

S-II-1V2 – EXTRACTION DES ÉLÉMENTS MÉTALLIQUES EN TRACE (ETM) SOLUBLES DANS L'EAU RÉGALE

1. Objet

Méthode pour l'extraction des éléments en traces présents dans les sols (y compris les sédiments), les matières utilisées sur ou dans les sols et les déchets et qui sont solubles dans l'eau régale.

La solution résultante est appropriée pour la détermination des éléments en traces en utilisant les méthodes spectrométriques.

Remarque : Les résultats obtenus ne représentent pas la totalité des éléments présents dans l'échantillon. Ils ne représentent pas non plus les résultats qui seraient obtenus lors d'une lixiviation.

2. Domaine d'application

Méthode d'extraction, au moyen de l'eau régale, des éléments en traces présents dans les sols (y compris les sédiments), les matières utilisées sur ou dans les sols et les déchets contenant moins de 20 % (m/m) de carbone préparés selon la méthode S.I.1. Pour les matériaux contenant plus de 20 % de carbone, il faut ajouter de l'acide nitrique (voir point 3).

La digestion avec de l'eau régale ne libérera pas nécessairement complètement tous les éléments. L'important est que l'application de la même méthode d'extraction par les différents laboratoires permette d'obtenir des résultats comparables.

La solution résultante convient au dosage des éléments en traces à l'aide de techniques de spectrométrie d'absorption atomique (AAS), par spectrométrie d'émission par un plasma à couplage inductif (ICP-OES) et par spectrométrie de masse par un plasma à couplage inductif (ICP-MS).

La méthode est applicable à la digestion de sols (y compris les sédiments), les matières utilisées sur ou dans les sols et de déchets, par exemple pour les éléments suivants : Al, Sb, As, B, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mg, Mn, Hg, Mo, Ni, P, K, Se, Ag, S, Na, Sr, Sn, Te, Ti, Tl, V, Zn.

3. Interférence

La quantité d'eau régale prévue au mode opératoire (point 9) est suffisante pour oxyder 0.5 g de carbone. Si la quantité est supérieure, faire le mélange principal, puis rajouter 1 ml d'acide nitrique par 0.1 g de carbone au-dessus de 0.5 g. Ne pas ajouter plus de 10 ml en une fois, laisser la réaction se dérouler avant de continuer.

Etant donné la volatilité de certains composés, il est important d'éviter que l'échantillon ne soit chauffé avant la digestion et que les produits de réaction volatils qui pourraient se former pendant la digestion ne puissent s'échapper.



Le récipient dans lequel la minéralisation est effectuée peut être source d'erreurs. Néanmoins, les essais à blanc réalisés (point 9.1) permettent de vérifier les contaminations éventuelles dues au matériel.

L'utilisation du mode opératoire de digestion décrit peut laisser des fractions d'échantillons non dissoutes. Ceci présente un risque de mauvaise répétabilité et de sous-estimation du résultat.

Un soin tout particulier doit être apporté pour s'assurer que toute la prise d'essai est mise en contact avec le mélange acide dans le récipient de réaction.

4. Principe

Deux méthodes sont possibles :

➤ **Méthode d'extraction sous reflux**

L'échantillon est soumis à l'action d'eau régale (mélange d'HCl et HNO₃) durant 16 heures à température ambiante, puis à ébullition avec reflux pendant 2 heures. L'extrait est alors filtré et ajusté au volume avec de l'acide nitrique.

➤ **Méthode d'extraction avec un four à micro-ondes dans un réacteur fermé**

L'échantillon est soumis à l'action d'eau régale (mélange d'HCl et HNO₃) par micro-ondes suivant une programmation définie. L'extrait est alors filtré et ajusté au volume avec de l'acide nitrique.

Les concentrations de traces de métaux peuvent alors être déterminées à l'aide des méthodes spectrométriques.

5. Conditionnement et conservation de l'échantillon

On se référera aux procédures P-1 « Méthode concernant le flaconnage, le transport et la conservation des échantillons » et S-I-1 « Prétraitements des échantillons pour analyses physico-chimiques ».

6. Appareillages et matériels utilisés

- Verrerie courante de laboratoire; nettoyer toute la verrerie en rinçant soigneusement avec de l'acide nitrique 0.5 M puis en la rinçant à l'eau.
- Papiers filtres : type cellulose sans cendre, taille de pore d'environ 8 µm et d'un diamètre de 150 mm.

Remarque : pour la préparation d'étalons, le traitement et la conservation des échantillons destinés à la détermination du bore, l'utilisation de verre borosilicaté doit être évitée.

Méthode d'extraction sous reflux

- Ballon ou tube à rodage conique : d'une capacité de 250 ml.



- Réfrigérant droit : avec rodages coniques et d'une longueur utile d'au moins 200 mm (intérieur).
- Chambre d'absorption de type anti-retour : utilisé pour le Hg.
- Billes de verre brut (régulateur d'ébullition).
- Appareil de chauffage à thermostat : capable de chauffer la solution jusqu'à ébullition avec reflux.

Méthode d'extraction avec un four à micro-ondes dans un réacteur fermé

- Une unité micro-ondes de puissance programmable à 10 W près, réglée par un système de contrôle de température et/ou de pression.
- Récipients de digestion utilisés dans l'unité micro-ondes : ils doivent être équipés d'une soupape de pression ou tout autre dispositif évitant l'éclatement des récipients en cas de montée soudaine de la pression. La composition de ces récipients doit être inerte aux acides utilisés pour la digestion.

7. Réactifs utilisés

- 7.1. Eau de conductivité < 0.1 mS/m
- 7.2. Acide chlorhydrique de qualité pour analyse (impuretés < 1 ppb) : concentration = 12 M
- 7.3. Acide nitrique de qualité pour analyse (impuretés < 1 ppb) : concentration = 15.8 M
- 7.4. Acide nitrique dilué : solution 0.5 M.

8. Préparation de l'échantillon

La prise d'essai peut être prélevée directement à partir de l'échantillon pour laboratoire si aucune préparation de l'échantillon n'est requise (comme pour les liquides) mais généralement, elle est prélevée à partir de l'échantillon préparé selon la méthode S.I.1.

9. Mode opératoire

9.1. Essais à blanc

Pour détecter des contaminations possibles par les récipients et/ou les réactifs, des essais à blanc doivent être menés régulièrement en parallèle suivant la méthode d'extraction à l'aide d'un sable de quartz en utilisant les mêmes quantités de réactifs.

9.2. Méthode d'extraction sous reflux

- Insérer dans le ballon à rodage conique de 250 ml, entre 1 et 10 g d'échantillon, à 0.001 g près.
- Humecter avec environ 0.5 à 1.0 ml d'eau.
- Ajouter en mélangeant 21 ml d'acide chlorhydrique (7.2), puis 7 ml d'acide nitrique (7.3).



- Ajouter 15 ml d'acide nitrique (7.3) dans la chambre d'absorption.
 - Connecter la chambre d'absorption, le réfrigérant et le ballon et laisser reposer le mélange durant 16 heures à température ambiante.
 - Elever lentement la température du mélange jusqu'à obtenir une ébullition avec reflux et maintenir cette température pendant 2 heures, en s'assurant que la zone de condensation soit inférieure au 1/3 de la hauteur du réfrigérant.
 - Laisser refroidir.
 - Transvaser dans le ballon à rodage conique par l'intermédiaire du réfrigérant, le contenu de la chambre d'absorption et rincer la chambre d'absorption et le réfrigérant à l'aide de 10 ml d'acide nitrique (7.3).
 - Laisser reposer le ballon à rodage conique afin que les résidus insolubles sédimentent.
 - Filtrer le surnageant contenant peu de matières en suspension sur papier filtre et recueillir le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml.
 - Filtrer le reste de la solution contenant les résidus et laver le résidu insoluble sur le papier filtre avec un minimum d'acide nitrique. Joindre ce filtrat au précédent.
 - Compléter au volume avec de l'acide nitrique dilué (7.4).
- Rem : Le mélange peut, si nécessaire, être décanté ou centrifugé pour faciliter la filtration.

9.3. Méthode d'extraction avec un four à micro-ondes dans un réacteur fermé

- Peser environ 0.2 à 0.5 g de l'échantillon préparé, à 0.0001 g près et le transférer dans le réacteur. Si nécessaire, l'échantillon peut être humecté avec une faible quantité d'eau. Ajouter en mélangeant, 6 ml d'acide chlorhydrique (7.2) puis 2 ml d'acide nitrique (7.3) goutte à goutte si nécessaire pour réduire la formation de mousse.
- Afin de garantir des conditions de réaction similaires, il est nécessaire de n'utiliser qu'un seul mélange de réactifs spécifiques ainsi que le même type de matrice et la même quantité de prise d'essai dans une même série placée dans la cavité de l'unité micro-ondes.
- Si une forte réaction se produit, laisser la réaction diminuer avant de fermer le récipient. Transférer les récipients de digestion dans la cavité de l'unité micro-ondes et entamer le mode de digestion conformément aux instructions du fabricant.

Exemple de programme d'extraction pour six échantillons :

Étape	Temps	Puissance (W)
1	2	250
2	2	0
3	5	250
4	5	400
5	5	500

- A la fin du programme, laisser refroidir le plateau tournant à la température ambiante pour réduire la pression dans le récipient. Pour confirmer qu'il n'y a pas de pertes régulières de solution d'extraction au cours de l'extraction, contrôler la masse du réacteur mais aussi l'état de la membrane de sécurité ou le couvercle en se référant à la procédure d'utilisation du micro-ondes. Contrôler que la perte n'excède pas 10 % (m/m) de la masse initiale. Ouvrir lentement sous une hotte.
- Filtrer soigneusement le surnageant contenant relativement peu de matières en suspension sur un papier filtre en recueillant le filtrat dans une fiole jaugée de 100 ml. Laisser passer tout le filtrat initial à travers le papier filtre, puis laver le résidu insoluble sur le papier filtre avec un minimum d'acide nitrique. Joindre ce filtrat au premier et compléter au volume avec de l'acide nitrique dilué (7.4).



Les extraits obtenus sont appropriés pour l'analyse par spectrométrie d'absorption atomique, spectrométrie d'émission dans un plasma à couplage inductif (ICP-OES) et spectrométrie de masse dans un plasma à couplage inductif (ICP-MS).

Remarque par rapport à la masse de la prise d'essai :

La masse de la prise d'essai à analyser pour une seule digestion doit être choisie de façon à être représentative de l'échantillon et conforme aux spécifications du fabricant de l'unité de digestion.

Si la prise d'essai représentative dépasse les spécifications du fabricant, il convient de la diviser en plus petites quantités qui seront digérées séparément. Les solutions de digestion seront rassemblées avant l'analyse.

Pour des raisons de représentativité, une masse supérieure à 200 mg est préférable et pour des raisons de sécurité, la quantité de carbone organique ne doit pas dépasser 100 mg dans le cas des récipients de digestion fermés.

10. Sécurité

- Port obligatoire de gants, lunettes de sécurité et tablier de laboratoire lors de la manipulation d'acides et ce sous hotte.
- L'utilisation de réactifs fortement oxydants peut entraîner la formation de dérivés organiques explosifs, surtout pour les échantillons dont le contenu en substances organiques est très élevé. Ne pas ouvrir les récipients pressurisés avant qu'ils ne soient refroidis.
- Chaque composé chimique utilisé doit être traité comme présentant un danger potentiel pour la santé, il est donc recommandé de réduire au minimum les temps d'exposition à ces composés.

11. Rapport d'essai

Le rapport doit contenir au minimum :

- une référence à la présente méthode de la Région wallonne;
- l'identification complète de l'échantillon;
- les précisions relatives au traitement préalable auquel l'échantillon a éventuellement été soumis;
- les informations utiles sur le mode opératoire de digestion et le ou les échantillons
- les détails opératoires non prévus dans la présente méthode, ainsi que tout facteur ayant pu affecter les résultats.

12. Référence

ISO 11466:1995 – Qualité du sol – Extraction des éléments en traces solubles dans l'eau régale.

NBN EN 13657 : 2002 – Caractéristiques des déchets – Digestion en vue de la détermination ultérieure de la part des éléments solubles dans l'eau régale contenus dans les déchets.

