

Analyse en ligne du cuivre et du zinc dans les effluents industriels par spectrométrie UV-visible

P. Breuil, D. Di Benedetto et J.P. Poyet

Centre Sciences des Processus Industriels et Naturels, École des Mines, 158 Cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex 2, France

UV-visible spectrometry is used here for on line analysis of heavy metals in industrial effluents. Heavy metals are analysed by use of a complexing agent giving coloured complexes with heavy metals. Unfortunately, the spectra of these complexes are early identical and only powerful multivariate analysis algorithm such as Partial Least Square (PLS) must be used in order to determine individual concentrations of 2 or 3 heavy metals in a solution. The calculation of the residuals of absorbance allows the detection of the events not present during the calibration, and so to eventually eliminate wrong measurements. On an industrial site, a model with the two components, Cu and Ni, was used and the main chemical problems which appeared are described and solutions are proposed.

L'offre commerciale pour l'analyse en ligne des métaux lourds en solution est actuellement limitée à des analyseurs électrochimiques (polarographie-voltampérométrie) dont les prix sont élevés et qui doivent encore faire la preuve de leur fiabilité. Grâce à l'apport de nouvelles technologies telles que les barrettes de photodiodes, des monochromateurs performants et les moyens de calcul embarqués, les possibilités de la spectrophotométrie d'absorption UV - visible devraient pouvoir être renforcées pour l'analyse en ligne [1].

C'est en effet une technique simple et robuste, bien connue, mais qui souffre dans son exécution « classique » de sérieux problèmes d'interférences spectrales qui limitait son usage à des applications simples, ou à des préparations d'échantillon compliquées qui interdisent pratiquement son usage comme technique d'analyse industrielle.

L'apport de nouvelles technologies et de la micro-informatique peut conduire :

- à un traitement simple de l'échantillon avec un seul réactif,
- à un auto-contrôle performant de l'analyseur,
- à une bonne fiabilité et à une bonne « robustesse » des résultats, l'analyseur sachant invalider les résultats douteux,
- à une analyse multi-composants - par exemple 2 à 3 métaux lourds.

Le but de ce travail a été de montrer la faisabilité de cette analyse des métaux lourds en sortie de stations de traitement de surface, d'abord par une étude au laboratoire pour la mise au point de la méthode et de l'analyseur, ensuite par un essai

de longue durée de plus de huit mois sur une sortie de station industrielle. Lors de ces essais sur site, il a fallu résoudre un certain nombre de difficultés qui étaient souvent liées à des difficultés de fonctionnement de la station elle-même.

Principe

Les métaux lourds dissous dans l'eau n'absorbent pas le rayonnement UV-visible, à l'exception du Chrome 6.

Ces métaux, sous forme ionique divalente, forment des complexes colorés avec le pyridylazoresorcinol (PAR) [2,3] mais les spectres des complexes PAR-MÉTAL en solution aqueuse sont pratiquement identiques et seules les méthodes d'analyse multivariable sont capables de déterminer les concentrations individuelles de 3 à 4 métaux lourds, ainsi que leur concentration totale.

Ces complexes formés sont fonction du pH ; il est donc nécessaire de tamponner l'échantillon à doser. Les conditions optimales de détection des métaux de transition se situent à pH voisin de 9. Les spectres de quelques complexes PAR-Métal (à pH = 9) sont présentés figure 1.

Ces spectres représentent les absorbances ($\log(I_0/I)$) des solutions PAR + Métaux lourds par rapport à une solution de référence PAR sans métaux lourds.

Les spectres des complexes individuels sont superposés sur la figure 1. La bande d'absorption négative vers 400 nm est due à la consommation du PAR qui possède sa propre bande d'absorption (maximum à 400 nm). On peut voir que ces spectres sont très semblables, et il est impossible d'utiliser la colorimétrie classique, même à plusieurs longueurs d'onde, pour résoudre ce problème.

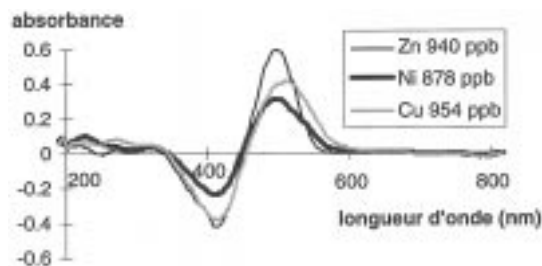


Figure 1. Spectres d'absorbance de complexes PAR-métaux lourds.

Appareillage

Le principe de l'analyseur développé et utilisé sur le site industriel est représenté figure 2 :

Pour chaque mesure la séquence suivante est exécutée, la durée minimale d'une mesure étant de 5 minutes (sans diluteur) :

- Remplissage de la cuve par un volume constant d'échantillon. Pour réaliser le blanc, c'est-à-dire la référence spectrale sans les éléments de l'échantillon, on utilise de l'eau.
- Ajout d'un volume précis d'une solution tampon à pH = 9,2 qui contient un réducteur afin de neutraliser le chlore actif.
- Ajout d'un volume précis de réactif (PAR) saturé en calcium (CaCO_3).
- Après agitation par injection de bulles, la mesure d'absorbance est réalisée à l'aide d'un monochromateur Jobin-Yvon CP140 et d'une barrette de photodiodes Hamamatsu de 256 pixels. La source de lumière est une lampe Xénon flash pilotée, de très longue durée de vie.
- Après la mesure, on peut rincer la cellule soit avec de l'eau déminéralisée, soit avec une solution acide si l'échantillon est salissant.

Le pilotage de l'installation, l'acquisition des spectres ainsi que le calcul des concentrations sont assurés par une carte microcontrôleur de type Intel 80196.

L'analyseur a été conçu avec un trajet optique simple et court, sans pièces mobiles. Grâce à la détection à barrette de photodiodes, un spectre UV-VIS complet de 190 à 800 nm contenant 256 longueurs d'onde peut être acquis en quelques millisecondes, et plusieurs centaines de spectres peuvent être accumulés en quelques secondes, ce qui permet une amélioration substantielle du rapport signal/bruit, et permet au microcontrôleur de traiter une information spectrale de bonne qualité. Le calculateur peut gérer toute l'information nécessaire puisqu'à chaque acquisition de spectre, 256 absorbances sont disponibles.

Si on effectue une mesure toutes les 5 minutes, qui est la période minimale, on doit alors changer le flacon de réactif toutes les semaines, mais si on peut se contenter d'analyses moins fréquentes, on peut le changer tous les mois, grâce à sa bonne stabilité.

La valeur maximale des concentrations à mesurer (correspondant à la réglementation) est :

- Cu : 5 mg/L,
- Ni : 2 mg/L,
- Zn : 5 mg/L,
- Total métaux : 15 mg/L.

La valeur relativement élevée de ces concentrations a nécessité la mise en place en amont de l'analyseur d'un diluteur de facteur 5.

On peut injecter de temps en temps (journallement) un mélange étalon pour vérifier la bonne marche de l'analyseur.

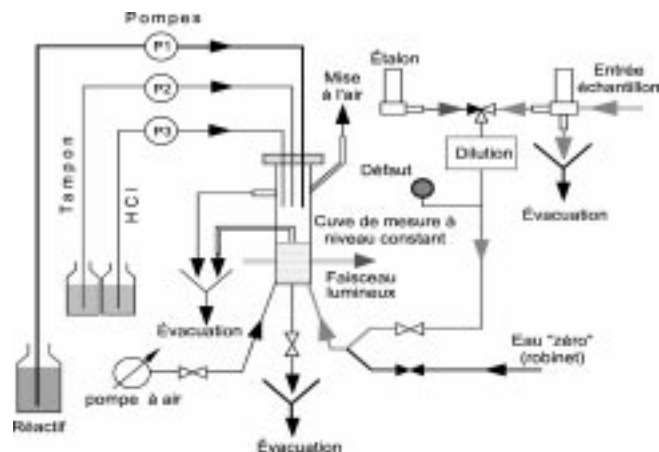


Figure 2. Schéma de principe.

Calibrage et essais en laboratoire

Plusieurs méthodes d'analyse multivariable sont disponibles, mais sélectionner la bonne n'est pas chose aisée. La méthode des moindres carrés partiels, connue sous le nom de Partial Least Square (PLS) nous a paru la plus appropriée [3,4,6].

Il n'est pas dans l'optique de cet article de développer les calculs de type PLS, mais quelques propriétés intéressantes de PLS doivent être soulignées.

- PLS, comme toutes les méthodes d'analyse de facteurs, permet, par le choix du nombre de facteurs, d'adapter la complexité, et donc la précision et la robustesse du modèle, aux qualités métrologiques des mesures.
- PLS peut extraire l'information utile de tableaux de données de grandes dimensions, et fournir ainsi un tableau de données réduit. Ces paramètres sont alors chargés dans une EPROM qui est installée sur la carte microcontrôleur de l'analyseur, le transformant ainsi en « boîte noire ».
- Les espèces absorbantes inattendues, ainsi que les variations des paramètres physiques ou chimiques affectant les échantillons réels, qui n'auraient pas été prises en compte lors de la phase d'étalonnage, pourront être détectées par l'examen des résidus d'absorbance, c'est-à-dire de l'information « absorbance » non utilisée pour calculer les concentrations.
- Si les valeurs de ces résidus dépassent les valeurs « normales », de même ordre de grandeur que celles obtenues lors du calibrage, les résultats ne sont pas validés et des alarmes peuvent être déclenchées.
- PLS, méthode par essence linéaire, est capable, moyennant l'utilisation d'un plus grand nombre de « facteurs », de prendre en compte de faibles non-linéarités dues à la dynamique limitée du capteur ainsi qu'à la quantité limitée de réactif. Dans le cas des métaux lourds, ceci peut être précieux pour les fortes concentrations. Des essais avec des réseaux neuronaux, *a priori* plus performants pour des problèmes non linéaires [6], se sont révélés moins intéressants.

Les modèles PLS utilisés ici ont les caractéristiques suivantes :

- 50 variables absorbances, sélectionnées parmi 256 ont été choisies entre 300 et 650 nm, la plupart sont entre 450 et 600, position des pics positifs des métaux lourds, les autres, réparties entre 300 et 650 nm ne servent qu'à la détection des anomalies grâce à l'examen du spectre de résidus.
- Lors du calibrage PLS, nous n'avons gardé que 5 ou 6 « facteurs », correspondant à des pseudo-variables intermédiaires homogènes à des absorbances et contenant la quasi-totalité de l'information utile ; ce choix a été optimisé grâce à un deuxième jeu d'échantillons dit de « validation ».
- 2 variables concentration (Cu, Ni) pour le modèle « site industriel » et 3 (Cu, Ni et Zn) pour le modèle « laboratoire ».
- Nous avons utilisé l'algorithme dit « PLS2 » calculant toutes les concentrations simultanément par souci d'économie de la mémoire de la carte microcontrôleur. Les modélisations ont été réalisées à l'aide d'un logiciel écrit en Pascal.
- Nous avons défini un « coefficient de résidus » comme étant le maximum des résidus d'absorbances normées. Ce coefficient est utilisé pour détecter les événements exceptionnels, c'est-à-dire les événements non pris en compte lors du calibrage. Ces événements peuvent être la présence d'éléments absorbants ou complexants étrangers, une concentration de métaux lourds « hors échelle » ou une anomalie de l'instrumentation.

Tous les modèles réalisés avec PLS ont d'abord été testés en laboratoire avec des échantillons synthétiques, différents bien sûr des échantillons dits de calibrage ayant servi à calculer le modèle.

Les résultats, présentés dans le tableau I, sont très convenables : notamment la justesse de la prédiction des concentrations avec des échantillons « normaux », et l'exploitation du coefficient de résidus qui permet d'invalider la mesure dès qu'un incident analytique survient, tel qu'une concentration hors-gamme ou un élément perturbateur.

Les résultats présentés dans le tableau I ont été obtenus à l'aide d'un montage expérimental et dans sa configuration la plus simple (sans calcium ni réducteur). L'analyseur complet n'a été développé qu'après démonstration de la faisabilité de la méthode.

Essai sur site : problèmes et solutions

L'appareil a été installé sur la sortie lagunage de la station d'épuration d'une usine de traitement de surface, la société PEM, Siaugues, Haute Loire (France) et a totalisé 8 mois de fonctionnement continu sur ce site industriel, pour le suivi du nickel comme élément métallique majoritaire, et du cuivre.

Lors de ces essais, de nombreux problèmes sont apparus dont les principaux sont :

Tableau I. Résultats avec des échantillons synthétiques.

N° échantillon	1	2	3	4	5	6	7
Cu réelle	0	375	550	1470	0	900	0
$\mu\text{g/L}$ mesurée	-38	375	546	1400	29	936	2780
Zn réelle	0	375	1270	275	300	0	0
$\mu\text{g/L}$ mesurée	-45	338	1270	262	285	-500	1470
Ni réelle	0	375	0	275	1400	5000	0
$\mu\text{g/L}$ mesurée	41	396	-50	256	1450	2620	-2460
Coefficient de résidus	2,1	2,2	1,9	2,1	3,2	62	210
Commentaire sur l'échantillon						Hors échelle	Présence de Cr^{6+}

⇒ La présence de calcium : les ions calcium, forment un complexe avec le PAR dont le spectre est très proche de celui des métaux lourds. Nous nous sommes affranchis de cette difficulté en utilisant comme réactif une solution de PAR saturée en calcium. A pH = 9,2, la réaction PAR-Ca^{++} n'est pas complète en raison d'un équilibre et on utilise le PAR libre, non-complexé par les ions calcium pour détecter les métaux divalents. De nombreux tests ont montré l'indépendance de la mesure vis-à-vis de la dureté de l'eau.

⇒ La présence d'hypochlorite, c'est-à-dire de l'eau de Javel : ce puissant oxydant est couramment utilisé dans les procédés des stations de détoxification des usines de traitement de surface et a comme particularité d'oxyder et donc de décolorer les molécules qui absorbent le rayonnement visible, comme les complexes PAR-métaux. On peut neutraliser cet oxydant par ajout d'un réducteur à la solution tampon de manière à le neutraliser avant contact avec le réactif.

⇒ La présence d'agents masquants : des produits organiques présents parfois dans les effluents ont un effet masquant. Ici, la solution, non testée serait de minéraliser l'échantillon, par photolyse UV ou par micro-ondes.

Il faut souligner que tous les incidents, dont ceux cités ici, ont pu être détectés par l'examen des résidus d'absorbance, ce qui permet d'affirmer que les mesures « fausses » non invalidées sont improbables.

La figure 3 illustre l'historique des mesures effectuées sur le site industriel et notamment les différents problèmes rencontrés :

La courbe supérieure montre le *coefficient de résidus* en unité arbitraire qui prend des valeurs très élevées quand survient un incident ou une anomalie. La droite horizontale en trait gras indique la limite de ce coefficient au delà de laquelle la mesure est invalidée.

La deuxième courbe montre la corrélation entre les résultats, et aussi la non-corrélation quand la station connaissait des incidents de marche. On peut observer que le calcul « en

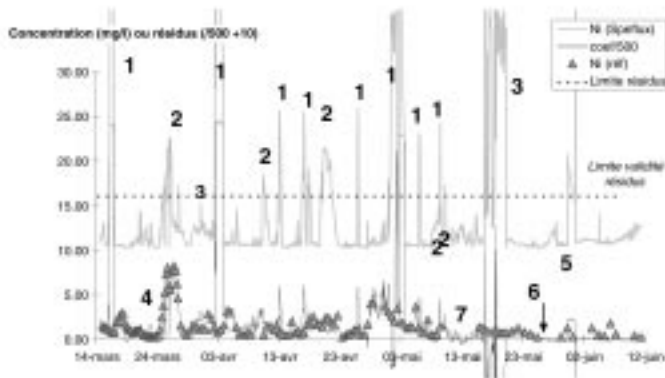


Figure 3. Historique des essais sur site industriel.

ligne » du *coefficient de résidus* permet de visualiser ces incidents et d'invalider la mesure des métaux lourds. On peut remarquer que l'analyseur est un excellent détecteur d'excès d'hypochlorite et de produits organiques. L'analyseur détecte aussi toute modification du procédé qui aurait une incidence sur les spectres d'absorption des métaux lourds.

Correspondance entre les numéros indiqués sur le graphique et les incidents survenus :

1. Forte concentration en chlore : mesures invalidées par le coefficient de résidus.
2. Présence d'un produit organique présentant un maximum d'absorption à 320 nm. La présence de ce composé est détectée par les résidus qui invalident la mesure. Or la mesure est juste si la concentration en métaux est importante (cf. 25 Mars) car le rapport signal/interfèrent reste correct.
3. Panne d'eau déminéralisée.
4. Mauvaise vidange de la cellule de dilution => analyse d'eau.
5. Présence de produit organique non-dilué car la cellule de dilution a été supprimée.
6. Installation du nouveau modèle avec neutralisation du chlore par le réducteur et changement de tampon. Ces modifications chimiques entraînent la perte de l'information « chlore » mais permettent d'avoir un résultat métaux lourds validé par le coefficient de résidus.

La figure 4 montre les résultats comparés de l'analyseur sur nickel et cuivre avec ceux obtenus par la méthode de référence, en l'occurrence la spectrophotométrie d'émission atomique à plasma inductif, sur des échantillons prélevés à l'aide d'un échantillonneur automatique, prélevant les échantillons dans le même réservoir que l'analyseur.

Il faut noter que la spectrométrie d'émission donne la concentration totale des ions libres Ni^{2+} et Cu^{2+} . On peut

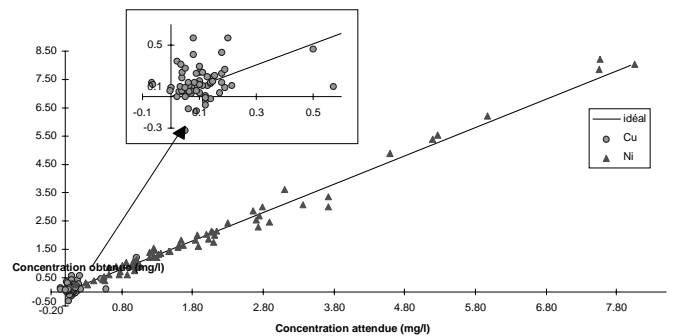


Figure 4. Comparaison des résultats obtenus avec l'analyseur et la méthode de référence.

remarquer la bonne concordance des résultats obtenus sur site ou en laboratoire pour le nickel qui est le métal majoritaire, et les résultats convenables obtenus sur le cuivre dont la concentration est proche de la limite de détection de l'analyseur. Ceci montre que les métaux lourds de l'échantillon ne sont pas complexés ou masqués, sauf quand la charge organique de l'échantillon est importante. Mais dans ce cas l'analyseur décèle cette présence par son calcul des résidus et invalide la mesure, alertant ainsi l'opérateur d'une anomalie dans l'effluent.

Conclusion

Dans des conditions « normales » de fonctionnement d'une station d'épuration d'effluents d'une unité de traitement de surface (pas d'agents masquants, peu de particules), l'analyseur permet le dosage en ligne des métaux lourds- ici nickel et cuivre- avec une bonne exactitude. De plus l'exploitation des résidus d'absorbance permet de bien repérer les incidents et d'invalider éventuellement la mesure des métaux lourds, ce qui ne peut que renforcer la confiance des opérateurs et des responsables administratifs dans les résultats.

Références

1. Di Benedetto, P.; Breuil, J. P.; Poyet, F. Petillot *Tech. Sci. Mét.* **1996**, 3, 191-195.
2. Anderson, R. G.; Nickless, G. *The Analyst* **1967**, 92, 207-238.
3. Martens; Naes, T. « Multivariate Calibration », John Wiley 1989.
4. Miller, J. C.; Miller, J. N. « Statistics for Analytical Chemistry » John Wiley 1989.
5. Green, F. J. « The Sigma-Aldrich Handbook of stains, dyes & indicators » ACC, 1990.
6. Sekulic, S.; Seasholtz, M. B.; Wang, Z.; Kowalski, B. R. *Anal. Chem.* **1993**, 65, 835-845.