



PLAN D'ACTION SAINT-LAURENT
ST. LAWRENCE ACTION PLAN

241944

SC041601
S87d

ex. 2

Canada 

Québec 

#241944

CSC-2078

SC041601 S 87d

2ex.

**DÉTERMINATION DU CADMIUM ET DU PLOMB
SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE
FOUR AU GRAPHITE**

14/7/97



Préparé pour Claire Lemieux et Bernadette Quémérais

**Apports Toxiques
Centre Saint-Laurent
Environnement Canada**

par Charline Surette

MARS 1993

C.2

TABLE DES MATIERES

SECTION A	DOSAGE DU CADMIUM EN PHASE DISSOUTE ET EN PHASE PARTICULAIRE.... p.5
SECTION B	DOSAGE DU PLOMB EN PHASE DISSOUTE.... p.19

INTRODUCTION

Des échantillons d'eaux de surface provenant du fleuve Saint-Laurent ainsi que de ses tributaires entre Cornwall et Québec sont filtrés afin d'obtenir la phase dissoute et la phase particulaire. (VOIR PROTOCOLES DE LABORATOIRE⁽¹⁾, BLOC C, 3.0 p 40) La teneur en cadmium de la phase dissoute et de la phase particulaire ainsi que la teneur en plomb de la phase dissoute de l'échantillon ont été déterminées par spectrométrie d'absorption atomique, four au graphite (modèle SpectrAA- 400 Zeeman de Varian). La teneur en plomb de la phase particulaire devait aussi être déterminée, mais une matrice complexe rendait l'analyse du plomb dans la phase particulaire par four au graphite impossible. Lors de l'analyse d'échantillons de la phase particulaire, fortifiés en plomb, des pourcentages de récupération très faibles (57.8%) furent obtenus. L'analyse du plomb dans la phase particulaire par four au graphite fut alors annulée.

Les échantillons de la phase dissoute ainsi que de la phase particulaire doivent être préparés avant d'effectuer l'analyse de métaux. Les métaux présents dans les échantillons de la phase dissoute sont concentrés à l'aide d'une colonne de résine chelex sous forme ammonium (VOIR PROTOCOLES DE LABORATOIRE⁽¹⁾, BLOC C, 2.0 p.26). Les métaux sont élués de la colonne à l'aide de 25 mL d'acide nitrique 2M. Le dosage de métaux de la phase dissoute est effectué dans cette dernière solution.

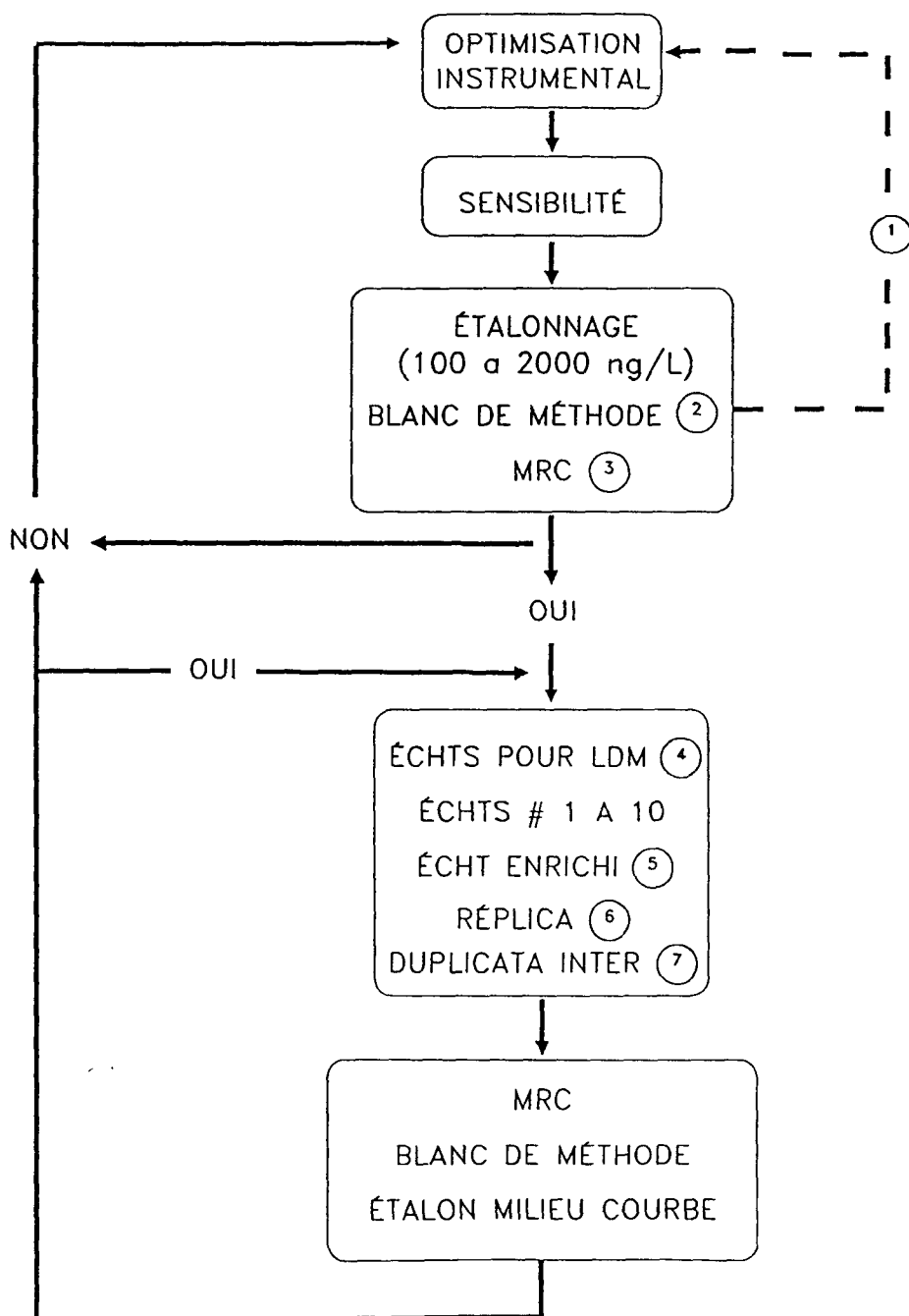
La phase particulaire de l'échantillon consiste en un résidu sur filtre en fibre de verre, Gelman 142mm, porosité nominale liquide de 1 µm. Le résidu est digéré dans une bombe de digestion en téflon contenant un mélange d'aqua régia, de peroxyde d'hydrogène et d'acide fluorhydrique. La digestion est complétée dans un four à micro-ondes. Deux évaporations subséquentes assurent la solubilisation complète des produits de digestion. Le tout est quantitativement transféré dans un ballon volumétrique de 25 mL et le volume complété avec de l'acide nitrique 2N (VOIR PROTOCOLE DE DIGESTION⁽²⁾, SECTION A). Le dosage de métaux de la phase particulaire est effectué dans cette dernière solution.

Une fois la préparation des échantillons des phases dissoute et particulaire pour l'analyse de métaux lourds complétée, les échantillons ont été envoyés à un laboratoire externe afin d'effectuer l'analyse de métaux lourds par spectrométrie de masse à plasma induit. Les concentrations en plomb et en cadmium des échantillons étant très faibles, de meilleurs résultats furent obtenus en effectuant l'analyse de ces métaux par four au graphite.

Afin d'évaluer l'exactitude et la précision des données analytiques obtenues par four au graphite, chaque dixième échantillon fut encadré par une série d'échantillons de contrôle de qualité: matériel de référence certifié (MRC), échantillon enrichi, réplica, duplicata et une solution de bas niveau afin de vérifier la limite de détection méthodologique (LDM). (VOIR FIGURE 1)

L'exactitude est estimée à partir des analyses de MRC et d'échantillons fortifiés. La précision est déterminée à l'aide de l'analyse de MRC, de duplicata et de solutions à bas niveau. L'évaluation de la précision et de l'exactitude des analyses fera le sujet d'un rapport préparé par le Laboratoire de Chimie Inorganique, avec la collaboration du Laboratoire AQ/CQ du Centre Saint-Laurent. Un autre rapport⁽³⁾ de cette nature fut préparé en juin 1992, suite à l'analyse d'échantillons provenant de la section Apports toxiques pour la détermination du plomb et du cadmium.

SECTION SERVICES ANALYTIQUES
LABORATOIRE CHIMIE INORGANIQUE
ANALYSE DU CADMIUM PAR A.A.F.G.
(PROCÉDURE PROPOSÉE DE C.Q.)



--- : Séquence d'analyse pour la validation de la méthode
— : Séquence d'analyse pour le dosage des échantillons

MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Acide nitrique - Fisher - qualité réactif (ou équivalent) pour lavages

Acide nitrique - Seastar - qualité ultrapure

- Seastar Chemicals Inc. , voir cartable de fiches signalétiques pour le certificat d'analyse

Acide phosphorique Ultrex II - qualité ultrapure

- J.T. Baker, Biotech scientifique

Ballons jaugés - pour la préparation de solutions étalons, acides

Béchers - pour le lavage d'embouts de pipettes, pour recevoir de petites quantités de matériel de référence certifié ainsi que d'autres solutions

Béchers en plastique pour eau chelex (dilution)

Bouteilles en polyéthylène de 30 mL - utilisées pour recevoir de petites quantités d'acides, solutions étalons

Cuvettes - pour l'échantillonneur automatique du four au graphite

marque Fisher, Flat bottom sample cups, # catalogue - 02.544.5

Eau chelex - VOIR PROTOCOLES DE LABORATOIRE⁽¹⁾, Préparation des solutions p.9

Pipette automatique Eppendorf à volume réglable (100µL - 1000µL) et embouts de pipette, ou équivalent

Pipettes automatiques Gilson de 50 µL et de 250 µL avec embouts de pipette, ou équivalent

Pipettes manuelles

Pipettes Pasteur

Tubes d'atomisation avec partition - Partition Tubes

Varian, # catalogue 63-100012-00

Tubes d'atomisation pouvant recevoir une plate-forme - Plateau tubes (coated) GTA

Varian # de catalogue 63-10001100

Plate-formes pour tubes d'atomisation - Pyrolytic platforms GTA

Varian # catalogue 63-100013-00

CONDITIONNEMENT DU MATÉRIEL

Tout matériel utilisé pour l'analyse de métaux par spectrométrie d'absorption atomique, four au graphite, doit être lavé selon la méthode de conditionnement suivante. Les ballons jaugés, les béchers, les bouteilles en polyéthylène de 30 mL, cuvettes de l'échantillonneur automatique, pipettes manuelles et pipettes Pasteur doivent être lavés. L'utilisation dans ce protocole de "préalablement lavé" fera référence à cette méthode de conditionnement. Des gants de polypropylène ou en polyéthylène doivent être portés en tout temps afin d'éviter la contamination du matériel et des échantillons.

- Tremper tout le matériel dans une solution Contrad*70 (CANLAB). Préparer une solution de 2 à 5% de CONTRAD*70 dans un bac en plastique avec de l'eau déionisée (Milli-Q) et laisser tremper de 2 à 24 heures

- Rincer abondamment avec de l'eau déionisée (Milli-Q)

- Sous la hotte chimique, rincer avec de l'acétone de grade pesticide (Fisher).

*****ATTENTION** - Ne pas rincer les cuvettes et les béchers en plastique avec l'acétone

- Tremper 48 heures dans un bac d'acide chlorhydrique 6M (VOIR PROTOCOLES DE LABORATOIRE⁽¹⁾, Préparation des solutions p.10)

- Rincer 3 fois avec de l'eau déionisée (Milli-Q)

- Tremper 48 heures dans un bac d'acide nitrique 2M (VOIR PROTOCOLES DE LABORATOIRE⁽¹⁾, Préparation des solutions p.11)

- Rincer 5 fois avec de l'eau chelex (VOIR PROTOCOLES DE LABORATOIRE⁽¹⁾, Préparation des solutions p.8)

Une fois la session d'analyse terminée, les ballons jaugés et les bouteilles en polyéthylène contenant les solutions étalons sont vidés dans un bac à récupération d'acide. Les ballons et les bouteilles sont alors rincés cinq fois à l'eau déionisée et remplis d'acide nitrique 2M (Fisher, qualité réactif) jusqu'à leur prochaine utilisation. Avant de réutiliser ces ballons et ces bouteilles, remettre l'acide dans la bouteille d'acide de lavage et rincer cinq fois à l'eau chelex. L'acide de lavage est changé une fois par mois ou selon l'usage.

Les embouts de pipettes automatiques doivent être lavés à l'acide. Remplir un bécher de 150 mL avec de l'acide de lavage HNO_3 2M. Placer les embouts à l'intérieur du bécher de façon à ne pas submerger dans l'acide la section de l'embout faisant le joint avec la pipette automatique. Couvrir le bécher d'une pellicule en téflon. Au moment de se servir d'un embout, il est retiré du bécher et il est installé sur la pipette. Des rinçages à l'acide nitrique Seastar 1% ainsi qu'à l'eau chelex sont effectués.

A. DOSAGE DU CADMIUM EN PHASE DISSOUTE ET EN PHASE PARTICULAIRE

Préparation des solutions étalons

La concentration en acide des solutions étalons préparées pour la courbe d'étalonnage ainsi que la concentration en acide des échantillons doivent être équivalentes. La phase particulaire digérée et évaporée a une concentration finale en acide nitrique de 12.5% ($2N=12.5\%$). Cette phase possède une concentration en métaux plus élevée que la phase dissoute. Une dilution des échantillons de la phase particulaire est donc effectuée avant de passer à l'analyse. Une dilution de 16x amène la concentration en acide de l'échantillon près de 1%.

Les solutions étalons pour la courbe d'étalonnage du cadmium sont préparées à partir d'eau chelex acidifiée à 1% avec de l'acide nitrique Seastar. Tous les réactifs et les acides utilisés durant l'analyse de métaux, sauf pour les acides de lavage, doivent être de qualité ultrapure.

DILUTION DES ÉCHANTILLONS DE LA PHASE PARTICULAIRE

16X - 100 μ L d'échantillon + 1500 μ L d'eau chelex

Bien homogénéiser l'échantillon avant de prélever 100 μ L avec une pipette automatique Gilson de 250 μ L. Transférer l'échantillon à une cuvette préalablement lavée. En se servant du même embout mais d'une deuxième pipette Gilson réglée à 250 μ L, ajouter 1500 μ L (6x250 μ l) d'eau chelex à la cuvette. Aspirer et distribuer l'échantillon dilué plusieurs fois afin de bien homogénéiser. La cuvette est ensuite placée à l'intérieur de la carousel de l'échantillonneur automatique du four au graphite.

40X - 50 μ L d'échantillon + 1950 μ L d'eau chelex

Une fois que les métaux des échantillons de la phase dissoute ont été concentrés, la solution finale possède une concentration en acide de 12.5%. La concentration en métaux de la phase dissoute étant assez faible, une dilution des échantillons n'est généralement pas nécessaire avant le dosage du cadmium par four au graphite. Les solutions préparées pour la courbe d'étalonnage du cadmium en phase dissoute sont alors préparées à partir d'eau chelex acidifié à 12.5% avec de l'acide nitrique Seastar.

Les solutions pour la courbe d'étalonnage du cadmium sont préparées à partir de matériel de référence certifié. Le MRC utilisé au moment des analyses était le **NBS SRM 1643b** dont la concentration certifiée en cadmium est de 20 ± 1 ppb. Le personnel du Laboratoire AQ/CQ peut fournir ces MRC sur demande.

Les solutions d'étalonnage sont préparées à l'aide d'un ballon jaugé de 25 mL, puis transférées dans les bouteilles de polyéthylène de 30 mL, préalablement lavées. Ceci facilite le prélèvement de ces solutions avec des pipettes. Rincer la bouteille en polyéthylène avec une petite quantité de la solution étalon avant de transférer la solution en totalité dans la bouteille. Les solutions étalons de travail doivent être préparées à tous les jours.

Un petit volume du matériel de référence certifié est transféré dans un bécher préalablement lavé. Les volumes de MRC nécessaires pour la préparation de solutions étalons sont mesurés à l'aide de pipettes automatiques. Un volume de 125 µL du MRC est mesuré à l'aide d'une pipette Gilson de 250 µL tandis que les autres volumes sont prélevés avec une pipette Eppendorf réglable de 100 µL à 1000 µL. La préparation des solutions étalons de faible concentration en cadmium (0.1 à 2.0 ppb) doit être effectuée avec minutie. Les solutions pour la courbe d'étalonnage peuvent aussi être préparées par l'intermédiaire du logiciel de l'appareil (VOIR GUIDE DE L'APPAREIL ⁽⁵⁾, p31 et 35).

Solutions étalons de travail

SOLUTION ÉTALON	CONCENTRATION en Cadmium (ng/L)	VOLUME DE NBS 1643b (µL)	VOLUME FINAL _{a,b}
1	100	125	25
2	250	313	25
3	500	625	25
4	1000	1250	25
5	2000	2500	25

a -solution acide Seastar de 1% pour le dosage du cadmium en phase particulaire (échantillons dilués)

b -solution acide Seastar de 12.5% pour le dosage du cadmium en phase dissoute (échantillons non-dilués)

CONTRÔLE DE QUALITÉ

Matériel de référence certifié

L'évaluation de l'exactitude des données est effectuée à partir des résultats des analyses d'un MRC et d'échantillons fortifiés.

Une solution ayant une concentration en cadmium de 0.5 ppb est préparée à partir du matériel de référence certifié **NBS SRM 1643b**. Dans un ballon jaugé de 500 mL préalablement lavé, ajouter quelques mL d'eau chelex, 12.5 mL de NBS SRM 1643b et 5 mL d' HNO_3 Seastar afin d'acidifier la solution à 1%. Compléter le volume à 500 mL avec de l'eau chelex. Une autre solution identique devrait être préparée avec une concentration en acide de 12.5% pour l'analyse du cadmium en phase dissoute.

Ce MRC est analysé lors de sessions d'analyse de métaux par four au graphite et les données obtenues sont accumulées. Des calculs statistiques sont par la suite effectués et une charte de contrôle de qualité pour ce MRC est produite. La charte de contrôle de qualité est consultée afin de vérifier la fiabilité des données obtenues lors de sessions d'analyses subséquentes. Les résultats de MRC doivent se situer à l'intérieur de 2 écarts-types de variation (0.422-0.579ppb) sur la charte de contrôle de qualité.

Échantillon fortifié

Préparer des échantillons fortifiés en cadmium de 0.5 ppb (0.495ppb) :

20 μL de 50 ppb cadmium sont ajoutés à 2000 μL d'échantillon

ou

15 μL de 50 ppb cadmium sont ajoutés à 1500 μL d'un échantillon dilué

La préparation et l'analyse d'échantillons fortifiés peuvent aussi être effectuées automatiquement par l'intermédiaire du logiciel de contrôle de qualité de l'appareil⁽⁴⁾.

Duplicata

La précision, qui est définie comme étant la variabilité associée aux analyses, est évaluée à l'aide de l'analyse de MRC et de duplicatas.

Un duplicata est un échantillon naturel préalablement analysé dans un autre lot (i.e. un autre jour) et il permet d'évaluer la reproductibilité de la méthode d'analyse sur une longue période (plusieurs analystes, plusieurs jours).

Réplica

Un réplica est un échantillon naturel réanalysé dans le même lot (i.e. même jour) et il permet d'évaluer la reproductibilité journalière (10% des échantillons en réplica).

Limite de détection méthodologique

La limite de détection méthodologique (LDM) est définie comme étant la plus petite mesure détectable par l'instrument pour une méthode et un paramètre donné. Un litre d'une solution possédant une concentration en cadmium de 0.1 ppb fut préparé à partir du matériel de référence certifié **NBS SRM 1643b**. La LDM fut déterminée pour chaque session d'analyse. (VOIR FIGURE 1)

OPTIMISATION DU SPECTROMÈTRE D'ABSORPTION ATOMIQUE, FOUR AU GRAPHITE

- Ouvrir le robinet qui alimente l'appareil en eau de refroidissement. Il est situé à gauche de l'appareil.
- Le détendeur permettant l'alimentation de l'appareil en argon est situé de l'autre côté du comptoir près de l'appareil Perkin Elmer 5100 PC, spectromètre d'absorption atomique, avec lequel il partage l'alimentation en gaz. Ouvrir le deuxième détendeur en tournant dans le sens contraire des aiguilles d'une horloge. La pression du gaz indiquée sur le manomètre doit être entre 30 et 40 psi.
- Le four, le spectromètre, l'imprimante et l'écran de l'ordinateur sont activés dans l'ordre pré-cité. Finalement, l'ordinateur est aussi activé. Un menu apparaît à l'écran, sélectionner "E Varian". L'appareil va alors effectuer des rinçages au niveau de l'échantillonneur. Lorsque le logiciel "E) VARIAN" est sélectionné, à l'écran apparaît l'option utilisée en dernier lors de l'analyse précédente. Si l'écran indique F₄ Develop Program, F₅ Modify Program et F₆ Automatic Run. Choisir F₆ , puis F₁₀ pour obtenir l'Index. L'index du logiciel nous permet d'entrer les paramètres nécessaires à l'optimisation et la programmation de l'appareil pour effectuer une série d'analyse. Il est impossible de vous fournir une description élaborée de toutes les options du logiciel, ceci n'étant pas l'objectif de ce protocole. Il est donc préférable de consulter le guide de l'appareil afin de se familiariser avec le logiciel : SpectrAA-300/400Zeeman, Operation Manual⁽⁵⁾, Section 5. Les options utilisées afin de compléter une analyse seront discutées ci-dessous. La numérotation des options sera identique à celle utilisée dans le guide de l'appareil afin de pouvoir facilement les repérer.

#1 Program Modes (modes)

-F₄ permet de créer un fichier pour une nouvelle méthode analytique

-F₅ permet de modifier les données d'un fichier pour une méthode analytique préalablement créée et sauvegardée.

-F₆ nous permet de récupérer le fichier d'une méthode analytique en particulier afin de compléter une session d'analyse. La méthode analytique pour l'analyse du cadmium est déjà développée . Il s'agit de récupérer le fichier.

#2 Program Directory (répertoire)

Cette option nous fournit une liste de tous les fichiers de méthodes analytiques qui ont été sauvegardées.

Appuyer sur F₁ (clear sequence), qui efface le choix présentement indiqué à l'écran. Effectuer votre choix de méthode analytique, par exemple :

#14 : Cd D\P Mod = 2% NH₄H₂PO₄

Cadmium Phase dissoute\Phase particulière avec modificateur: NH₄H₂PO₄ 2%

L'ordinateur récupère la méthode analytique choisie. Le spectromètre est alors conditionné par l'ordinateur selon les spécifications de la méthode analytique. Le fichier #14 ayant été choisi pour l'analyse du cadmium, l'ordinateur alimente la lampe codée du cadmium. La lampe doit être positionnée à l'intérieur de la tourelle selon la position spécifiée dans la méthode analytique. Tourner manuellement la tourelle de façon à positionner la lampe du cadmium sur l'axe optique de l'appareil. Trente minutes sont nécessaires pour permettre à la lampe de se réchauffer. Durant cette période d'attente,

la dilution des échantillons est effectuée. Les solutions pour la courbe d'étalonnage ainsi que les échantillons sont transférés dans les cuvettes puis placés à l'intérieur de ce carrousel de l'échantillonneur automatique. Avant de remplir la cuvette avec l'échantillon, ce dernier doit être bien homogénéisé. La cuvette est rincée trois fois avec une petite quantité d'échantillon ou de solution étalon avant de la remplir avec à peu près 2 mL de solution.

Le four au graphite doit être préparé pour une série d'analyse. Puisque plusieurs chercheurs se servent de l'appareil, le tube d'atomisation situé à l'intérieur de la fournaise doit être vérifié et remplacé au besoin avant de commencer une série d'analyses. Le tube d'atomisation peut normalement servir à deux séries d'analyses soit 90 échantillons. D'autre part, l'analyse d'échantillons ayant une concentration élevée en acide tels les échantillons de la phase dissoute peut détériorer rapidement le tube d'atomisation.

Des gants en polyéthylène doivent être portés afin de changer le tube. Il faut premièrement ouvrir la porte de la fournaise. A l'aide d'un outil spécial, le tube est retiré de la fournaise. Son inspection complétée le tube est conservé ou jeté. A ce moment, il est bon de nettoyer l'intérieur de la fournaise. Les fenêtres sont dévissées et nettoyées à l'aide d'un bâton de coton ouaté imbibé d'éthanol. Selon la méthode analytique utilisée, un tube d'atomisation avec partition ou un tube d'atomisation avec plate-forme est installé à l'intérieur de la fournaise. Un tube avec plate-forme est utilisé pour l'analyse du cadmium. Le nouveau tube doit être introduit à l'intérieur de la fournaise avec délicatesse et précision. L'ouverture servant à la réception de l'échantillon à l'intérieur du tube d'atomisation doit être positionnée à l'intérieur de la fournaise de façon à ce qu'elle se trouve au centre de l'orifice du port d'injection de la fournaise. Le tube d'atomisation est maintenu dans la position désirée à l'intérieur de la fournaise en insérant l'embout d'une pipette dans l'ouverture recevant l'échantillon. Tout en maintenant l'embout de la pipette à l'intérieur de l'ouverture du tube, la porte de la fournaise est fermée, ce qui permet de fixer la position du tube d'atomisation à l'intérieur de la fournaise. (VOIR GUIDE DE L'APPAREIL⁽⁵⁾, SECTION 4.8 p. 17) Le prochain ajustement qui doit être complété est celui de l'échantillonneur.

#8 Sampler (échantillonneur)

ALIGNEMENT DE L'ÉCHANTILLONNEUR

Le tube capillaire en téflon de l'échantillonneur doit être aligné alternativement avec le puits de rinçage, la cuvette d'échantillon et l'ouverture du tube d'atomisation. Retourner à l'Index du logiciel afin de compléter ces ajustements. Choisir l'option #8 puis F_2 Align Sampler. En appuyant sur F_2 successivement, le bras de l'échantillonneur est dirigé du puits de rinçage, aux cuvettes de l'échantillonneur et enfin au tube d'atomisation. (VOIR GUIDE DE L'APPAREIL⁽⁵⁾, SECTION 4.13 p. 25)

Le premier ajustement effectué est celui au niveau du puits de rinçage. Cet ajustement est fait à l'aide de vis situées sur le bras de l'échantillonneur même. Une fois ce premier ajustement complété, appuyer sur F_2 et le bras se déplace au niveau des cuvettes. L'ajustement du tube capillaire au niveau des cuvettes est effectué à l'aide des mêmes vis situées sur le bras de l'échantillonneur. Retourner au puits de rinçage en appuyant sur F_2 deux fois pour ainsi vérifier ces derniers ajustements. Activer F_2 et le bras de l'échantillonneur se trouve au "port d'injection" de la fournaise. Le tube capillaire doit être positionné au centre de l'ouverture du tube d'atomisation. Deux vis permettent d'effectuer cet ajustement. La première vis permettant un mouvement de gauche à droite est située sur le côté droit du support du carrousel tandis que la deuxième vis permettant le mouvement avant-arrière est située au-dessous du support du carrousel.

Finalement, un dernier ajustement du tube capillaire au niveau du tube d'atomisation doit être effectué. Le tube capillaire doit arriver à quelques mm du plateau placé à l'intérieur du tube d'atomisation. La position du tube capillaire à l'intérieur du tube d'atomisation est vérifiée à l'aide d'un miroir. Il serait bon de consulter les guides de l'appareil^(5,6) afin de maîtriser cet ajustement. L'ajustement est effectué en tirant ou en poussant doucement le capillaire tout en observant sa position à l'intérieur du tube avec le miroir. La gouttelette d'échantillon ou standard doit être déposée sur le plateau du tube

d'atomisation de façon à ce que la gouttelette ne remonte pas sur les parois externes du capillaire^(7,8). Appuyer sur F_2 afin que le bras de l'échantillonneur retourne en position du puits de rinçage.

L'échantillonneur aspire et distribue les diverses solutions (échantillons, standards, modificateur, blanc) à l'aide d'un système pourvu d'une seringue. Les bulles d'air à l'intérieur de ce système doivent être complètement éliminées. Les bulles peuvent entraîner la livraison de volumes erronés des solutions. Afin d'éliminer la présence de bulles à l'intérieur du système, les manipulations suivantes sont effectuées:

-Choisir option #8, Sampler

-Remplir la bouteille d'eau de rinçage située sous le support du carrousel avec 500 ml d'eau chelex et quelques gouttes d' HNO_3 Seastar. Visser la bouteille d'eau de rinçage bien en place. Il ne doit pas y avoir de fuites.

-Ouvrir le compartiment où se trouve la seringue et retirer doucement celle-ci de son montage.

-Placer la seringue en position horizontale. Enlever le piston de la seringue en faisant attention de ne pas le contaminer.

-Placer un morceau de tissu absorbant sous la seringue. Appuyer sur F_3 afin d'initier un rinçage. Appuyer sur F_3 à plusieurs reprises afin d'éliminer toutes les bulles d'air présentes. Insérer le piston à l'intérieur de la seringue puis retirer le doucement à plusieurs reprises. Cette manipulation est effectuée afin d'entraîner à la sortie de la seringue, les bulles qui pourraient être présentes à l'intérieur du système. Essuyer la seringue et replacer le piston . Ranger la seringue à l'intérieur de son compartiment.

VOLUMES

Les volumes de blanc, de standard, d'échantillon et de modificateur distribués par le tube capillaire à l'intérieur du tube d'atomisation sont spécifiés dans le tableau de l'échantillonneur (#8 SAMPLER). Ces volumes sont déterminés lors du développement de la méthode analytique. Un volume de 2 μL d'une solution de 2% $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ sert de modificateur quand il est ajouté avec l'échantillon dans le tube d'atomisation pour le dosage du cadmium.

CALIBRATION

La fréquence à laquelle une courbe d'étalonnage ou une vérification de la pente de la courbe doit être effectuée est déterminée dans le tableau de l'échantillonneur.

#6 Optimization (optimisation de la lampe)

Une fois la lampe suffisamment réchauffée, son énergie doit être optimisée. Il faut premièrement s'assurer que la lampe est bien alignée avec l'axe optique de l'appareil. Retourner à l'Index du logiciel et choisir l'option #6.

L'optimisation de l'énergie de la lampe consiste de deux étapes. La fournaise est premièrement déplacée de l'axe optique de l'appareil et l'énergie de la lampe optimisée. La deuxième étape de l'optimisation est effectuée une fois la fournaise replacée dans l'axe optique de l'appareil (VOIR GUIDE DE L'APPAREIL⁽⁵⁾, Section 5.6 p.35).

10 Sequence selection (sélection de la séquence)

Cette option fournit une liste de tous les fichiers de méthodes analytiques sauvegardés. Dans le cas où une série d'échantillons doit être dosée pour plusieurs éléments, cette option permet d'établir l'ordre de dosage. Selon l'ordre indiqué, l'ordinateur récupérera la méthode analytique subséquente et assurera le réchauffement de la lampe nécessaire à cette analyse.

#11 Sequence control (séquence d'analyse)

Avant d'initier une série d'analyse, il est nécessaire de fournir certaines informations au logiciel telle la séquence d'analyse des standards et des échantillons. L'option #11 nous permet de spécifier ou de changer la séquence des opérations qui suivent:

- "Tube Clean" - Un "tube clean" peut être effectué afin d'éliminer un résidu présent dans le tube d'atomisation ou afin d'écartier l'effet de mémoire d'un tube suite à l'analyse d'échantillons. Lors d'un "tube clean", le tube d'atomisation est chauffé à 2700° C pour dix secondes. Les tableaux "Sequence Control" et "Signal Graphics" (F₄) permettent d'initier un "tube clean".

- "Home" - Le tableau "Sequence Control" nous permet de spécifier à l'aide de la touche "Home" que la série d'analyses doit commencer soit par une courbe d'étalonnage, soit par une vérification de la pente de la courbe, ou par l'analyse des échantillons.

Une courbe d'étalonnage est toujours effectuée lors de l'initiation d'une série d'analyse. D'autre part, il est parfois nécessaire d'interrompre une série d'analyses. Au moment où une pause serait effectuée, il est possible de recommencer les analyses par l'un des trois derniers choix mentionné ci-haut.

Le premier échantillon ainsi que le dernier échantillon qui devront être analysés sont aussi spécifiés dans le tableau de "Sequence Control". Ce tableau est généralement complété en dernier et il est possible d'initier les analyses à ce moment en appuyant sur la touche "Start".

#14 Sample labels (identification des échantillons)

Permet d'identifier la nature de la solution à l'intérieur des cuvettes #1 à #45 : numéro de laboratoire d'un échantillon, blanc, LDM, duplicata, réplica, MRC etc.

#18 Signal graphics (affichage graphique des signaux)

Cette option permet de visualiser de façon graphique le comportement de l'analyte à l'intérieur du tube d'atomisation durant les étapes de " drying, ashing et d'atomisation ". "Signal graphics" est un outil indispensable lors du développement de méthodes analytiques. Consulter le guide de l'appareil⁽⁵⁾ afin de se familiariser avec cette option .

#22 Furnace parameters (paramètres de la fournaise)

Les méthodes analytiques développées pour l'analyse de métaux par four au graphite possèdent un programme spécifiant les paramètres de la fournaise. Les paramètres de la fournaise sont fixés lors du développement de la méthode. La mise au point du programme de la fournaise est essentielle afin d'obtenir des résultats analytiques précis et exacts. Les guides de l'appareil ainsi que divers autres documents énumérés^(7,8) sous références dans ce protocole, fournissent des informations essentielles à l'obtention des conditions optimales de la fournaise. Les paramètres de la fournaise, ainsi que du spectromètre et de l'échantillonneur déterminés pour l'analyse du Cd par four au graphite sont illustrés dans la Figure 2 . Les paramètres de la fournaise consistent de trois étapes principales: "drying","ashing" et "atomisation". Une température associée à un temps

donné et un débit de gaz déterminé sont spécifiés pour chacune de ces étapes. La lumière transmise est mesurée durant l'atomisation et le calcul de l'absorbance complété. Le programme de la fournaise est développé afin de sécher complètement l'échantillon et d'éliminer la matrice tout en ne perdant pas l'analyte. Finalement, il doit favoriser la séparation de la réponse analytique d'intérêt de tout autres signaux résultants de l'absorption de fond.

Lors du développement de la méthode analytique, l'optimisation de la méthode consiste à:

- L'optimisation du spectromètre d'absorption atomique
- L'optimisation des paramètres de la fournaise
- Choix du tube d'atomisation, ajustement du capillaire en téflon, dépôt de la gouttelette à l'intérieur du tube d'atomisation, détermination des volumes de blancs, de standards, d'échantillon et de modificateur chimique déposé à l'intérieur du tube d'atomisation. Un modificateur chimique stabilise l'analyte à une température plus élevée ou plus basse, ce qui permet la séparation de l'absorption atomique et non-atomique. Un modificateur chimique permet aussi d'augmenter la température de l'étape "ashing" pour enfin éliminer la matrice de notre échantillon.

Afin d'obtenir les conditions optimales d'analyse, une solution de concentration connue est analysée tout en modifiant systématiquement les divers paramètres. L'objectif est d'obtenir l'absorbance maximale de l'analyte tout en observant son comportement dans le tube d'atomisation à l'aide du "Signal Graphics".

Varian SpectrAA 300/400 Zeeman Report

ENVIRONNEMENT CANADA
CENTRE ST-LAURENT
LABORATOIRE Chimie

1989

OPERATOR CJS
DATE 30.11.92
BATCH Cd

PROGRAM 14 Cd D/P Mod.= 2%NH4H2PO4

INSTRUMENT MODE	ABSORBANCE
CALIBRATION MODE	CONCENTRATION
MEASUREMENT MODE	PEAK AREA
LAMP POSITION	3
LAMP CURRENT (mA)	4
SLIT WIDTH (nm)	0.5
SLIT HEIGHT	NORMAL
WAVELENGTH (nm)	228.8
SAMPLE INTRODUCTION	SAMPLER PREMIXED
TIME CONSTANT	0.05
MEASUREMENT TIME (sec)	1.0
REPLICATES	1
BACKGROUND CORRECTION	ON
MAXIMUM ABSORBANCE	1.50

FURNACE PARAMETERS					
STEP NO.	TEMPERATURE (C)	TIME (sec)	GAS FLOW (L/min)	GAS TYPE	READ COMMAND
1	80	5.0	1.0	NORMAL	NO
2	120	35.0	1.0	NORMAL	NO
3	500	10.0	1.0	NORMAL	NO
4	500	20.0	1.0	NORMAL	NO
5	500	10.0	0.0	NORMAL	NO
6	1800	0.9	0.0	NORMAL	YES
7	1800	5.0	0.0	NORMAL	YES
8	2200	2.0	3.0	NORMAL	NO

SAMPLER PARAMETERS			
VOLUMES (uL)			
	SOLUTION	BLANK	MODIFIER
BLANK	--	20	2
STANDARD 1	20	0	2
STANDARD 2	20	0	2
STANDARD 3	20	0	2
STANDARD 4	20	0	2
STANDARD 5	20	0	2
SAMPLE	20	0	2

RECALIBRATION RATE 15
RESLOPE RATE 5

MULTIPLE INJECT NO HCF INJECT

B. DOSAGE DU Pb EN PHASE DISSOUTE

Suite à l'analyse par four au graphite des échantillons de la phase particulaire fortifiés en plomb, des pourcentages de récupération très faibles furent obtenus. Une matrice complexe rendait l'analyse du plomb dans la phase particulaire difficile. Il fut conclu de déterminer uniquement la teneur en plomb de la phase dissoute. Le programme développé pour l'analyse du plomb en phase particulaire sera optimisé prochainement afin de déterminer la teneur en plomb de nos échantillons de phase particulaire.

Dans cette section du protocole, seulement les items particuliers au dosage du plomb en phase dissoute seront discutés. La discussion sur le conditionnement du matériel, l'optimisation du spectromètre d'absorption atomique, l'ajustement de l'échantillonneur ainsi que sur l'entrée des divers paramètres nécessaires à l'optimisation et à la programmation de l'appareil, ne sera pas effectuée ici vu leur traitement dans la première section de ce protocole.

Préparation des solutions étalons

Les échantillons de la phase dissoute ayant subi une préconcentration des métaux ont une concentration finale en acide nitrique de 12.5%. La concentration des métaux dans cette phase étant assez faible, une dilution des échantillons n'est généralement pas nécessaire avant le dosage du plomb par four au graphite. Les solutions préparées pour la courbe d'étalonnage du plomb sont alors préparées à partir d'eau chelex acidifiée à 12.5% avec de l'acide nitrique Seastar.

Les solutions pour la courbe d'étalonnage du plomb sont préparées à partir d'une solution mère, Baker Instra-Analysed Reagent possédant une concentration en plomb de 10,000 µg/mL(ppm). Des solutions intermédiaires d'une concentration en plomb de 100 ppm, 1 ppm, 0.1 ppm sont préparées :

10 mL de la solution mère ayant une concentration en plomb de 10,000 ppm sont pipetés dans un ballon jaugé (préalablement lavé) de 1000 mL contenant un peu d'eau chelex. Compléter à 1000 mL avec de l'eau chelex. Et ainsi pour les autres solutions intermédiaires.

Solutions intermédiaires

CONCENTRATION INITIALE Pb en ppm	VOLUME DU STANDARD AJOUTÉ mL	VOLUME FINAL mL	CONCENTRATION FINALE Pb en ppm
10,000	10	1000	100
100	10	1000	1
1	10	100	0.1*

*0.1ppm = 100ppb

Solutions étalons de travail

Les solutions étalons de travail doivent être préparées tous les jours.

SOLUTION ÉTALON	CONCENTRATION EN PLOMB (ppb)	VOLUME DE SOLUTION INTERMÉDIAIRE DE 100 ppb (mL)	VOLUME FINAL (mL)
1	0	0	100
2	5	5	100
3	10	10	100
4	20	20	100
5	30	30	100

*solution acide Seastar de 12.5%

Contrôle de qualité

L'évaluation de l'exactitude des données résultant du dosage du plomb fut effectuée à partir des résultats d'analyse d'un matériel de référence certifié et d'échantillons fortifiés. La précision fut évaluée à l'aide d'analyse de MRC et de duplicatas.

Un produit de la compagnie, Analytical Products Group, Inc, **APG - 7878** ayant une concentration certifiée en Pb de 78.246 ppb fut utilisé comme matériel de référence certifié. Une concentration en plomb de 7.8246 ppb fut obtenue suite à une dilution de dix. Le MRC fut acidifié à 12.5% avec de l'acide nitrique Seastar.

Des échantillons fortifiés en plomb de 9.901 ppb furent préparés:
15 µL de 1000 ppb sont ajoutés à 1500 µL d'échantillon

Afin de déterminer la **limite de détection méthodologique**, une solution possédant une concentration en plomb de 5.0 ppb fut préparée à partir de la solution intermédiaire contenant 100 ppb de Pb:

25 mL de la solution ayant une concentration de 100 ppb en plomb sont pipetés dans une ballon jaugé (préalablement lavé) de 500 mL contenant un peu d'eau chelex. Acidifier à 12.5% avec de l'acide nitrique Seastar. Compléter le volume à 500 mL.

Dosage du plomb en phase dissoute

L'option #2, Program Directory (répertoire) permet le choix de la méthode analytique #30 pour le dosage du Pb en phase dissoute.

#30 Pb Mod = 6% H₃PO₄

Une solution d'acide phosphorique de 6% qui servira de modificateur est préparée : 1.5 mL d'acide phosphorique Ultrex II qualité ultrapure sont ajoutés à un ballon jaugé de 25 mL (préalablement lavé) contenant un peu d'eau chelex. Compléter le volume à 25 mL avec de l'eau chelex.

Le volume de modificateur (7 µL) qui devra être déposé à l'intérieur du tube d'atomisation avec partition est entré dans le tableau de l'échantillonneur du logiciel (option #8).

La Figure 3 illustre les paramètres du spectromètre, ainsi que de la fournaise et de l'échantillonneur pour le dosage du plomb par four au graphite en phase dissoute.

Une fois l'optimisation et la programmation de l'appareil complétées comme le décrit la section A de ce protocole, une série d'analyses peut être initiée.

Varian SpectrAA 300/400 Zeeman Report

ENVIRONNEMENT CANADA
CENTRE ST-LAURENT
LABORATOIRE Chimie

1989

OPERATOR CJS
DATE 11.12.92
BATCH Pb

PROGRAM 30 Pb Mod= 6% H3PO4

INSTRUMENT MODE	ABSORBANCE
CALIBRATION MODE	CONCENTRATION
MEASUREMENT MODE	PEAK AREA
LAMP POSITION	1
LAMP CURRENT (mA)	7
SLIT WIDTH (nm)	0.5
SLIT HEIGHT	NORMAL
WAVELENGTH (nm)	283.3
SAMPLE INTRODUCTION	SAMPLER PREMIXED
TIME CONSTANT	0.05
MEASUREMENT TIME (sec)	2.0
REPLICATES	2
BACKGROUND CORRECTION	ON
MAXIMUM ABSORBANCE	1.40

FURNACE PARAMETERS					
STEP NO.	TEMPERATURE (C)	TIME (sec)	GAS FLOW (L/min)	GAS TYPE	READ COMMAND
1	95	5.0	3.0	NORMAL	NO
2	110	30.0	3.0	NORMAL	NO
3	160	10.0	3.0	NORMAL	NO
4	160	10.0	3.0	NORMAL	NO
5	900	10.0	3.0	NORMAL	NO
6	900	30.0	2.0	NORMAL	NO
7	900	0.1	0.0	NORMAL	NO
8	2100	1.1	0.0	NORMAL	YES
9	2100	3.0	0.0	NORMAL	YES
10	2800	5.0	3.0	NORMAL	NO
11	40	13.8	3.0	NORMAL	NO

	SAMPLER PARAMETERS		
	VOLUMES (uL)		
	SOLUTION	BLANK	MODIFIER
BLANK	--	30	7
STANDARD 1	30	0	7
STANDARD 2	30	0	7
STANDARD 3	30	0	7
STANDARD 4	30	0	7
SAMPLE	30	0	7

RECALIBRATION RATE 15
REPAIR RATE 5

RÉFÉRENCES

1. Nancy Gagné, Suzie Proulx et Stephen Dagenais; " Protocoles de Laboratoire ";
Septembre 1992
2. Charline Surette; " Protocoles de Digestion "; Mars 1993
3. Laboratoire Chimie Inorganique avec la collaboration du Laboratoire AQ/CQ;
"Hydrodynamique et Transport des Contaminants dans le Fleuve St-Laurent"; Juin
1992
4. Brian D. Frary, Michael B. Knowles; " Operation Manual, QC Protocol Software for
SpectrAA - 300/400 "; Pub No 85 100890 00, Varian Nov. 1989

Brian D. Frary and Michael B. Knowles; "Operation Manual, QC Protocol Software
(version 3) for SpectrAA - 300/400 Zeeman and SpectrAA - 300/400 Zeeman "; Pub
No 85 100890 00, Varian, October 1992
5. E. Rothery, A. Gray; " SpectrAA -300/400 Zeeman, Operation Manual"; Pub No
85 100698 00, Varian March 1988
6. L. Beach, K. Brodie, P. Doidge, B. Frary, M. Knowles, J. Moffett, R. Shaw;
"Analytical Methods for Zeeman Graphite Tube Atomizers "; Pub No 85 100650 00,
Varian, December 1986
7. Keith G. Brodie; " Practical Operation with the GTA-95 Graphite Tube Atomizer";
Varian at Work, Number AA-28, March 1983
8. Peter Doidge; " Pyrolytic Graphite Platforms "; Varian Instruments at Work, Number
AA-25, September 1982

