau de mer, soumis à la même méthode de pré-concentration ont été très satisfaisants pour la majorité des métaux analysés (RSD=10%). Seul le Co présente un coefficient de variation au dessus de dix (18.5%), mais si l'on tient compte de sa faible concentration dans la solution, la précision de ce résultat devient tout à fait acceptable (Table.6.).

Table.6. Précision (RSD) obtenue à partir d'un échantillon d'eau de mer.

	Co (n=9)	Cu (n=9)	Fe (n=6)	Mn (n=9)	Ni (n=9)
Conc. (µg/l)	0,2 ± 0.04	1,63 ± 0.04	0,57 ± 0.06	2,53 ± 0.22	2,08 ± 0.03
RSD (%)	18,5	2,6	10,1	8,8	1,5

3.4.3 - Linéarité des réponses

Pour vérifier que le volume percolé n'a pas d'effet sur la détermination de la concentration des échantillons, la linéarité de la réponse a été étudiée. Ainsi, plusieurs volumes différents issus d'un même échantillon naturel d'eau de mer ont été percolés et les pics d'élution comparés ; les courbes sont présentées dans la figure.17.

La masse totale de nickel (de cuivre et de fer) contenue dans chaque échantillon percolé a été calculée et ramenée à une concentration par litre de percolat.

Les résultats démontrent clairement que la relation entre l'intensité totale et le volume percolé est linéaire ; L'exemple du Ni permet de montrer que les coefficients de corrélation sont très proches de 1 ($R^2 = 0.99$) (Figure.18), avec un écart-type des concentrations inférieur à 5% (Table.7). Pour le cuivre et le fer, les surfaces des pics d'élution (intensité totale) ont été représentées (Figure.19) Le niveau de corrélation le plus faible est obtenu pour le fer, cette valeur pouvant être certainement expliquée par une pré-concentration réalisée à un pH proche de 5.3, c'est-à-dire situé dans un grand domaine de variabilité des rendements de fixation (Figure 20).

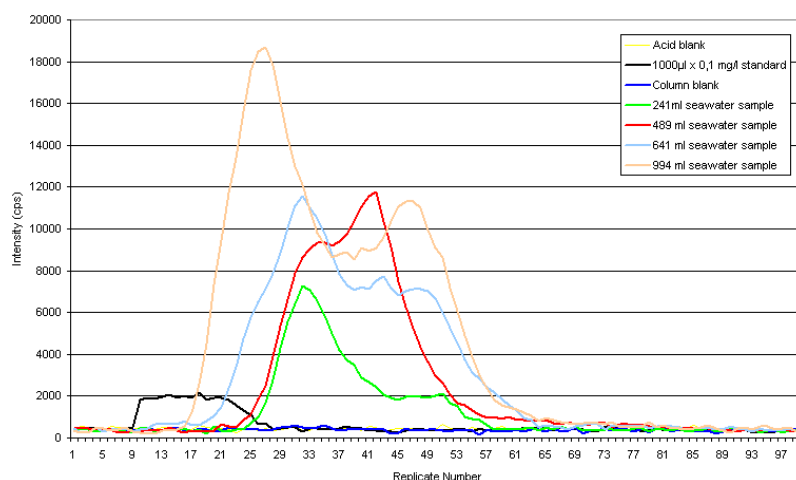


Figure.17. Représentation graphique des pics d'élution du nickel obtenus à partir de différents volumes de pré-concentration provenant d'un échantillon de mer unique.

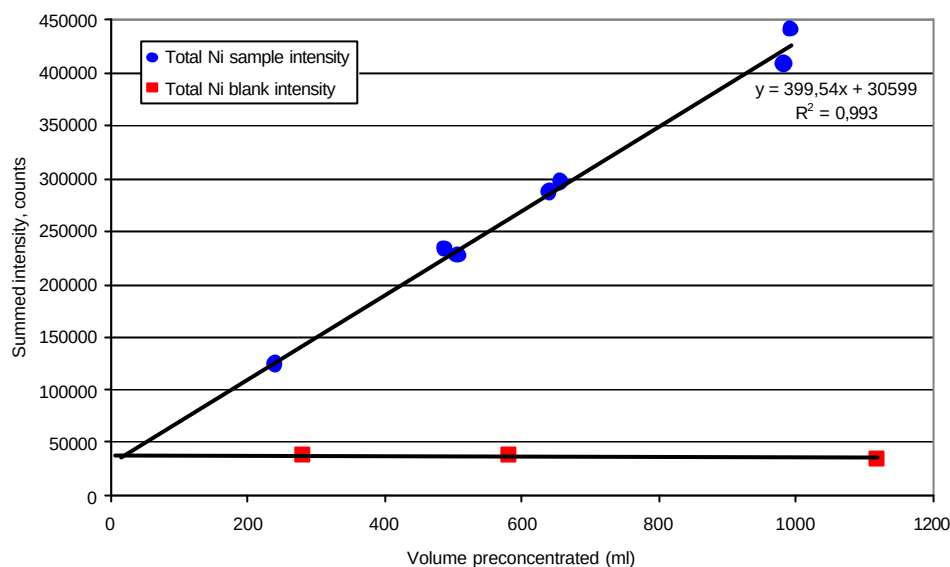


Figure.18. Régression linéaire des surfaces de pics d'élution en fonction des volumes percolés (points bleues). Les valeurs des blancs correspondants sont obtenues après pré-concentration des volumes croissants d'eau ultra-pure (Milli-Q) (points rouges).

Table.7. Masses de nickel en solution dans l'échantillon percolé et les concentrations correspondantes.

Volume (ml)	Masse de nickel (µg)	Concentration correspondante (µg l ⁻¹)
241	0.64	2.67
506	1.41	2.78
489	1.45	2.97
641	1.85	2.88
658	1.92	2.92
984	2.75	2.79
994	2.89	3.00
Concentration moyenne		2.86
Rend. de fixation de Ni		85%
Concentration moyenne corrigée du rend. (µg l ⁻¹)		3.4
SD (µg l ⁻¹)		0.14
RSD (%)		4.1

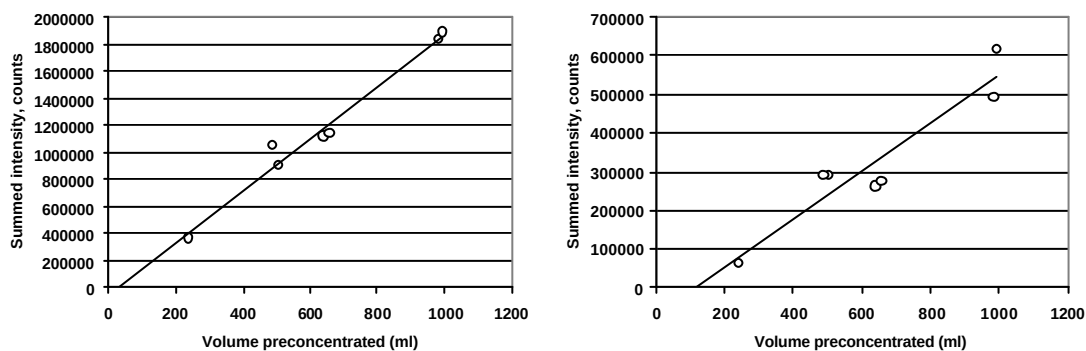


Figure.19. Régression linéaire des surfaces de pics d'élution en fonction des volumes percolés pour le cuivre et le fer.

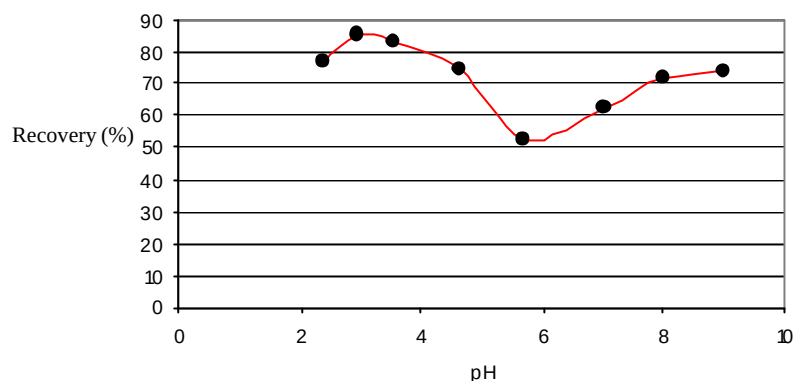


Figure.20. Rendement de fixation du Fe en fonction du pH.

3.4.4 - Echantillons certifiés

La validation finale et la justesse de la méthode proposée ont été étudiées, deux échantillons certifiés ont été analysés à cet effet : CASS-4, correspondant à des eaux de mer côtières et NASS-5, correspondant à des eaux de mer océaniques (NRC, Canada). Pour les besoins analytiques, le pH des échantillons certifiés, initialement conservés à pH=1.8, a été légèrement remonté par un ajout d'ammoniaque avant d'être tamponnés en ligne lors de la percolation. Cette opération est nécessaire pour l'analyse de tous les métaux étudiés à l'exception du Cr dont la fixation est réalisée à pH=3.

Les résultats (Tableau 8 et Figure 21) montrent que les mesures sont, dans l'ensemble, en très bon accord avec les valeurs certifiées puisque les écarts constatés sont de l'ordre de 10% (89 – 110%). Cependant, il faut signaler les concentrations en chrome qui semblent être systématiquement sous évaluées. La concentration en fer de l'échantillon NASS-5 semble avoir souffert d'une contamination externe. Enfin, en raison des très faibles niveaux de concentration et des volumes d'échantillon limités à 500 ml, les concentrations de cobalt et de plomb sont à reconsidérer.

Table.8. Tableau comparatif entre les valeurs mesurées par le protocole de percolation développé et les valeurs de concentration certifiées des échantillons de référence NASS-5 et CASS-4 (<LOD = mesure inférieure à la limite de détection de l'ICP-OES).

NASS-5

Élément	Concentration mesurée (µg/l)	Concentration certifiée (µg/l)	Efficacité de fixation (%)
Cr	0,070	0,110 ± 0.015	64
Co	< LOD	0,011 ± 0.003	
Cu	0,324	0,297 ± 0.046	109
Fe	0,281	0,207 ± 0.035	136
Pb	< LOD	0,008 ± 0.005	
Mn	1,010	0,919 ± 0.057	110
Ni	0,273	0,253 ± 0.028	108
Zn	Non mesuré	0,102 ± 0.039	

CASS-4

Elément	Concentration mesurée (µg/l)	Concentration certifiée (µg/l)	Efficacité de fixation (%)
Cr	0,081	0,144 ± 0.029	56
Co	< LOD	0,026 ± 0.003	
Cu	0,612	0,592 ± 0.055	103
Fe	0,635	0,713 ± 0.058	89
Pb	< LOD	0,0098 ± 0.0036	
Mn	2,790	2,78 ± 0.19	100
Ni	0,336	0,314 ± 0.030	107
Zn	Non mesuré	0,381 ± 0.057	

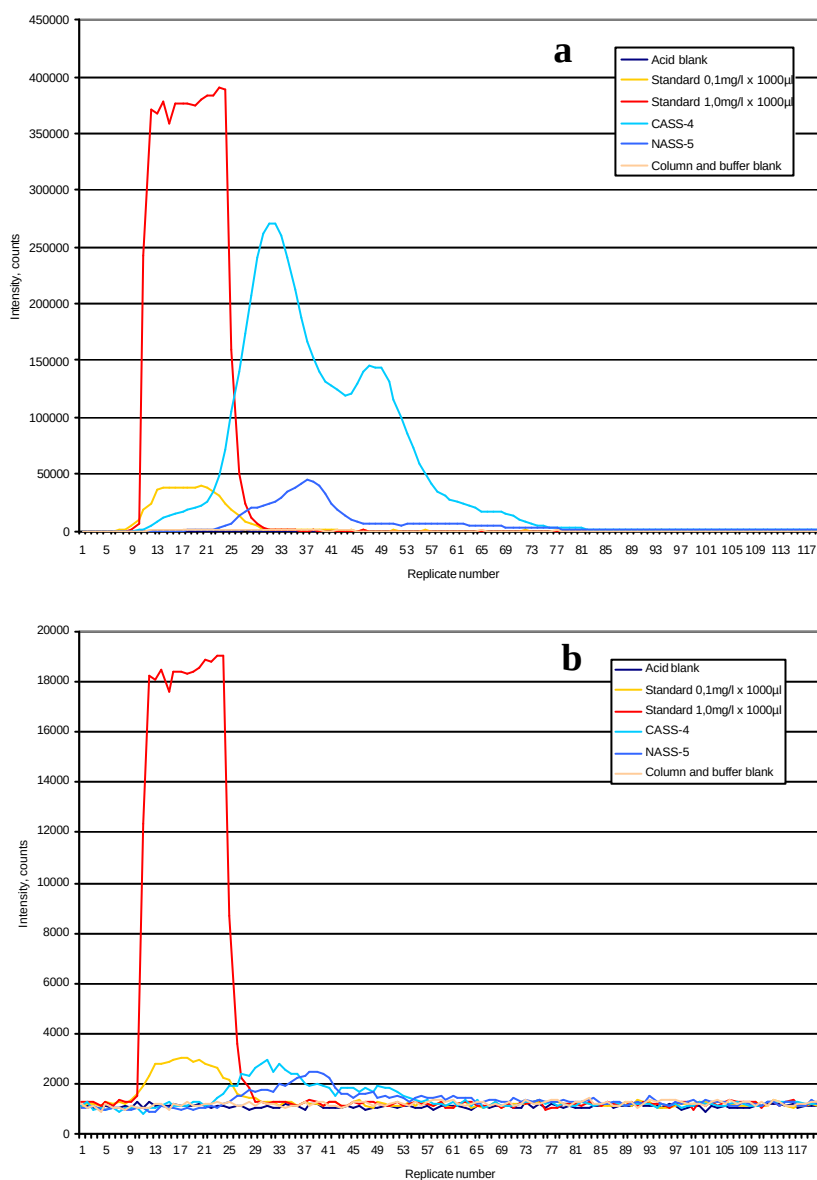


Figure.21. Pics d'éluion de Mn (a) et Ni (b) obtenus pour deux échantillons de référence certifiés (NASS-5 et CASS-4).

4 - Conclusion

L'ensemble des expérimentations qui ont été effectuées dans le cadre de cette étude a conduit au développement d'un protocole capable de déterminer les concentrations de certains métaux dissous dans l'eau de mer parmi lesquels : Cu, Co, Cr, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn,... La méthodologie suivie est celle de la pré-concentration sur lit de résine et, le cas échéant, élution « en ligne » afin d'améliorer la sensibilité de la technique.

Le protocole développé intègre la possibilité de distinguer certaines formes (niveaux d'oxydo-réduction), comme par exemple les Cr (III) et Cr (VI) en faisant appel à une seule qualité de résine (iminodiacetate) dont l'utilisation s'effectue à différentes conditions de pH.

D'un point de vue pratique, les percolations des solutions ont été effectuées sur des cartouches de résine de marque Dionex, modèle OnGuard II-M.

La méthode a été validée avec des échantillons de référence certifiés (NASS-5 et CASS-4) dont les résultats d'analyse se sont montrés très satisfaisants grâce notamment à la fiabilité du banc de percolation transportable qui a été mis au point.

En effet, ce banc de percolation dont le fonctionnement ne nécessite qu'une courte formation est utilisable en laboratoire et comme in-situ, dans sa version autonome (alimentation sur batteries).

En outre, il permet de :

- Réduire considérablement le coût de fonctionnement de la technique de pré-concentration en réutilisant des colonnes initialement destinées à usage unique ;
- Réduire le risque de contamination externe (poussières atmosphérique), grâce par exemple, au tamponnage des échantillons « en ligne » ;
- Traiter simultanément 6 échantillons en parallèle par heure, grâce à l'accroissement du débit de percolation qui est passé de 5 à 15 ml/mn ;

Une étape d'automatisation des phases de pré-traitement, de percolation et d'élution de la résine devrait être développée dans le futur pour optimiser l'ensemble des opérations de conditionnement pré-analytiques des métaux.

5 - Références

Ball.J.W and McCleskey.R.B. (2003) A new cation-exchange method for accurate field speciation of hexavalent chromium. *Talanta*. Vol.61, pp. 305-313.

Beck.N.G, Franks.R.P, and Bruland.K.W., (2002) Analysis for Cd, Cu, Ni, Zn, and Mn in estuarine water by inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with an automated flow injection system., *Analytica Chimica Acta*. Vol. 455, pp-11-22.

Bloxham.M.J, Hill.S.J, and Worsfold.P.J., (1994) Determination of Trace Metals in Sea-water and the On-line Removal of Matrix Interferences by Flow Injection With Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometric Detection. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Vol.9, pp.935-938.

Field.P.M, Cullen.J.T, and Sherrell.R.M., (1999) Direct determination of 10 trace metals in 50µl samples of coastal seawater using desolvating micronebulization sector field ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. Vol.14, pp.1425-1431.

Nickson.R.A, Hill.S.J, and Worsfold.P.J., (1999) Field preconcentration of trace metals from seawater and brines coupled with laboratory analysis using flow injection and ICP-AES detection. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. Vol.75, pp.57-69.

Nicolai.M, Rosin.C, Tousset.Y and Nicolai.Y. (1999) Trace metals analysis in estuarine and seawater by ICP-MS using on line preconcentration and matrix elimination with chelating resin. *Talanta*. Vol.50, pp. 433-444.

Hirata.S, Honda.K, Shikino.O, Maekawa.N, and Aihara.M., (2000) Determination of chromium (III) and total chromium in seawater by on-line column preconcentration inductively coupled plasma mass spectrometry., *Spectrochimica Acta*. Part B, Vol, 55, pp.1089-1099.

Rasmussen.L., (1981) Determination of trace metals in seawater by Chelex-100 or solvent extraction techniques and atomic absorption spectrometry., *Analytica Chimica Acta*. Vol. 125, pp-117-130.

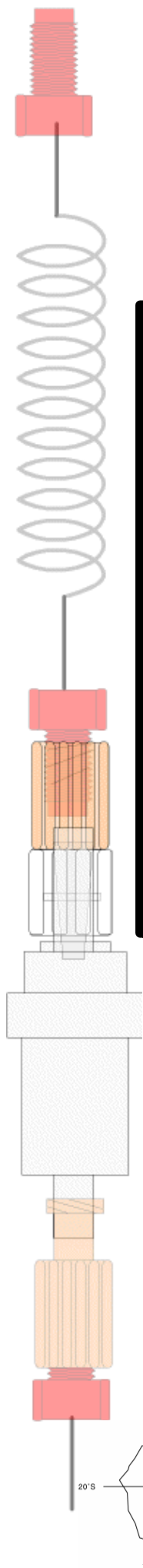
Sumida.T, Ikenoue.T, Hamada.K, Sabarudin.A, Oshima.M, and Motomizu.S. (2005) On-line preconcentration using dual mini-columns for the speciation of chromium (III) and chromium (VI) and its application to water samples as studied by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. *Talanta*. Vol.68, pp. 388-393.

Sumida.T, Sabarudin.A, Oshima.M, and Motomizu.S. (2006) Speciation of Chromium in Seawater by ICP-AES with Dual Mini-columns Containing Chelating Resin. *Analytical Sciences*. Vol.22, pp. 161-164.

Warnken.K.W, Tang.D, Gill.G.A and Santschi.P.H. (2000) Performance optimization of a commercially available iminodiacetate resin for the determination of Mn, Ni, Cu, Cd and Pb by on-line preconcentration inductively coupled plasma-mass spectrometry., *Analytica Chimica Acta*. Vol. 423, pp.265-276.

Willie.S.N, Iida.Y, and McLaren.J.W. (1998) Determination of Cu, Ni, Zn, Mn, Co, Pb, Cd, and V in Seawater Using Flow Injection ICP-MS., *Atomic Spectroscopy*. Vol. 19, No. 3, pp.67-72.

Banc de Percolation : Manuel d'utilisation



ZoNéCo

PROGRAMME D'ÉVALUATION DES RESSOURCES MARINES
DE LA ZONE ÉCONOMIQUE DE NOUVELLE-CALÉDONIE

IRD
Institut de recherche
pour le développement

Sommaire

1. Mise en oeuvre
2. Procédure de nettoyage
3. Percolation et pré-concentration d'échantillons avec tamponnage en ligne
4. Percolation et pré-concentration d'échantillons
5. Post nettoyage
6. Nettoyage des filtres
7. Conditionnement des résines
8. Préparation de tampon
9. Réactifs
10. Ratio entre le volume de tampon et échantillon mélangé
11. Maintenance
12. Problèmes potentiels

Equipement de l'unité de pré-concentration et réactifs

Description de l'unité : L'unité de pré-concentration est composée de 6 lignes de percolation en tubes Téflon PTFE de 0,8 de diamètre intérieur. Toutes les connexions s'effectuent au moyen de connecteur filetés ¼"28. Les cannes d'échantillonnage sont en PEEK ainsi que l'ensemble des pièces d'assemblage entre les porte-filtres et les colonnes. Le support est réalisé en Perspex transparent (Plexiglas).

Avant de procéder aux percolations, il est absolument nécessaire de s'assurer que l'échantillonnage a été effectué dans un ~~facon~~ façon propre (décontaminé dans un bain d'acide dilué) et que le système de prélèvement est adapté à ce type d'analyses (Exemple : Bouteille Go-flo, General Oceanics, USA).

Un schéma de montage est fourni pour chacune des configurations à la fin de ce manuel.

L'ensemble des études effectuées pour parvenir à concentrer les différents métaux dissous contenus dans l'eau de mer a conduit à développer une unité de pré-concentration sur lit de résine de type iminodiacétate. Cette technique offre la possibilité de s'adapter aux différentes configurations nécessaires à l'analyse des métaux d'intérêt. L'unité de percolation peut être mise en œuvre selon trois cas de figures :

- (1) **Tamponnage en ligne** : Cette configuration peut être déployée si les concentrations de Co, Cu, Ni, Pb, et Zn sont envisagées. Six échantillons peuvent être traités en parallèle avec le montage décrit en page 11.
- (2) **Pré-concentration directe** : Cette configuration (voir description en page 6) est la plus simple possible et doit être employée pour l'analyse de Mn (page 12).
- (3) **Multi-conditions** : Cette configuration permet la pré-concentration de tous les métaux mais dans deux échantillons à la fois (page 13). Le principal avantage de la configuration "multi-conditions" est de diminuer les risques potentiels de contamination de l'échantillon compte tenu du nombre plus réduit d'opérations à effectuer pour la pré-concentration.

1. Mis en œuvre

La mise en œuvre du banc de percolation est rapide puisque seules quelques connexions sont nécessaires avant de procéder à la percolation des échantillons.

1. Enlever le banc de percolation de son conteneur et aménager un espace libre sur une paillasse ;
2. Aligner et monter les lignes avec les tubes de la pompe péristaltique en respectant les codes couleurs ;
3. Placer les tubes de la pompe péristaltique (tubes codage : noir/noir pour le tampon et violet/noir pour l'échantillon) dans chaque cassette ;
4. Connecter les lignes aux bouteilles de récupération des percolats en respectant les codes couleurs ;
5. Connecter les lignes de percolation à la bouteille de tampon et les raccorder aux tubes de la pompe péristaltique (tubes codage : noir/noir).

Chaque voie est désignée par une couleur pour aider l'utilisateur à différencier les échantillons (figure.2).

- Voie 1 (jaune)
- Voie 2 (blanche)
- Voie 3 (verte)
- Voie 4 (bleue)
- Voie 5 (rouge)
- Voie 6 (jaune)



Figure.2. Chaque voie est désignée par une couleur pour faciliter l'utilisation du banc.

2. Procédure de nettoyage

Avant de commencer et après chaque changement de tube de la pompe péristaltique, toutes les lignes doivent être soigneusement rincées de la manière suivante :

1. Remplir le flacon d'un litre avec une solution d'acide dilué et remplacer le bouchon de la bouteille de lavage/rinçage par celui percé de six trous ;
2. Enlever les cannes d'échantillonnage de leur tube de stockage et les mettre dans la bouteille de lavage/rinçage préparée ci-dessus (figure.3) ;
3. Raccorder les tubes de tampon ;
4. Ajuster les cassettes de la pompe péristaltique pour avoir un débit constant ;
5. Mettre en marche la pompe et laisser circuler la solution acide dans les lignes pendant quelques minutes ;
6. Rincer avec de l'eau ultra pure (MilliQ) abondamment ;
7. Avant de commencer la percolation des échantillons, vérifier que les bouteilles de récupération des percolâts sont bien vides.



Figure.3. Bouteille de rinçage avec les 6 aiguilles d'échantillonnage

3. Percolation et pré-concentration d'échantillons avec tamponnage en ligne.

Un schéma de montage de cette configuration est montré en figure 4.

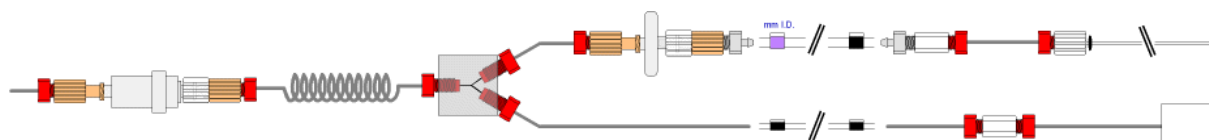


Figure.4. Schéma de la ligne de pré-concentration configurée avec un tamponnage en ligne.

1. Il est nécessaire de déterminer le volume d'échantillon percolé. Ce volume peut être calculé en employant les méthodes suivantes :
 - Peser chaque flacon avant de commencer la percolation et à nouveau une fois que la percolation est terminée. La différence de masse peut être calculée à partir du volume d'échantillon traité en prenant en compte la densité de l'eau de mer qui est autour de 1.035 ;
 - Si une balance n'est pas disponible, le volume peut être calculé à partir de la mesure du volume de percolât en prenant soin d'enregistrer le temps de percolation. Comme le débit du tampon est constant, le volume de tampon peut être ainsi soustrait du volume total, et la différence correspond au volume d'échantillons percolé. Dans cette deuxième méthode, il faudra contrôler que le débit de l'échantillon n'est pas affecté par le colmatage du filtre ;
2. Enlever les aiguilles d'échantillonnage de la bouteille de lavage/rinçage et les placer individuellement dans chacun des flacons d'échantillonnage. Un bouchon percé est disponible pour chaque bouteille pour minimiser la contamination due aux particules atmosphériques ;
3. Mettre en marche la pompe et rincer les lignes pendant quelques minutes avec l'eau de l'échantillon ;

4. Arrêter la pompe et connecter les filtres (figure.5) ;
5. Faire tourner la pompe pendant au moins une minute pour éliminer toute formation de bulles au niveau du porte-filtre et le rincer ;
6. Arrêter la pompe et connecter les colonnes (figure.6) ;
7. Vider les bouteilles de réception des percolâts ;
8. Mettre en marche la pompe en réduisant le débit pendant environ trois minutes. Cette mesure est nécessaire pour éviter l'apparition d'éventuelles fuites résultant d'une surpression au début des percolations. Ce phénomène est notamment observable pour la résine OnGuard II M dans la forme ammoniacale, la porosité initiale de celle-ci étant très faible. Une fois que la résine a contractée, le débit peut être rétabli à 15 ml.mn^{-1} (Le réglage de la pompe va dépendre de la marque et du modèle) ;
9. Laisser tourner la pompe pendant environ 70 minutes pour un échantillon d'un litre ;
10. Arrêter la pompe et mesurer le volume de percolât, ou peser le flacon d'échantillonnage ;
11. Si les percolations sont terminées, placer les aiguilles d'échantillonnage dans la bouteille de lavage/rinçage. Si un autre groupe d'échantillons à besoin d'être traité, recommencer la procédure de nettoyage à la section 2.

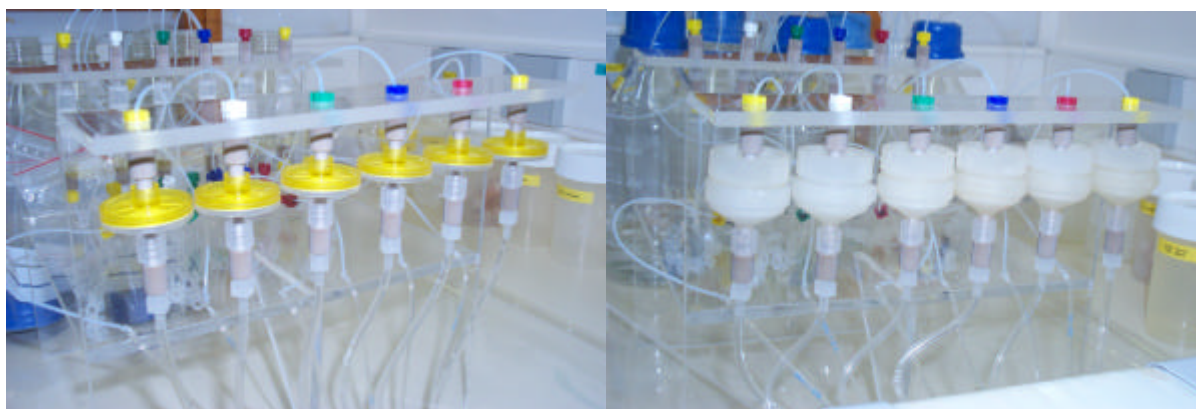


Figure.5. Le banc de percolation est conçu pour travailler avec des filtres jetables et/ou des portes-filtres réutilisables.

Pour les échantillons filtrés nécessitant une phase de réduction des métaux, il est nécessaire d'ajouter 1 ml de chlorhydrate d'hydroxylamine 5M que l'on laissera agir une dizaine de minutes avant de démarrer les opération de percolation. .



Figure.6. Images montrant les colonnes connectées dans le banc de percolation.

7. Conditionnement des résines (iminodiacétate)

Les colonnes recommandées pour la pré-concentration des métaux dissous dans l'eau de mer sont les OnGuard II M (Dionex, USA) avec une capacité de 1 meq (2.5 ml) ou 0.4 meq (1 ml). Il est à noter qu'il existe cependant d'autres supports utilisables pour la pré-concentration, comme : IC-Chelate (Alltech).

Malgré le fait que les colonnes soient traitées par le fabricant pour être prêtes à l'emploi, il est fortement conseillé de procéder à un conditionnement des résines selon un protocole commun à toutes les cartouches pour s'assurer pleinement de leur bonne utilisation dans l'analyse des métaux dont les concentrations sont à l'état de traces.

Le procédé suggéré pour le conditionnement des résines est décrit ci-dessous :

1. Passer 10 ml d'une solution 1N HCl à un débit de 5 ml mn^{-1} ;
2. Rincer avec 20 ml d'eau ultra pure à 5 ml mn^{-1} ;
3. Passer une solution de 1M NH_3 à un débit de 5 ml mn^{-1} pendant 10 secondes **seulement** (pour les colonnes les plus grandes) ;
4. Rincer à nouveau avec 20 ml d'eau ultra pure à 5 ml mn^{-1} ;
5. Passer 10 ml d'une solution 0.05M d'acétate d'ammonium (tampon) à 5 ml mn^{-1} ;
6. Pour les percolations ne nécessitant pas de tampon, rincer avec de l'eau MilliQ après l'étape 5.

Les colonnes ainsi conditionnées, elles doivent être bouchées à chacune des deux extrémités pour éviter que la résine ne sèche. Ainsi préparées les résines peuvent être stockées dans un sachet propre jusqu'à utilisation.

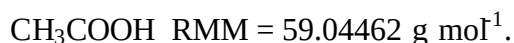
8. Préparation du tampon

La percolation de certains échantillons nécessite d'ajuster le pH de l'eau de mer pour minimiser la fixation sur la résine des éléments qui composent la matrice, notamment : Na, Ca, Mg et K. Pour ajuster le pH à 5.3 un tampon d'acétate d'ammonium est mélangé en ligne avec l'échantillon.

Pour préparer le tampon, il est recommandé de procéder d'abord à la préparation d'une solution mère à 5M d'acétate d'ammonium ($\text{CH}_3\text{COONH}_4/\text{CH}_3\text{COOH}$). L'information nécessaire pour calculer la quantité et le volume des réactifs sont indiqués ci-dessous.



$$5\text{M} = 77.08308 \times 5 = 385.9 \text{ g l}^{-1}$$



$$\text{Densité} = 1.049$$

$$52.8 \text{ g l}^{-1} \text{ sont nécessaires, soit :}$$

$$(1000\text{ml acétique acide glacial} / 1049 \text{ g l}^{-1}) \times 52.8 \text{ g} = 50.3 \text{ ml l}^{-1}$$

Une fois la solution mère préparée, ajouter un peu de résine Chelex 100 et laisser pendant 24 heures. Cet ajout de Chelex 100 devrait fixer les métaux dissous contenus potentiellement dans le tampon.

Le banc de percolation est équipé d'une bouteille de quatre litres qui est utilisée pour stocker le tampon d'acétate d'ammonium. Cette bouteille est pourvue d'un filtre à air afin de limiter les contacts avec l'air ambiant (figure.8).

Dans cette bouteille, transférer 400ml de 5M d'acétate d'ammonium qui auront été complétés à 4 litres avec de l'eau ultra pure (MilliQ) puis ajouter encore quelques millilitres de Chelex 100 pour purifier la solution.

Une bouteille de quatre litres de tampon peut traiter environ 30 échantillons.

IMPORTANT: Conserver 100ml de solution tamponnée pour la détermination du blanc analytique.



Figure.8. Bouteille de 4 litres équipée d'un filtre à air pour le stockage du tampon.

9. Réactifs

Les réactifs nécessaires sont :

Chlorhydrate d'hydroxylamine 5M ($\text{NH}_2\text{OH}.\text{HCl}$) (Agent réducteur)

RMM = 69.49 g mol⁻¹.

347.45 g l⁻¹ = 5M solution

17.38 g / 50 ml = 5 M solution

Pour l'étape de réduction des métaux dans l'échantillon, ajouter 500µl de chlorhydrate d'hydroxylamine 5M à 500ml d'échantillon et laisser pendant 10 minutes.

Acide chlorhydrique (HCl)

HCl à 37% = 353.7 g l⁻¹.

RMM HCl = 36.46097 g mol⁻¹.

Donc : 353.7 / 36.46097 = 9.7 mol l⁻¹.

170 µl de HCl pour 500 ml d'échantillon sont nécessaires pour diminuer le pH à 3.

10. Ratio de mélange entre le volume de tampon et d'échantillon

Dilution du tampon : Tube Tygon violet/noir (ID: 2.29mm) pour l'échantillon et tube Tygon noir/noir pour le tampon.

Couleur	Diamètre interne(mm)	Superficie interne (mm ²)
Violet/Noir	2.29	4.119
Noir/Noir	0.762	0.456

Ratio de superficie : violet/noir – noir/noir = 9:1

11. Maintenance

En général le banc de percolation nécessite peu de maintenance, par contre l'opérateur doit surveiller le vieillissement des tubes de la pompe péristaltique et les changer régulièrement pour éviter des variations de débit.

Enfin, il doit s'assurer que le système est bien rincé après chaque utilisation pour éviter le dépôt de matériel dans les lignes, phénomène qui peut ensuite conduire à des relargages de métaux.

12. Résolution des problèmes

Problème – Une fuite entre le tube de la pompe péristaltique et connecteurs du porte-filtre.

Cause probable – Le filtre est colmaté par les particules ou bien de l'air vient réduire la surface de filtration et la pression augmente alors.

Solution – Changer le filtre.

Problème – Une fuite entre le porte-filtre et les cartouches de résine.

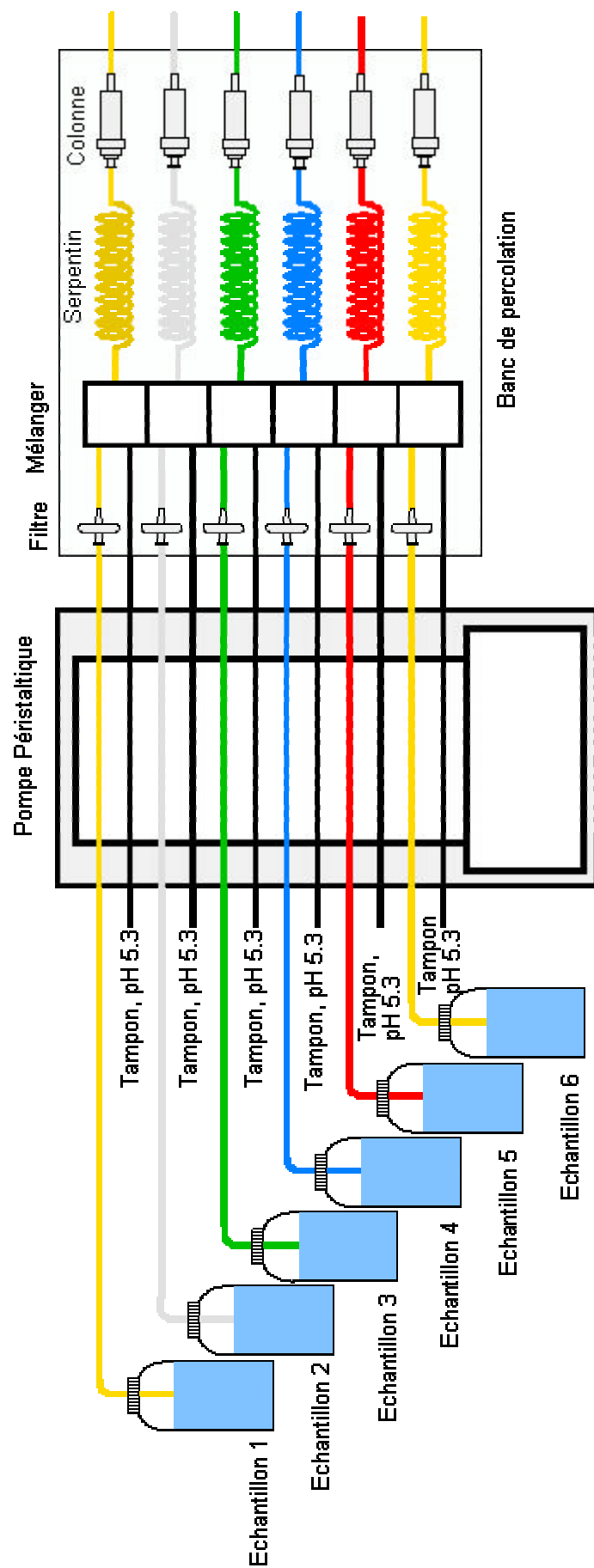
Cause probable – La résine n'a pas eu le temps de se contracter et donc la pression a augmenté.

Solution – Réduire le débit pendant environ trois minutes ou bien jusqu'à ce que la résine se contracte. Rétablit ensuite le débit à sa valeur initiale (15 ml min⁻¹).

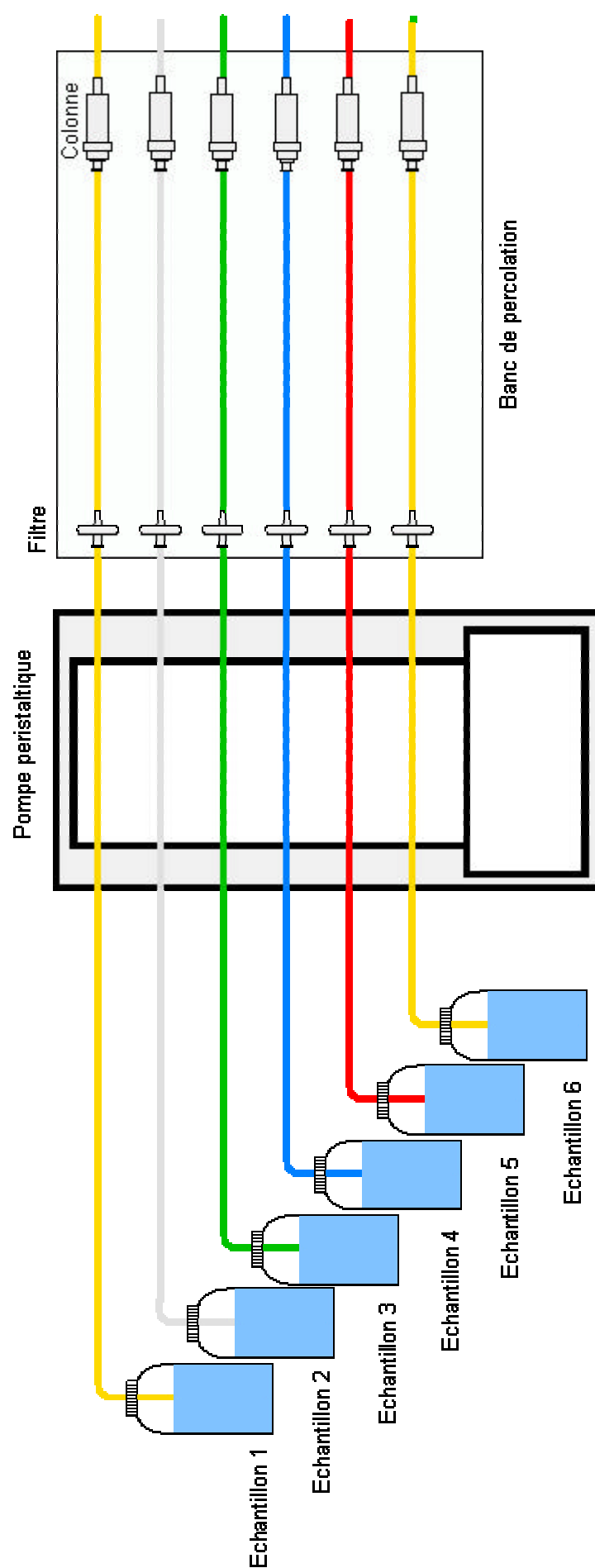
Problème – Le débit a diminué.

Cause probable – Les tubes de la pompe péristaltique sont probablement usés.

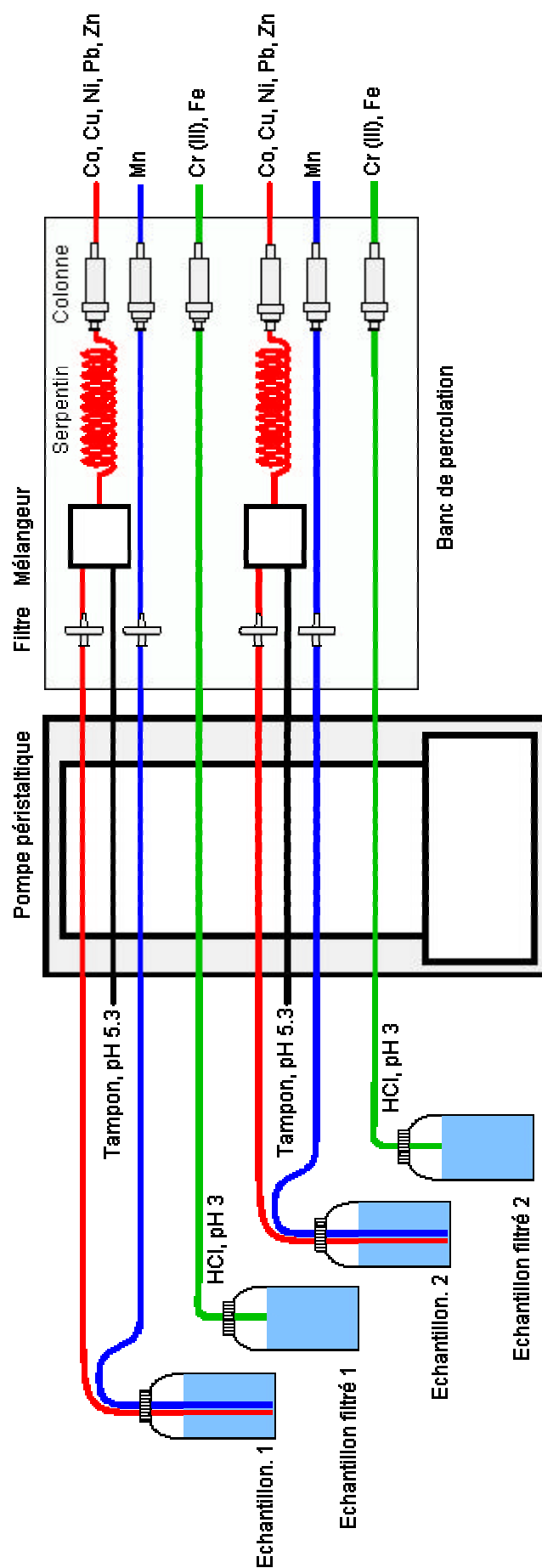
Solution – Changer les tubes incriminés.



Configuration: Tamponnage en ligne



Configuration: Pré-concentration directe



Configuration: Multi-conditions