

Identification et dosage de l'arsenic dans l'eau de la mer Noire - côte roumaine - par la méthode d'activation

par

VALENTINA VOLJIN*, PETRE BULUMAC** et VALERIU ILIESCU***

**Faculté de physique, Université, Bucarest (Roumanie)*

***Institut agronomique « N. Balcescu », Bucarest (Roumanie)*

****Institut de physique atomique (I.F.A.) Bucarest (Roumanie)*

Introduction

La quantité de microéléments contenus dans l'eau de mer varie considérablement en fonction du lieu de collection des échantillons [1]. L'analyse des microéléments contenus dans les eaux de la mer Noire — côte roumaine — n'avait pas été effectuée jusqu'à présent. Dans ce but, nous avons utilisé la méthode d'analyse par activation, qui s'avère être la méthode la plus sensible, connue actuellement [2, 3, 9].

Les déterminations qualitatives par la méthode γ spectrométrique et par chromatographie sur papier nous ont permis d'établir la présence incontestable d'arsenic dans les échantillons irradiés. Nous avons procédé à la séparation chimique et au dosage quantitatif de l'arsenic.

Collection des échantillons et méthode d'analyse utilisée

Les échantillons d'eau de mer ont été collectés le 15 avril et le 28 avril 1968 à Mangalia, à la surface de la mer, à une distance de 6 m du rivage, puis ils ont été soumis au séchage et à l'évaporation à $+ 110^{\circ}\text{C}$.

L'irradiation des échantillons a été effectuée pendant des durées différentes (entre une heure et dix heures), en utilisant un flux de neutrons de 1.10^{13} n.cm⁻² sec⁻¹ provenant du réacteur de l'I.F.A.

Étant donné que les échantillons étudiés contiennent des macroquantités de Na qui lors de l'irradiation forme ²⁴Na, ce dernier empiétant sur l'interprétation des γ spectrogrammes, on a recherché les possibilités de séparation de celui-ci de la majorité des microéléments possibles.

L'analyse des chromatogrammes permet d'observer sur tout le parcours entre la ligne de start et le front du développant que ²⁴Na apparaît en quantité considérable s'étalant sur une distance de quelques cm sur le chromatogramme et empêchant toute conclusion quant à la présence d'éléments aux valeurs Rf proches de celles du sodium. Cependant, pour les valeurs Rf nettement différentes de celles du sodium apparaissent des spots radioactifs distincts. Du fait que, sur le spectre γ global d'un échantillon irradié pendant une heure, nous avons identifié des pics énergétiques appartenant à ⁷⁶As, dans tous les cas l'échantillon d'eau de mer a été échantillonné sur un spot de As non radioactif comme porteur.

Pour chaque chromatogramme, avant la mesure de l'activité, on a procédé à la révélation du spot de As avec des réactifs provoquant une coloration avec l'arsenic (KI dans HCl 2 N).

Pour les chromatogrammes on a utilisé différents développants et on a confronté les valeurs Rf obtenues avec ceux-ci dans le cas de l'As pur. Développants utilisés : alcool benzylique - alcool éthylique - HCl 8N (2 : 2 : 1) [7], alcool n-amylque - HCl 6N(1 : 1) phase organique [6], alcool benzylique - HCl 12N (4 : 1) [6], alcool iso-butylque - HCl 4N (1 : 1 : 1) [5].

Lors de la mesure de l'activité du chromatogramme on a observé des spots actifs précisément sur la tache colorée, grâce à As, de sorte qu'il nous a été possible de nous prononcer sur l'identité du spot actif marqué sur les graphiques.

Les autres spots actifs, qui apparaissent dans presque tous les chromatogrammes, sont dûs aux éléments qui s'activent en même temps que les cations de l'échantillon. Parmi ces éléments on pourrait mentionner P et Br.

Nous avons tiré cette conclusion du fait qu'à l'occasion du relevé des spectres γ appartenant aux spots découpés du chromatogramme, ceux-ci ont donné un spectre continu caractéristique pour les éléments β actifs, comme par ex. P.

L'analyse des γ spectrogrammes des échantillons irradiés a permis de constater la présence du ^{82}Br , dont tous les pics γ essentiels sont présents.

Après l'identification chromatographique de As, comme il a été indiqué plus haut, nous avons relevé le spectre γ de l'échantillon découpé du chromatogramme, d'où nous avons déduit la présence certaine de As dans l'échantillon. Cette conclusion a été confirmée par le fait que, outre le pic de ^{76}As , $E_\gamma = 559 \text{ keV}$, non résolu par rapport au pic de ^{82}Br , $E_\gamma = 554 \text{ keV}$, apparaît également le pic $E_\gamma = 1216 \text{ keV}$ de ^{76}As qui est résolu.

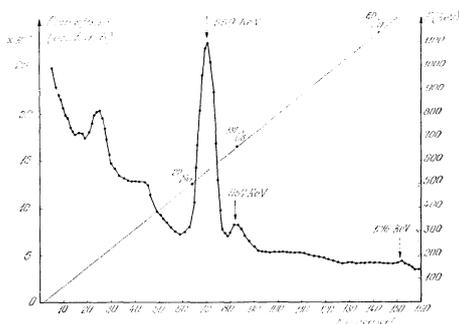


FIG. 1. γ -spectrogramme de l'échantillon contenant l'arsenic, séparé par voie chimique.

Dosage quantitatif de l'arsenic

Pour la détermination quantitative de l'As dans les échantillons, nous avons eu recours à la méthode de Gutzeit [4]. Le principe de cette méthode est le suivant : As se trouvant dans un échantillon quelconque peut être transformé en As H_3 qui est capté sur un papier imprégné avec Hg Br_2 . Du fait que As contenu dans l'échantillon est inférieur à la limite de la sensibilité de la méthode, nous avons procédé à la distillation de $^{76}\text{As H}_3$ de l'échantillon irradié, tout en ajoutant une certaine quantité de As inactif entraîneur. On a effectué d'abord une détermination qualitative en relevant le spectre γ du papier imprégné avec Hg Br_2 qui retient ^{76}As , distillé sous forme $^{76}\text{As H}_3$, et on a constaté la présence de As dans les échantillons.

La détermination de la concentration de As dans chacun des deux échantillons d'eau de mer analysés a été effectuée par comparaison de deux spectres γ :

1. le spectre de ^{76}As distillé par la méthode de Gutzeit à partir d'un échantillon irradié, auquel on a ajouté au préalable une quantité déterminée de As inactif entraîneur (fig. 1);

2. le spectre ^{76}As distillé à partir d'une quantité exacte de As_2O_3 (étalon).

Pour l'analyse des échantillons on a préparé chaque fois un nouvel étalon.

Conclusions

Les résultats obtenus sont les suivants : dans l'échantillon, collecté le 15 avril 1968, on a trouvé $1,9 \cdot 10^{-5}$ g As par g d'échantillon séché et dans le second échantillon, collecté le 28 avril 1968, $1,5 \cdot 10^{-5}$ g As par g d'échantillon séché.

Les analyses effectuées ont permis d'établir :

- a. la présence de As dans les échantillons d'eau de la mer Noire - côte roumaine - est certaine;
- b. la quantité de As dans les échantillons analysés est de l'ordre de $(1,5-1,9) \cdot 10^{-5}$ g As par g de l'échantillon séché à $+ 110^{\circ}\text{C}$, ce qui est inhabituellement élevé.

Références bibliographiques

- [1] FUKAI (R.) & MEINKE (W.V.), 1959. — Trace analysis of marine organisms : a comparison of activation analysis and conventional methods. *Limnol. & Oceanogr.*, **4**, 4, pp. 398-408.
- [2] GORGY (N.), BAKESTRAW (N.W.) & FOX (D.L.), 1948. — Arsenic in the sea. *J. Mar. Res.*, **7**, 1, pp. 22-32.
- [3] ISHIBASHI (M.), 1933. — Studies on minute elements in sea-water. *Rec. oceanogr. Wks Jap.*, **1**, 1, pp. 88-92.
- [4] MORRIS (B.J.), 1949. — *The analytical chemistry of industrial poisons hazards and solvents*, 237 p. New York, London, Interscience Publishers Inc.
- [5] NĂȘCUȚIU (T.), 1961. — Cromatografia pe hîrtie a substanțelor anorganice. Valorile Rf ale ionilor anorganici în izobutanol HCl 1-12N (1.1). *Stud. Cercet. chim.*, **9**, pp. 719-727.
- [6] NĂȘCUȚIU (T.) & ILIESCU (V.), 1967. — The chromatography of inorganic substances. VI. The Rf-values of several inorganic ions in pentyl alcohols. - HCl Solvents. *Revue Roum. chim.*, **12**, 7, pp. 853-859.
- [7] POPA (G.) & NĂȘCUȚIU (T.), 1968. — Paper chromatography of inorganic substances. VII. The efficiency of benzyl alcohol solvents. *Revue Roum. chim.*, **13**, 3, pp. 315-324.
- [8] POPA (G.), NĂȘCUȚIU (T.) & ILIESCU (V.), 1968. — Paper chromatography of inorganic substances. VIII. Hydrofluoric acid - hydrofluoric acid solvents. *Revue Roum. chim.*, **13**, 4, pp. 447-454.
- [9] SMALES (A.A.) & PATE (B.D.), 1952. — The determination of sub microgram quantities of arsenic by radioactivation. II. The determination of arsenic in sea water. *Analyst., Camb.*, **77**, pp. 188-195.

