

Préparation de l'échantillon et analyse du mercure

A. Cosnier

Laboratoire de Chimie Bio-Inorganique et Environnement, CNRS EP 132, 2 avenue du Président Angot, Hélioparc, 64000 Pau, France

L'instrumentation analytique spécifique au mercure est optimisée sur des points de détail mais évolue peu dans l'ensemble. Le pré-traitement de l'échantillon opéré en ligne avec le système d'analyse n'est pas d'actualité cette année, mais se profile... En attendant, les constructeurs en instrumentation micro-ondes proposent de nouveaux systèmes de digestion pour plus de productivité et de reproductibilité, tout en activant la sécurité des appareils.

Si l'on considère l'analyse des métaux, l'élément Mercure suscite déjà depuis de nombreuses années un grand intérêt dans les laboratoires et un nombre non négligeable de constructeurs en instrumentation analytique tentent de répondre à la demande de systèmes toujours plus performants, et de plus en plus automatisés : CVAAS (Cetac Technologies, Leemans Labs), FIMS (Perkin Elmer), quartz furnace atomic absorption spectrometry (Perkin Elmer), CVAFS (PS Analytical, Tekran), EDXRF (Asoma)... Dans la plupart des cas, si l'on s'intéresse à l'analyse du mercure total et à des échantillons complexes, un pré-traitement de l'échantillon est nécessaire. Cetac sera à ce sujet en mesure d'offrir prochainement un système entièrement automatisé avec une préparation de l'échantillon en ligne, produisant un gain de temps considérable et évitant toutes contaminations externes ou pertes lors de manipulations. Rendez-vous à la Pittcon 99.

En attendant, les digestions sont généralement opérées en amont, par exposition de l'échantillon aux micro-ondes ou par des méthodes plus classiques (bain marie ou plaque chauffante) pour des échantillons comme eaux, tissus, sols, sang, déchets industriels.

Perkin Elmer n'annonce pas de nouveautés sur son système FIMS (Flow Injection Mercury System) incluant un

spectromètre d'absorption atomique (limite de détection inférieure à 0,01 ppb). A noter quand même un accessoire d'amalgamation disponible (pour pré-concentrer l'échantillon), afin d'augmenter la sensibilité de l'appareil.

Leemans Labs propose la seconde génération du système Hg avec le AP/PS 200II. Ce système associe une digestion automatisée et séparément un système d'analyses par spectrométrie d'absorption atomique (CVAAS) avec des limites de détection de l'ordre du ppt. 88 échantillons peuvent être digérés pendant 2 heures dans un bain-marie, par ajouts automatiques de réactifs, puis sont chargés sur le passeur d'échantillons pour subir l'étape d'analyse. Pas de changements révolutionnaires.

Tekran est un constructeur d'instrumentation pour analyses environnementales ultra-traces, avec une emphase particulière sur le mercure. Il présente cette année le nouveau Tekran Series 2600 (CVAFS), pour l'analyse d'échantillons liquides (nécessitant là encore une étape préalable de préparation, en cas d'analyses de la teneur total en Hg et en cas de présence de matrices chargées). Afin de limiter toute dérive, et d'améliorer les performances du détecteur, le trajet optique est purgé et stabilisé par flux d'un gaz inerte. La limite de détection absolue de ce système est inférieure à 0,1 pg. Tekran introduit également le Tekran Model 2537A, après quelques modifications qui permettent de réduire le temps d'analyse par 2 et d'augmenter la sensibilité du même facteur. Il s'agit d'un analyseur (utilisé en laboratoire ou sur sites) pour le mercure total en phase gazeuse, avec une limite de détection inférieure à 0,1 ng/m³, et un temps d'analyse de 2,5 minutes. Le mercure est préconcentré par piégeage sur dépôt d'or, puis désorbé thermiquement et analysé par spectrométrie de fluorescence atomique. Un débitmètre massique assure la mesure précise du volume total d'échantillon prélevé et analysé.

Milestone lance, dans un premier temps sur le marché européen, un analyseur de mercure pour échantillons solides (maximum 300 g) et liquides (maximum 500 µL), le AMA 254 (Automated Mercury Analysis system), permettant à l'analyste de déterminer la teneur en Hg total en 5 minutes,

sans aucune préparation chimique en milieu aqueux. L'échantillon est introduit dans l'analyseur, séché, puis subit une combustion par l'intermédiaire d'un flux d'oxygène dans un tube en quartz localisé à l'intérieur d'un four à résistance. Les produits gazeux de la combustion sont décomposés sur une colonne catalysée, à 750 °C. La vapeur de Hg est collectée par piégeage sur dépôt d'or, thermiquement désorbée et analysée par spectrométrie d'absorption atomique. La limite de détection absolue de cette technique est de 0,01 ng.

Ainsi puisque la préparation des échantillons reste une étape critique et primordiale du protocole d'analyse, que ce soit sur le marché de l'environnement, de l'agro-alimentaire, du pétrole, ..., jetons un coup d'oeil sur les nouveaux produits concernant la digestion sous champ micro-ondes. L'accent est mis cette année sur la productivité, et notamment sur les digestions indépendantes réalisées simultanément. Les systèmes micro-ondes fermés sont limités par le type et la taille d'échantillon, ainsi que par les acides qu'ils peuvent accueillir. Les systèmes ouverts à micro-ondes focalisées permettent une prise d'échantillon plus importante, aidant ainsi l'analyste à obtenir de meilleures limites de détection, et à étendre la gamme d'applications de la préparation sous champ micro-ondes, tout en utilisant de façon plus sécurisante une liste plus large d'acides et de réactifs.

La grande maîtrise de Prolabo dans le domaine des micro-ondes focalisées et de la chimie micro-ondes automatisée, lui a permis déjà de présenter à la Pittcon 97 un système de digestion fiable, permettant 3 à 6 digestions indépendantes (grâce à 3 ou 6 magnétrons séparés) et simultanées à pression atmosphérique, avec une prise d'échantillon jusqu'à 10 g, couvrant une large gamme d'applications (sédiments, échantillons alimentaires, échantillons de fuel...) : il s'agit du Microdigest 3-6 (3 ou 6 puits) représenté par la photo 1. Sa commercialisation a vu le jour sur le continent américain, par l'intermédiaire du revendeur local OI Analytical, et s'intègre maintenant au marché européen. Les magnétrons focalisent l'énergie micro-ondes sur les échantillons situés dans chaque guide d'ondes et assurent ainsi une bonne reproductibilité des digestions. Les différentes réactions sont conduites par contrôle de température (lecture IR) ou contrôle de puissance. Le contrôle de température avec asservissement du magnétron est un critère essentiel dans le cas des analyses de spéciation, pour préserver la forme chimique des composés, des analyses d'espèces volatiles, des analyses conduites par des méthodes EPA (cf. Dossier Pittcon 97).

CEM propose également un système pouvant procéder simultanément à 2 ou 6 digestions, contrôlées individuellement : le STAR (Simultaneous Temperature Accelerated Reactions) représenté sur la photo 2. La distribution de l'énergie micro-ondes est basée sur la technique des fentes placées le long de l'unique guide d'ondes : la position de chaque fente contrôle le passage de l'énergie micro-ondes vers la cavité où est introduit l'échantillon. Les digestions sont conduites selon un programme spécifique à chacune, grâce à un capteur de température indépendant et breveté. Pour donner lieu à des analyses élémentaires précises et reproductibles, l'uniformité du chauffage est un paramètre essentiel : les mesures de températures sont faites à 3 % près sur toute la gamme (ambiante - 430 °C). Le système STAR permet par ailleurs d'ajouter automatiquement plusieurs réactifs (de 0,5 à 50 mL). Les dissolutions acides sont éga-

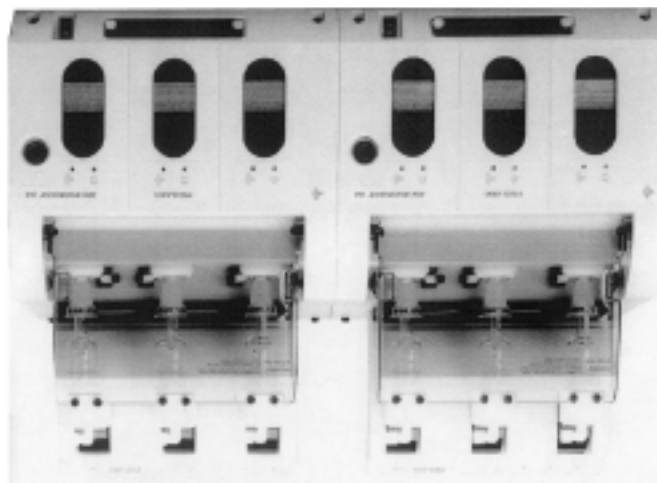


Photo 1. Digesteur automatique sous micro-ondes focalisées Microdigest 3-6 (Prolabo).

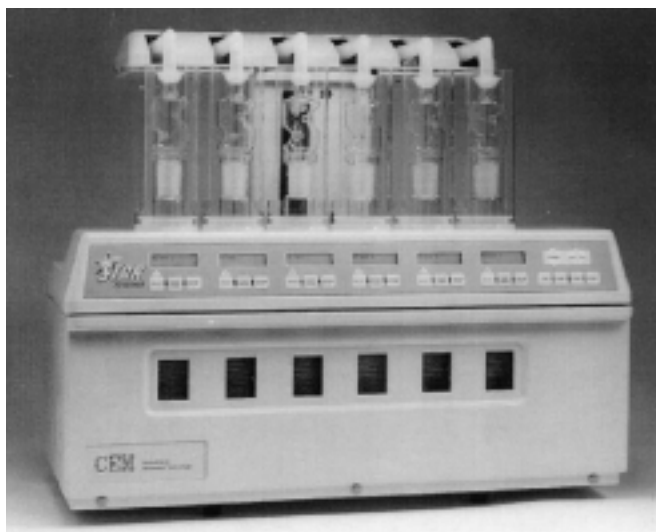


Photo 2. Systèmes STAR (Simultaneous Temperature Accelerated Reactions) (CEM).

lement réalisées en toute sécurité grâce à un système de lavage des vapeurs acides.

CEM présente en outre un nouveau système fermé pour la digestion : le MARS 5 (Microwave Accelerated Reaction System). Jusqu'à 14 échantillons peuvent être introduits dans le four (52 % plus large que la cavité du MDS 2000). Pour des digestions classiques, les accessoires sont en PFA et supportent une pression jusqu'à 33 bars et une température jusqu'à 260 °C. Dans le cadre de digestions plus délicates (minerais et scories, huiles et produits du pétrole, céramiques...), le matériel utilisé est en TFM et résiste à une pression maximale de 100 bars et à une température maximale de 300 °C. La vaisselle haute-pression, brevetée, permet de surchauffer les acides et d'accélérer les temps de réaction, tout en retenant les espèces volatiles et éliminant les contaminations externes. L'intérieur de la cavité peut être purgé, et possède une sortie d'extraction. Le système MARS

5 délivre une puissance continue de 1500 W, et des puissances inférieures non pulsées (300 et 600 W) pour de petites quantités d'échantillon. La température est contrôlée dans chaque récipient quand celui-ci est positionné à la verticale d'un capteur IR localisé sous la cavité. Les mesures sont étalonnées toutes les 7 secondes grâce à une résistance (l'EST-300, Resistive Temperature Device) évoluant précisément en fonction de la température, au niveau d'un échantillon. La précision des mesures de température est de ± 3 °C sur toute la gamme. La pression interne qui règne dans chaque récipient est également mesurée, à ± 5 psi, pour contrôler l'évolution des réactions. Ces différents contrôles permettent d'élargir la gamme d'applications.

Enfin, CEM annonce le CleanStar, un système micro-ondes spécifiquement développé pour les digestions de matériaux semi-conducteurs de haute pureté. Ces applications incluent des étapes d'évaporations et de concentrations des réactifs, permettant de se trouver dans les conditions d'une atmosphère contrôlée... À suivre.

Quant au concurrent italien, Milestone, il introduit une série de 2 nouveaux systèmes micro-ondes fermés : ETHOS 900 et ETHOS 1600, conciliant productivité, digestion sous haute pression (jusqu'à 100 bars), évaporation, concentration et séchage sous vide. Le premier système applique une puissance de 900 W et le second une puissance de 1600 W à partir de 2 magnétrons identiques, pour plus d'uniformité dans l'irradiation. Des détecteurs automatiques de composés gazeux organiques et d'oxydes d'azote sont intégrés au système. Une nouvelle porte à paroi mobile accroît la sécurité du four micro-ondes en cas de surpression, au même titre que la vaisselle brevetée qui permet de libérer l'excès de pression tout en rescellant immédiatement le contenant pour éviter toute perte d'échantillon, et notamment des composés volatiles. Une unité de contrôle à écran digital est associée pour une lecture en temps réel et modifications des paramètres (pression, température, temps et puissance).

Ainsi, que ce soit pour l'instrumentation analytique ou les systèmes de préparation de l'échantillon, la rapidité et la fiabilité sont cette année les véritables mots clés de l'évolution technique.