

# BOLETIM TÉCNICO

136

## **PROCÉDURES DE QUANTIFICATION DES ÉLÉMENTS TRACES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE DANS DES MATRICES D'INTÉRÊT ENVIRONNEMENTAL**

**JOÃO GUALBERTO PENHA  
GEILA SANTOS CARVALHO  
LÍVIA BOTELHO  
BRUNO TEIXEIRA RIBEIRO  
ENIO TARSO DE SOUZA COSTA  
LUIZ ROBERTO GUIMARÃES GUILHERME  
JOÃO JOSÉ MARQUES**

**BOLETIM TÉCNICO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS DO SOLO**

**PROCÉDURES DE QUANTIFICATION  
DES ÉLÉMENTS TRACES PAR  
SPECTROPHOTOMÉTRIE  
D'ABSORPTION ATOMIQUE  
DANS DES MATRICES D'INTÉRÊT  
ENVIRONNEMENTAL**

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS**

**REITOR:** José Roberto Soares Scolforo  
**VICE-REITOR:** Jackson Antônio Barbosa  
**Pró-Reitor de Extensão, Esporte e Cultura:** Carlos Eduardo Silva Volpato  
**Diretoria da Editora UFLA:** Fernanda Gomes e Souza Borges

**EXPEDIENTE EDITORA UFLA**

Damiana Joana Geraldo Souza  
Elisângela Quintela Torquato  
Késia Portela de Assis  
Marco Aurélio Costa Santiago

Patrícia Carvalho de Morais  
Renata de Lima Rezende  
Vitor Lúcio da Silva Naves

**Tradução para língua francesa:** Paulo Eduardo Cohen Junior

DOI: <https://doi.org/10.60144/boletimtecnico136>



**ENDEREÇO PARA CORRESPONDÊNCIA:**  
**EDITORA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS**  
Trevo Rotatório Professor Edmir Sá Santos, s/n. Campus Histórico da UFLA. Caixa Postal  
3037, CEP 37.203-202 - Lavras/MG  
Tel: (35) 3829-1532 - Fax: (35) 3829-1551  
E-mail: [editora@ufla.br](mailto:editora@ufla.br)  
Homepage: [www.editora.ufla.br](http://www.editora.ufla.br)

## SUMÁRIO

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| INTRODUCTION .....                                                                       | 5  |
| PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS .....                                                       | 7  |
| PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS .....                                                       | 8  |
| MÉTHODES DE DIGESTION DES ÉCHANTILLONS .....                                             | 9  |
| QUANTIFICATION DES ÉLÉMENTS PAR SPECTROPHOTOMÉ-<br>TRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)..... | 11 |
| OBTENTION DES COURBES STANDARD .....                                                     | 13 |
| CONTRÔLE DE LA QUALITÉ DE L'ANALYSE .....                                                | 15 |
| DÉTERMINATION DES SEUILS DE DÉTECTION (SD) ET<br>DE QUANTIFICATION (SQ) .....            | 16 |
| CONCEPTS .....                                                                           | 16 |
| SEUIL DE DÉTECTION .....                                                                 | 16 |
| SEUIL DE QUANTIFICATION .....                                                            | 18 |
| CONSIDÉRATIONS FINALES .....                                                             | 20 |
| REMERCIEMENTS .....                                                                      | 20 |
| RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....                                                        | 20 |



---

# **PROCÉDURES DE QUANTIFICATION DES ÉLÉMENTS TRACES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE DANS DES MATRICES D'INTÉRÊT ENVIRONNEMENTAL<sup>1</sup>**

**João Gualberto Penha<sup>2</sup>**

**Geila Santos Carvalho<sup>3</sup>**

**Livia Botelho<sup>4</sup>**

**Bruno Teixeira Ribeiro<sup>5</sup>**

**Enio Tarso de Souza Costa<sup>6</sup>**

**Luiz Roberto Guimarães Guilherme<sup>5</sup>**

**João José Marques<sup>5</sup>**

## **INTRODUCTION**

Le terme éléments traces (ET) est utilisé pour désigner les éléments chimiques présents en très faibles quantités dans l'environnement, c'est-à-dire, à des concentrations de l'ordre de  $\text{mg kg}^{-1}$  ou  $\mu\text{g kg}^{-1}$ . Dans les sols, il s'agirait de ces éléments à des concentrations inférieures à  $100 \text{ mg kg}^{-1}$ . Le terme ET englobe les éléments considérés comme des métaux, des métalloïdes et des non-métaux (Hooda, 2010). Pierzynski et al. (1994) et Sparks (1995) préfèrent également utiliser le terme ET pour définir les métaux cationiques et les oxyanions lorsqu'ils sont présents à de très faibles concentrations dans l'environnement. Pour la

---

<sup>1</sup>Partie de la thèse de master du premier auteur.

<sup>2</sup>Diplômé en Mathématiques. Master en technologies et innovations environnementales, Département des Sciences du sol (DCS/UFLA). E-mail: joagualberto@ufla.br

<sup>3</sup>Diplômée en Chimie. Master et Doctorat en Sciences du Sol (DCS/UFLA).

<sup>4</sup>Diplômée en Chimie. Master en Sciences du Sol. Doctorat en Chimie analytique (DCS/UFLA).

<sup>5</sup>Diplômé en Ingénierie agronomique. Master et Doctorat en Sciences du Sol. Professeur au DCS/UFLA. E-mails: brunoribeiro@ufla.br, jmarques@ufla.br

<sup>6</sup>Diplômé en Ingénierie agronomique. Master et Doctorat en Sciences du Sol. Professeur à l'ICIAG/UFU.

---

caractérisation de différentes matrices environnementales (par exemple, le sol, les sédiments, les déchets), d'autres termes sont également utilisés, tels que les métaux traces, les métaux lourds et les métaux toxiques, ceux-ci ayant une signification plus ou moins équivalente.

Les différentes formes de pollution et de contamination<sup>7</sup> de l'environnement ont fait l'objet de nombreuses études et recherches afin de minimiser les dommages causés à la nature et à la santé humaine. Parmi les sources de pollution environnementale par les ET, les sources naturelles et anthropogéniques peuvent être mises en évidence. Des exemples de sources naturelles comprennent les émissions volcaniques, les dépôts atmosphériques et l'altération des roches et des minéraux. Pour les sources anthropogéniques, on peut citer les décharges ; l'application de divers intrants agricoles tels que les engrais, les correctifs et les produits utilisés dans la lutte contre les ravageurs et les maladies ; les activités industrielles et minières, qui favorisent la concentration de certains éléments due aux processus d'extraction, en plus de produire de grandes quantités de résidus. Ces matériaux ont généralement des niveaux élevés de Ni, Cr, Cu, Pb, Hg, Cd et Zn qui affectent gravement la végétation, la qualité de l'eau et les activités biologiques du sol, telles que la respiration microbienne et la décomposition de la matière organique, sur le site lui-même et ailleurs dans les zones adjacentes (BAKER et al., 1994 ; VANGRONSVELD et al., 1997).

Les principales formes de contamination des sols par les ET sont préoccupantes en raison de la difficulté à décontaminer ce système, et ce, du fait qu'il s'agit d'un système complexe et hétérogène (GUILHERME et al., 2005). Par conséquent, il convient de faire attention à l'utilisation de plusieurs produits agricoles (MCBRIDE ; SPIERS, 2001) pouvant contribuer à la pollution et à la dégradation des sols par les ET. Certains ET sont intentionnellement inclus dans les engrais et les formulations d'aliments pour animaux parce qu'ils sont des nutriments minéraux, ce qui peut entraîner des concentrations élevées de ces éléments dans le fumier utilisé comme engrais biologiques.

Il est à noter que la mobilité et la disponibilité des ET ne sont pas seulement liées à leur forme chimique, mais aussi aux conditions de l'environnement. La

---

<sup>7</sup>La contamination concerne la concentration d'une substance au-dessus d'une valeur de référence de qualité (la valeur de *fond*). Le terme pollution est utilisé pour désigner une zone contaminée à un point tel que des effets négatifs sur les organismes vivants sont observés.

---

variation de certaines caractéristiques physiques et chimiques qui se produit souvent en raison d'actions anthropiques, telles que le pH, la salinité, le potentiel redox et les teneurs en chélates organiques dans l'eau, par exemple, peut provoquer la remobilisation de l'ET en phase aqueuse (SANTOS et al., 2008), ce qui est, d'un point de vue environnemental, encore plus inquiétant.

En général, les sols ont des caractéristiques uniques par rapport à d'autres composants de la biosphère, tels que l'air et l'eau car, en plus d'agir comme un drain pour les contaminants, ils fonctionnent également comme un tampon naturel qui contrôle le transport d'éléments chimiques et d'autres substances vers l'atmosphère, l'hydrosphère et le biote (KABATA-PENDIAS et PENDIAS, 2001). Cependant, des analyses et des études d'ET doivent également être effectuées au niveau d'autres compartiments de l'environnement, car certains de ces éléments sont nocifs pour diverses formes de vie même à de très faibles concentrations.

Dans ce bulletin, les procédures d'analyse des ET sont résumées, en particulier en ce qui concerne les échantillons de sol, de plantes et d'eau, y compris les détails de la détermination des seuils de détection et de quantification à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique. Il est également à noter que le résultat d'un ET donné ne sera fiable que si les seuils de détection sont rapportés, ce qui ne se produit parfois pas dans les études scientifiques repérées, y compris dans la littérature spécialisée. Ce travail fournit donc un « pas à pas » de certains moyens permettant de déterminer les seuils de détection et de quantification, pour consultation par les parties prenantes.

## **PRÉLÈVEMENT DES ÉCHANTILLONS**

Pour une bonne caractérisation de l'échantillon, il faut considérer qu'en plus de choisir la méthode d'analyse la plus appropriée, un échantillonnage approprié s'avère essentiel. L'échantillonnage est approprié lorsque la partie collectée du matériau représente de manière fiable l'attribut à quantifier de la zone d'intérêt.

Avant de prélever des échantillons de l'environnement, il est nécessaire de connaître toutes les recommandations concernant les procédures correctes à adopter afin que l'échantillon soit représentatif et exempt de contamination possible (Filizola et al., 2006). Il convient de mentionner que l'échantillonnage est la première étape d'une analyse et, s'il y a une erreur, le résultat final sera lui aussi

erroné, car il n'y a pas de procédure à effectuer dans le laboratoire susceptible de corriger une erreur d'échantillonnage commise sur le terrain.

## **PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS**

Toutes les étapes de la préparation des échantillons doivent se faire avec soin et attention, que ce soit pour une identification appropriée, pour les outils convenables pour la collecte, pour les sachets en plastique utilisés pour le stockage et le transport des échantillons. Quoi qu'il en soit, tous les soins lors de l'étape de préparation de l'échantillon doivent être pris car ils sont essentiels pour assurer l'exactitude et la qualité des résultats.

La préparation des échantillons varie en fonction du matériau ou de la matrice qui les constitue. En particulier pour les échantillons de sol, de plantes et d'eau, les procédures suivantes sont effectuées.

Les échantillons de sol doivent être séchés dans une étuve avec circulation d'air, à 40 ° C, ou à l'ombre jusqu'à masse constante, puis passés à travers un tamis ayant une ouverture de maille de 2 mm. Après ces procédures, les échantillons, selon la fraction de terre fine séchée à l'air (TFSA), sont traités de manière spécifique en fonction des types d'analyse à effectuer. Si l'analyse est destinée à déterminer les concentrations disponibles en Zn, Cu, Fe, Mn et Ni, on peut utiliser l'extracteur Mehlich-1, une solution constituée de HCl 50 mmol L<sup>-1</sup> et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 12,5 mmol L<sup>-1</sup>, selon la méthodologie proposée par EMBRAPA (2009), ou même juste de l'eau distillée.

Pour déterminer les teneurs totales et semi-totales en éléments traces, il est nécessaire de prélever une partie représentative de l'échantillon selon la fraction TFSA (2 à 3 g), suivie de la macération de la totalité du sous-échantillon à l'aide d'un mortier et d'un pilon en agate jusqu'à ce que tout le matériau passe à travers un tamis en nylon ayant une ouverture de maille de 150 µm. Après cette procédure, l'ouverture ou la digestion de l'échantillon peut être effectuée selon des méthodologies spécifiques qui varient en fonction de la composition du matériau et de l'élément à quantifier.

Les échantillons de feuilles, lorsqu'ils arrivent au laboratoire, ils subissent un processus qui consiste à laver les feuilles à l'eau courante et à les rincer à l'eau distillée. Selon les niveaux d'impuretés des feuilles, celles-ci doivent être

---

soigneusement trempées dans du HCl à 3 % (v/v), rincées à l'eau courante et enfin à l'eau distillée. Ensuite, les feuilles doivent être placées dans des sachets en papier et séchées dans une étuve à circulation d'air forcée à une température maximale de 65°C jusqu'à masse constante. Après séchage, les échantillons sont broyés dans un broyeur mécanique jusqu'à ce qu'ils passent à travers un tamis ayant une ouverture de maille de 1 mm. Le processus de digestion varie également en fonction de la méthodologie et des éléments à quantifier.

Les échantillons d'eau nécessitent des soins spécifiques en matière de collecte et de conservation. La quantification peut être effectuée à la fois sur l'échantillon filtré et non filtré pour déterminer la concentration d'ET dans la fraction soluble et la fraction totale, respectivement. La filtration est effectuée sur des filtres ayant des membranes de 0,45 µm. La conservation de ces échantillons est effectuée en ajoutant du HNO<sub>3</sub> concentré, pour réduire le pH à moins de 2 et éviter ainsi la précipitation des ET. Pour les échantillons filtrés, cette étape d'acidification ne doit être effectuée qu'après la filtration. Une attention particulière doit être accordée à la qualité et à la quantité de l'acide utilisé pour la conservation, l'acide ultra-pur devant être utilisé pour éviter la contamination et une quantité ajoutée, pour éviter la dilution de l'ET, devant être mesurée. Idéalement, il faut quantifier le volume d'acide pour corriger l'effet de dilution. Pour plus d'informations, merci de consulter le « Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater » (APHA; AWWA; WEF, 2012).

Outre le choix de la méthode d'analyse appropriée et l'étude des interférences potentielles, un bon échantillonnage, une bonne préparation et une bonne solubilisation de l'échantillon à analyser s'avèrent essentiels. Quel que soit le type d'échantillon, des erreurs significatives peuvent être introduites si l'étape de préparation n'est pas menée de manière satisfaisante, en particulier lorsque les déterminations sont à des concentrations très faibles, de l'ordre de parties par milliard, µg L<sup>-1</sup>.

## MÉTHODES DE DIGESTION DES ÉCHANTILLONS

À l'heure actuelle, il n'existe aucune technique de préparation d'échantillons soi-disant universelle. Raison pour laquelle, les spécificités de l'élément à déterminer et la constitution de l'échantillon doivent être respectées (HOENIG,

2001). Les échantillons se présentent généralement sous forme liquide ou solide. Lorsqu'ils sont sous forme liquide, souvent une simple filtration suffit pour leur analyse ultérieure. Pour les échantillons sous forme solide, il existe des procédures et des équipements qui permettent l'analyse directe des solides et des suspensions, alors que celle dont on se sert le plus, c'est la conversion du matériau solide en une forme dissoute dans une solution, moyennant un processus de solubilisation par une attaque acide combinée à une augmentation de la température ou de la pression, une procédure appelée digestion ou ouverture de l'échantillon.

Les techniques les plus couramment utilisées pour solubiliser les échantillons solides (par exemple, le sol, les plantes, les engrais et les déchets) suivent les méthodologies recommandées par l'Environmental Protection Agency des États-Unis (USEPA). Parmi les différentes méthodologies proposées par l'USEPA, deux méthodologies largement utilisées pour la digestion ou l'ouverture d'échantillons de sol, pour la quantification des ET, sont brièvement décrites ci-après :

- **Méthode USEPA 3051A** – Cette méthodologie permet l'extraction des teneurs semi-totales en ET. 0,50 g de l'échantillon solide sont placés dans des tubes en téflon après avoir été macérés et passés à travers un tamis en nylon ayant une ouverture de maille de 150 µm. Puis 5 mL d'acide nitrique concentré sont ajoutés. Les tubes en téflon contenant les échantillons et les acides sont hermétiquement scellés et amenés au four du digesteur à micro-ondes, où une élévation de la température à 180°C et de la pression à 4,42 atm (65 psi) se produit. L'augmentation de température et de pression, associée à l'attaque acide, favorise la solubilisation de la matrice solide et rend les éléments solubles dans l'extrait acide. Après avoir terminé la rampe de chauffage, qui dure environ 10 minutes, la digestion est terminée. Après une période de refroidissement des échantillons, une filtration est effectuée pour séparer les fractions qui n'ont pas été solubilisées dans le processus de digestion. Pour assurer l'élimination de tout le matériau collé aux parois internes du tube en téflon, 5 ml d'eau distillée sont ajoutés aux tubes, qui sont ensuite soigneusement versés sur le filtre pour laver la fraction soluble collée au filtre (USEPA, 2007).

- **Méthode USEPA 3052** – Extraction des teneurs totales en éléments traces. Cette méthodologie suit les mêmes procédures que celles décrites pour la méthodologie USEPA 3051A, ne différant pourtant que par l'extracteur d'acide dont elle se sert. Dans cette méthodologie, une combinaison de HF et de HNO<sub>3</sub>

---

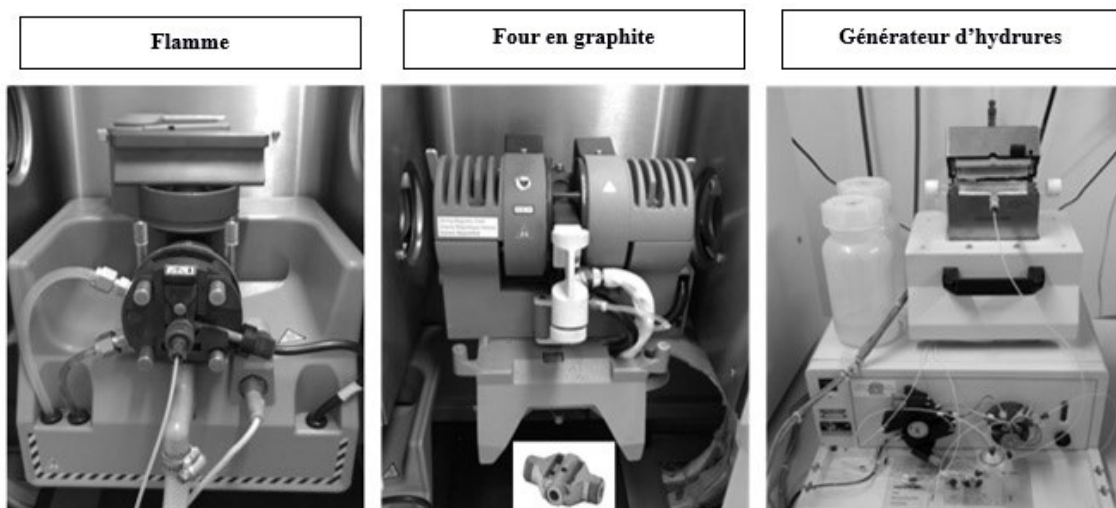
concentrée dans un rapport de 1:3 est utilisée. Ce mélange acide est capable d'extraire les teneurs totales en ET en raison de la capacité de l'HF à solubiliser les composés silicate présents dans les échantillons (USEPA, 1996).

Pour l'analyse des tissus végétaux, une digestion nitrique-perchlorique peut également être effectuée, cette digestion consistant en un mélange de  $\text{HNO}_3$  avec  $\text{HClO}_4$  dans un rapport 2:1. À cet effet, 0,5 g de l'échantillon de la plante broyé est pesé dans une fraction de 1 mm, qui est placée dans un tube à essai en verre avec 6 ml de ce mélange acide. Le système de digestion est ouvert, alors que le chauffage est effectué dans un bloc de digesteur. La température atteint, à la fin, environ 200°C, puis elle augmente lentement et progressivement, de 50 à 50 C. La digestion ne se termine que lorsqu'il n'y a plus d'émission de fumée des tubes. Une fois la digestion terminée, on doit patienter pour que le refroidissement des tubes se produise, puis 10 ml d'eau y sont ajoutés. Si nécessaire, l'extrait doit être filtré.

## **QUANTIFICATION DES ÉLÉMENTS PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)**

Pour ce qui est des études environnementales, en particulier celles impliquant les ET, des méthodes et des équipements sont nécessaires pour permettre une quantification à des concentrations de plus en plus faibles (CIENFUEGOS et Vaitsman, 2000), car il s'agit-là de l'un des défis les plus importants pour les domaines de connaissances les plus variés. Cependant, pour assurer la détermination de très faibles concentrations, il est nécessaire que la sensibilité de la méthode et les seuils de détection et de quantification du matériel utilisé soient faibles.

Parmi les différentes techniques d'analyse disponibles pour la détermination des ET, la SAA, que ce soit par atomisation à flamme, électrothermique à l'aide d'un four en graphite ou d'un générateur d'hydrures, elle est l'une des plus utilisées pour les analyses environnementales (Figure 1). Ce fait peut s'expliquer car l'équipement est facile à utiliser, mais surtout en raison des caractéristiques de la technique, telles que : haute spécificité, sensibilité, robustesse, faibles seuils de détection et coûts relativement faibles.



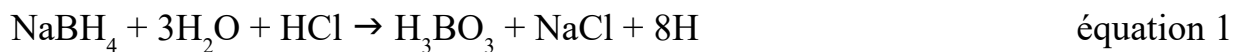
**Figure 1:** Modules d'atomisation en spectrophotométrie d'absorption atomique.

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique spectroanalytique de détermination quantitative des éléments basée sur l'absorption du rayonnement par les atomes libres à l'état gazeux (Welz et SPELING, 1999). Cette technique trouve son origine dans le travail pionnier d'Alan Walsh et a été publiée en 1955. Ce chercheur a proposé l'utilisation d'une flamme composée d'air et d'acétylène pour favoriser les ions et les molécules des éléments des échantillons en atomes libres à l'état gazeux, qui sont censés interagir avec le faisceau de rayonnement spécifique et l'absorber (WALSH, 1995). Raison pour laquelle, la SAA a commencé par l'atomisation à flamme.

Or, avec l'intérêt croissant de la science pour des méthodes analytiques plus efficaces, des propositions de variations de la technique de Walsh ont émergé. Ces propositions étaient basées sur le remplacement de la flamme par un four en graphite permettant d'atomiser les ET contenus dans l'échantillon (RIBEIRO et al., 2002). La technique d'atomisation au four en graphite permet donc de déterminer des concentrations plus faibles, de l'ordre de parties par milliard. Ainsi, le concept et la technique de la SAA avec atomisation électrothermique ont été introduits. Depuis lors, plusieurs contributions et études ont permis à la méthode d'évoluer et de présenter des conditions de déterminations multi-élémentaires et à des niveaux de concentration « traces » (SCATAMACHIA, 2006).

La génération d'hydrures est une autre forme d'atomisation qui repose sur la formation d'hydrures d'éléments capables de générer ce type de composé, tels que

As, Bi, Hg, Sb, Se, Sn et Te. Bien que ces éléments puissent également être déterminés par les autres formes d'atomisation citées, la détermination par générateur d'hydrures peut s'avérer plus sensible. La technique de génération d'hydrures consiste à faire réagir des échantillons aqueux acides avec un agent réducteur tel que le borohydrure de Na ( $\text{NaBH}_4$ ), générant la réaction décrite ci-dessous:



où : E = analyte d'intérêt, qui peut être *m* égal à *n* ou non.

Ces réactions génèrent un hydrures volatil qui est transporté vers une cellule de quartz par un gaz porteur, le gaz argon. Dans la cellule de quartz, les hydrures, sous forme gazeuse, sont atomisés, permettant de détecter l'élément d'intérêt, tel que le Hg.

Ce qui détermine le module qui sera utilisé pour la quantification des échantillons (flamme d'air acétylène, four en graphite ou générateur d'hydrures), c'est la concentration de l'élément d'intérêt dans l'échantillon et l'élément chimique, car certains éléments (As, Bi, Hg, Sb, Se, Sn et Te) sont analysés de manière plus appropriée par génération d'hydrures. En ce qui concerne la technique de la flamme, il est possible de déterminer le niveau de  $\text{mg L}^{-1}$ , tandis que le four et le générateur, en atomisant l'échantillon dans un environnement fermé, permettent de déterminer des concentrations dans la plage de  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

La spectrophotométrie d'absorption atomique est une technique analytique comparative qui est basée sur des courbes d'étalonnage, qui sont des solutions avec des concentrations connues de l'analyte d'intérêt, qui ont des absorbances caractéristiques. Pour établir les limites inférieure et supérieure de cette courbe, la relation de précision et d'exactitude des déterminations doit être respectée, en plus de la linéarité de la courbe.

## OBTENTION DES COURBES STANDARD

Pour obtenir les courbes standard, des solutions mères certifiées de l'élément d'intérêt doivent être utilisées. Normalement, de telles solutions mères ont une

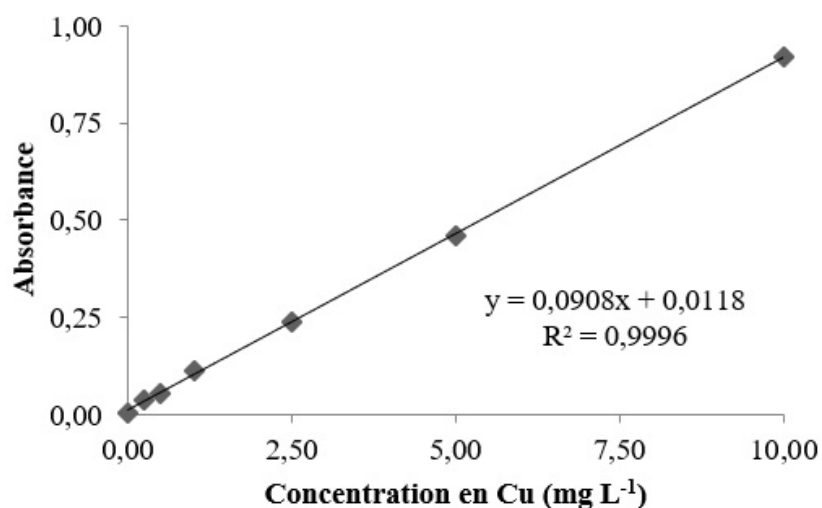
concentration égale à 1 000 mg L<sup>-1</sup>. Grâce à des dilutions successives, il est possible d'obtenir de différentes valeurs de la concentration de l'élément à analyser. À titre d'exemple, le Tableau 1 montre certaines valeurs de concentration des ET couramment utilisées pour obtenir des courbes standard. Il est particulièrement important que toutes les procédures pour obtenir une courbe standard soient effectuées dans des conditions optimales. Cela comprend l'utilisation d'eau ultra pure, de verrerie et d'ustensiles bien lavés et exempts de toute possibilité de contamination, entre autres dispositions.

**Tableau 1:** Suggestions de concentration d'ET pour obtenir des courbes standard.

| Elément                  | Points de courbe                        | Module                |
|--------------------------|-----------------------------------------|-----------------------|
| As (mg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 10 ; 20 ; 50 ; 75 ; 100             | Flamme                |
| As (µg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 5 ; 10 ; 25 ; 50 ; 75 ; 100         | Four en graphite      |
| Cd (mg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 0,10 ; 0,25 ; 0,50 ; 1,25 ; 2,50    | Flamme                |
| Cd (µg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 5,0         | Four en graphite      |
| Pb (mg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 1,0 ; 2,0 ; 5,0 ; 7,5 ; 10,0        | Flamme                |
| Pb (µg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 5 ; 10 ; 25 ; 50 ; 75 ; 100         | Four en graphite      |
| Cu (mg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 0,25 ; 0,50 ; 1,0 ; 2,50 ; 5,0 ; 10 | Flamme                |
| Cu (µg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 5 ; 10 ; 25 ; 50 ; 75 ; 100         | Four en graphite      |
| Cr (mg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 5,0         | Flamme                |
| Cr (µg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 7,5 ; 15 ; 50 ; 75 ; 100            | Four en graphite      |
| Fe (mg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ; 5,0 ; 10,0        | Flamme                |
| Fe (µg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 5,0 ; 10,0 ; 25,0 ; 50,0 ; 75,0     | Four en graphite      |
| Mn (mg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ; 5,0 ; 10,0        | Flamme                |
| Mn (µg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 10 ; 20 ; 50 ; 75 ; 100             | Four en graphite      |
| Ni (mg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 0,5 ; 1,0 ; 2,0 ; 3,0 ; 5,0         | Flamme                |
| Ni (µg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 7,5 ; 15 ; 50 ; 75 ; 100            | Four en graphite      |
| Se (mg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 10 ; 15 ; 20 ; 30 ; 50              | Flamme                |
| Se (µg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 7,5 ; 15 ; 30 ; 50 ; 75             | Four en graphite      |
| Zn (mg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 0,10 ; 0,25 ; 0,50 ; 1,25 ; 2,50    | Flamme                |
| Hg (µg L <sup>-1</sup> ) | 0 ; 5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 40               | Générateur d'hydrures |

En traçant sur l'axe des abscisses la concentration de l'élément et sur l'axe des ordonnées, les valeurs d'absorbance fournies par l'équipement utilisé, un modèle linéaire du type ( $y = a + bx$ ) est assemblé. Une bonne courbe standard sera celle présentant un coefficient de détermination ( $R^2$ ) aussi proche que possible de 1, idéalement 0,9999. La Figure 2 montre une courbe standard typique pour Cu dans

un spectrophotomètre d'absorption atomique (module Flamme). Idéalement, cette courbe devrait comporter au moins cinq points. Le choix du premier point de la courbe après zéro (Tableau 1) est lié aux seuils de quantification de l'équipement, comme ce sera décrit ci-dessous. À son tour, le point le plus élevé de la courbe est établi de manière à ne pas dépasser la plage de linéarité de la relation concentration x absorption. Les valeurs intermédiaires de la courbe sont considérées comme la plage de travail optimale.



**Figure 2:** Exemple d'une courbe standard pour Cu dans un spectrophotomètre d'absorption atomique, module Flamme.

## CONTRÔLE DE LA QUALITÉ DE L'ANALYSE

Il est important lors de la réalisation d'une analyse, de la procédure de digestion à la quantification, de se servir d'un étalon certifié comme référence. Il existe plusieurs normes internationales de certification pour diverses matrices environnementales (Tableau 2).

Les étalons de référence ont des concentrations connues d'un grand nombre d'éléments d'intérêt. Pour vérifier la qualité de l'analyse, on détermine le pourcentage de récupération (PR) de ces étalons (équation 3).

$$PR = \frac{C_d}{C_c} \times 100 \quad \text{équation 3}$$

Où : PR est le pourcentage de récupération (%) ;  $C_d$  est la concentration déterminée pour un élément donné ;  $C_c$  est la concentration certifiée de cet élément dans l'échantillon de référence. On considère, dans la routine d'analyse en laboratoire, que le PR est acceptable lorsqu'il est compris entre 80 et 120%.

**Tableau 2:** Normes de certification couramment utilisées pour le contrôle de la qualité des analyses.

| Matériel          | Normes certifiées *                                                                                                                   |
|-------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Sol et sédiments  | NIST (2709a ; 2710a, 2711a) et BCR (ERM CC690 ; BCR 700 ; BCR 484 ; BCR 142R, BCR 414, BCR 402, IRMM 804 ; BCR 100, BCR 482, BCR 670) |
| Matériel végétal  | NIST (1547, 1570A, 1573A, 1515)                                                                                                       |
| Engrais           | NIST (694, 695, 2780) ; BCR (032 ; 113, 114, 179)                                                                                     |
| Boues d'épuration | BCR (143R, 145R, 146R)                                                                                                                |
| Eau               | BCR (617, 609)                                                                                                                        |

\* Description des acronymes des normes : NIST : National Institute of Standards & Technology (<https://www.nist.gov/srm>) ; BCR : Community Bureau of Reference ; et IRMM : Institute for Reference Materials and Measurements (<http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>).

## DÉTERMINATION DES SEUILS DE DÉTECTION (SD) ET DE QUANTIFICATION (SQ)

### CONCEPTS

Le seuil de détection est la concentration la plus faible de l'analyte qui peut être détectée au sein d'un échantillon, mais pas forcément quantifiée dans les conditions établies du test (NATA, 1997). Ce même auteur définit également le seuil de quantification comme la concentration la plus faible d'un analyte pouvant être déterminée avec une précision (répétabilité) et une exactitude acceptables, dans les conditions énoncées du test.

### SEUIL DE DÉTECTION

Le SD peut être déterminé par la méthode proposée par l'American Public Health Association (APHA ; AWWA ; WEF, 2012) (équation 4).

$$SD = \left[ \bar{x} + (t \cdot s) \right] \quad \text{équation 4}$$

Où : SD est le seuil de détection (mg L<sup>-1</sup> ou µg L<sup>-1</sup> ou toute autre unité) ;  $\bar{x}$  est la concentration moyenne de l'élément d'intérêt dans sept échantillons blancs ; t est la valeur de *Student* à 0,01 de probabilité et n - 1 degrés de liberté (pour n = 7 et  $\alpha = 0,01$  ; t = 3,14) ; s est l'écart type de la concentration moyenne de l'élément dans n échantillons blancs ; et n est le nombre d'échantillons blancs utilisés pour déterminer le SD (normalement, sept).

Pour déterminer la concentration de l'élément dans les échantillons considérés comme blancs, seule de l'eau ultra pure ou un échantillon ayant subi le processus de digestion adopté, mais sans l'analyte, peuvent être utilisés. Dans ce dernier cas, il est fait référence au SD comme seuil de détection de méthode (SDM). Pour calculer le SDM, il suffit de calculer le SD, puis de le multiplier par toutes les dilutions incluses dans la méthode.

Une autre façon de calculer le SD est basée sur la méthode des paramètres de la courbe analytique, qui présente une plus grande fiabilité statistique car elle prend en compte l'intervalle de confiance de la courbe de régression (RIBEIRO et al., 2008). Le SD, dans ce cas, est défini comme la concentration minimale d'une substance qui peut être mesurée et rapportée à un taux de confiance de 99 ou 95 %. Sa valeur peut être calculée à l'aide de l'équation 5.

$$SD = \left( \frac{3 \cdot s}{a} \right) \quad \text{équation 5}$$

où : SD = seuil de détection ; s = écart type des lectures d'échantillons blancs ; et a = pente de la courbe analytique (en fait, une ligne droite).

Pour le calcul, une courbe analytique doit être faite à l'aide de la matrice/solution contenant le composé d'intérêt selon la plage de concentration linéaire et qui répond aux absorbances attendues (RIBANI et al., 2004). La pente de la courbe est donnée par a, qui peut être obtenue par l'équation de la ligne droite ( $y = ax + b$ ).

## SEUIL DE QUANTIFICATION

Le seuil de quantification peut être calculé à l'aide des équations 6 et 7:

$$SQ = 10 \times s \quad (\text{équation 6})$$

$$SQ = 3 \times LD \quad (\text{équation 7})$$

où : SQ = seuil de quantification ; s = écart type des lectures d'échantillons blancs ;  
et SD = seuil de détection.

En pratique, le seuil de quantification peut être considéré comme le point le plus bas de la courbe d'étalonnage, à l'exclusion du blanc (ou « zéro »). Ce seuil, après avoir été déterminé, il doit être testée avec des échantillons indépendants, et ce, pour vérifier si la tendance et la précision atteintes sont satisfaisantes (INMETRO, 2011).

Le Tableau 3 montre les valeurs du SD et du SQ pour certains ET dans des conditions opérationnelles qui sont celles du Laboratoire de pédologie et de géochimie environnementale du Département des Sciences du sol (DCS) de l'UFLA. Elles ont été obtenues grâce à un équipement de spectrophotomètre d'absorption atomique Perkin Elmer, modèle AAnalyst 800.

Les valeurs indiquées dans le Tableau 3 ont été calculées à partir des lectures de sept échantillons blancs (blanc digéré : échantillons qui ont traversé tout le processus de digestion uniquement avec l'ajout du solvant) et sur la base de l'équation 4, selon APHA ; AWWA ; WEF (2012).

---

**Tableau 3:** Seuils de détection et de quantification de certains éléments dans le spectrophotomètre d'absorption atomique.

| Module Flamme d'air acétylène |                                 |                                 |                                 |                                 |
|-------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| Elément                       | SDE<br>mg L <sup>-1</sup>       | SDM<br>mg L <sup>-1</sup>       | SQE<br>mg L <sup>-1</sup>       | SQM<br>mg L <sup>-1</sup>       |
| As                            | 4,83                            | 2,49                            | 14,48                           | 7,47                            |
| Cd                            | 0,03                            | 0,03                            | 0,08                            | 0,08                            |
| Pb                            | 0,31                            | 0,30                            | 0,91                            | 0,90                            |
| Cu                            | 0,10                            | 0,09                            | 0,29                            | 0,25                            |
| Cr                            | 0,23                            | 0,20                            | 0,68                            | 0,60                            |
| Fe                            | 0,46                            | 0,31                            | 1,37                            | 0,92                            |
| Mn                            | 0,03                            | 0,01                            | 0,08                            | 0,04                            |
| Ni                            | 0,10                            | 0,10                            | 0,29                            | 0,29                            |
| Se                            | 7,37                            | 5,27                            | 22,11                           | 15,81                           |
| Zn                            | 0,11                            | 0,08                            | 0,33                            | 0,24                            |
| Module Four en graphite       |                                 |                                 |                                 |                                 |
| Elément                       | SDE<br>Hg (µg L <sup>-1</sup> ) | SDM<br>Hg (µg L <sup>-1</sup> ) | SQE<br>Hg (µg L <sup>-1</sup> ) | SQM<br>Hg (µg L <sup>-1</sup> ) |
| As                            | 1,28                            | 4,28                            | 3,83                            | 12,84                           |
| Cd                            | 0,12                            | 0,11                            | 0,36                            | 0,32                            |
| Pb                            | 0,53                            | 2,28                            | 1,59                            | 6,85                            |
| Cu                            | 1,23                            | 0,84                            | 3,68                            | 2,54                            |
| Cr                            | 1,38                            | 7,39                            | 4,14                            | 22,17                           |
| Fe                            | 1,54                            | 6,69                            | 4,61                            | 20,07                           |
| Mn                            | 0,97                            | 0,87                            | 2,90                            | 2,60                            |
| Ni                            | 4,82                            | 0,86                            | 14,45                           | 2,58                            |
| Se                            | 1,67                            | 1,48                            | 5,02                            | 4,45                            |
| Module Générateur d'hydrures  |                                 |                                 |                                 |                                 |
| Elément                       | SDE<br>Hg (µg L <sup>-1</sup> ) | SDM<br>Hg (µg L <sup>-1</sup> ) | SQE<br>Hg (µg L <sup>-1</sup> ) | SQM<br>Hg (µg L <sup>-1</sup> ) |
| Hg                            | 0,08                            | 0,16                            | 0,24                            | 0,48                            |

**Source:** Penha (2016).

## CONSIDÉRATIONS FINALES

La quantification des éléments traces dans les matrices d'intérêt environnemental (telles que le sol, les sédiments, les plantes, l'eau et les engrais) doit se faire sur la base du choix correct de la méthode de digestion ou d'ouverture des échantillons ainsi que de l'équipement de quantification des éléments, la détermination des seuils de détection et de quantification étant d'une importance fondamentale afin d'avoir une fiabilité des données, en particulier pour les éléments présents en concentration « traces ».

## REMERCIEMENTS

Les auteurs de ce bulletin technique remercient le partenariat entre l'Université Fédérale de Lavras (UFLA) et l'Agence Brésilienne de Coopération (ABC). Nous adressons nos remerciements particuliers au service de traduction vers le français réalisé par l'Agence ABC.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION (APHA); AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION (AWWA); WATER ENVIRONMENT FEDERATION (WEF). Standard methods for the examination of water and wastewater. 22. ed. APHA, Washington, USA. 2012. 1496p.

BAKER, A. J. M. et al. The possibility of in situ heavy metal decontamination of polluted soils using crops of metal-accumulating plants. **Resources, Conservation and Recycling**, Amsterdam, v. 11, p. 41-49, 1994.

CIENFUEGOS, F.; VAITSMAN, D. **Análise Instrumental**. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 606p.

EMPRESA BRASILEIRA DE PESQUISA AGROPECUÁRIA – EMBRAPA. Ed. SILVA, F. C. **Manual de análises químicas de solos, plantas e fertilizantes**. 2. ed. rev. e ampliada. Brasília: Embrapa Informação Tecnológica, 2009. 627p.

---

---

FILIZOLA, H. F.; GOMES, M. A. F.; de SOUZA, M. D. **Manual de procedimentos de coleta de amostras em áreas agrícolas para análise da qualidade ambiental: solo, água e sedimentos**. Jaguariúna: Embrapa Meio Ambiente, 2006. 169p.

GUILHERME, L. R. G. et al. Elementos-traço em solos e sistemas aquáticos. **Tópicos em Ciência do Solo**, Viçosa, MG, v. 4, p. 345-390, 2005.

HOENIG, M., Preparation steps in environmental trace element analysis - facts and traps. *Talanta*, Amsterdam, v.54, p.1021-1038, 2001.

HOODA, P. S. **Trace elements in soil**. London: Wiley, 2010. 616 p.

KABATA-PENDIAS, A.; PENDIAS, H. **Trace elements in soils and plants**. Boca Raton: CRC, 2001. 331p.

MCBRIDE, M. B.; SPIERS, G. Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS. **Communications in Soil Science and Plant Analysis**, New York, v. 32, p. 139-156, 2001.

PENHA, J. G. Determinação dos Limites de Detecção e de Quantificação para Análise de Elementos-traço em amostras ambientais por Espectrofotometria de Absorção Atômica. **Dissertação de Mestrado**. Lavras: UFLA, 2016. 109 p.

PIERZYNSKI, G. M.; SIMS, J. T.; VANCE, G. F. **Soils and environmental quality**. Boca Raton: Lewis, 1994. 313 p.

RIBEIRO, A. S.; ARRUDA, M. A. Z.; CADORE, S. Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em filamento de tungstênio: uma revisão crítica. **Química Nova**, São Paulo, v. 25, n. 3, p. 396-405, 2002.

RIBEIRO, F. A. L. et al. Planilha de validação: uma nova ferramenta para estimar figuras de mérito na validação de métodos analíticos univariados. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 1, p. 164-171, 2008.

SANTOS, J. S.; SANTOS, M. L. P.; OLIVEIRA, E. Estudo da mobilização de metais e elementos traços em ambientes aquáticos do semiárido brasileiro aplicando análises de componentes principais. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5, 1107-1111, 2008.

---

SCATAMACHIA, D. S. **Explorando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica e amostragem direta em superfície metálica para a determinação de bário**. 2006. 90 p. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2006.

SPARKS, D. L. **Environmental soil chemistry**. San Diego: Academic, 1995. 267 p.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3051A: Microwave assisted with the digestion of sediments, sludges, soils, and oils. In: SW-846. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods; Office of solid Waste. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 2007. 30 p. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>. Consulté le 20 mars 2017.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY - USEPA. Method 3052: Microwave assisted with the acid digestion of siliceous and organically based matrices. In: SW-846. Test methods for evaluating solid waste, physical/chemical methods; Office of solid Waste. Washington, DC: U. S. Environmental Protection Agency, 1996. p. 1-20. Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3052.pdf> . Consulté le 20 mars 2017.

VANGRONSVELD, J.; COLPAERT, J. V.; TICHELEN, K. K. van. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: physicochemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation. **Environmental Pollution**, Oxford, v. 94, p. 131-140, 1997.

WALSH, A. The application of atomic absorption spectra to chemical analysis. **Spectrochimica Acta, Part B**, Melbourne, v. 7, p. 108-117, 1955.

WELZ, B.; SPELING, M. **Atomic absorption spectrometry**. Weinheim: Wiley-VCH, 1999. 941p.

---

# BOLETIM TÉCNICO

136

## PROCÉDURES DE QUANTIFICATION DES ÉLÉMENTS TRACES PAR SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE DANS DES MATRICES D'INTÉRÊT ENVIRONNEMENTAL

JOÃO GUALBERTO PENHA  
GEILA SANTOS CARVALHO  
LÍVIA BOTELHO  
BRUNO TEIXEIRA RIBEIRO  
ENIO TARSO DE SOUZA COSTA  
LUIZ ROBERTO GUIMARÃES GUILHERME  
JOÃO JOSÉ MARQUES

