

# Introduction de produits organiques en spectrométrie ICP-AES par simple mise en émulsion

## Application au dosage de Ni et V dans les bitumes

Michèle DRUON

Valérie MONDON

Philippe TOUZÉ

Section Analyse et expertise des matériaux  
Service Physico-chimie des matériaux  
Laboratoire central des Ponts et Chaussées - Paris

### RÉSUMÉ

Le dosage des organo-métalliques dans les bitumes pose régulièrement des problèmes tant en absorption atomique qu'en émission par plasma. La phase de préparation peut s'effectuer par une minéralisation longue et fastidieuse. Elle présente également des risques de projections de matières et de pollutions extérieures.

Une solubilisation directe des bitumes dans un solvant approprié, de type aromatique, peut faciliter cette étape de préparation. Mais l'introduction de telles matrices perturbe les sources (flamme ou plasma) et provoque un fond continu intense avec émission de nombreuses raies de carbone. Il est alors indispensable de disposer d'un montage particulier exempt d'eau, avec des tubulures en Viton résistantes aux solvants (très coûteuses), ainsi qu'un nébuliseur spécifique au milieu organique. L'appareil se trouve alors immobilisé pour tout autre type d'essais. Enfin, l'étalonnage reste toujours un point délicat à réaliser.

Nous avons donc développé une méthode de mise en émulsion des bitumes dans l'eau (H/E) et optimisé les réglages de notre appareil avec le montage habituel du milieu aqueux sans y porter de modifications. Nous avons choisi un nébuliseur concentrique Meinhard® de type TR 50 C 3 spécifique aux solutions chargées et mieux adapté qu'un nébuliseur à flux croisé. L'étalonnage est facilement réalisé à partir de solutions étalons aqueuses émulsionnées dans les mêmes conditions opératoires que le bitume. L'application est faite sur le dosage de Ni & V des bitumes de la bibliothèque du SHRP. Les résultats font apparaître une précision proche de 5% selon l'élément dosé avec une limite de détection de 10 µg/l.

**MOTS CLÉS :** Analyse chimique - Émulsion - Bitume - Essai - Laboratoire - Nickel - Vanadium - Solvant - Eau - Tensioactif - Étalonnage - Appareil de mesure - Spectre.

### Introduction

Le bitume est un matériau sur lequel le réseau des laboratoires des Ponts et Chaussées poursuit des recherches aussi bien fondamentales que pour des applications routières [1], [2]. En France, les bitumes sont caractérisés par un ensemble d'essais technologiques [3] et physico-chimiques [4].

La détermination du nickel et du vanadium, localisés dans les asphaltènes, constitue un critère d'identification de l'origine du brut dont ils sont issus (fig. 1).

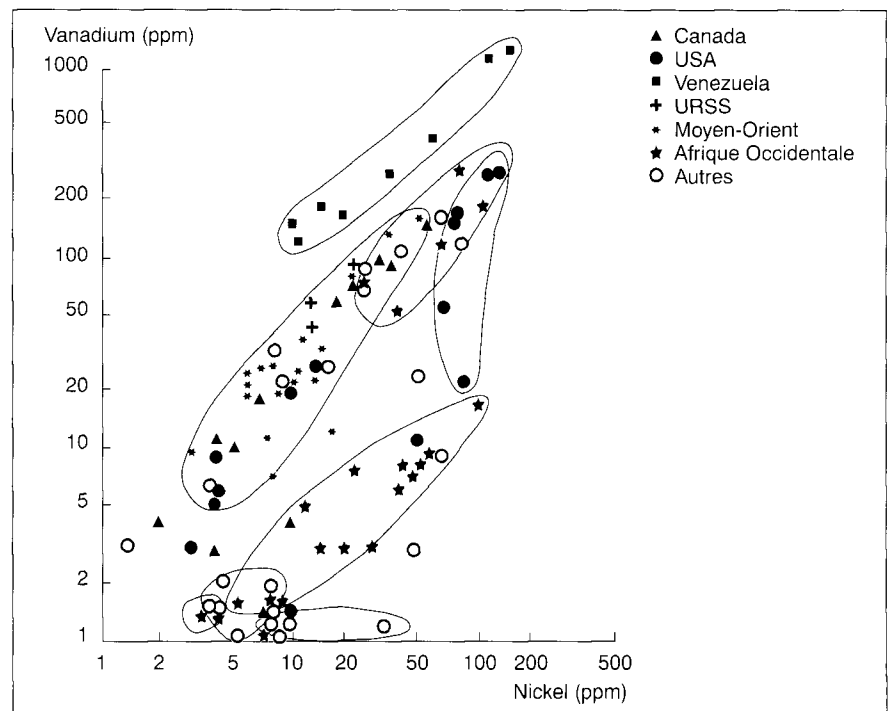


Fig. 1 - Localisation des bruts en fonction de la teneur en nickel et en vanadium dans le bitume [6].

Actuellement, les laboratoires d'analyses utilisent pour la détermination de ces deux éléments des méthodes impliquant l'intervention de produits, d'opérations et d'équipement à caractère dangereux [5]. Les travaux présentés permettent de contourner ce handicap par une simple mise en émulsion du bitume suivi d'un dosage par spectrométrie d'émission ICP-AES.

## L'émulsion des bitumes

L'analyse élémentaire des bitumes est réalisée soit directement en milieu organique soit en milieu aqueux après minéralisation. Ces deux techniques comportent de nombreuses contraintes analytiques. C'est pourquoi, cette étude a porté principalement sur la mise au point d'un protocole de mise en émulsion de bitume (huile dans l'eau) suivi d'une analyse en milieu aqueux par spectromètre d'émission atomique.

Les émulsions sont constituées de deux liquides insolubles l'un dans l'autre. Dans certaines conditions particulières, un des deux liquides est dispersé dans l'autre par fractionnement en de fines gouttelettes qui vont ainsi rester en suspension dans le liquide dispersant [7]. La stabilité d'une émulsion est directement liée à son procédé de fabrication, exigeant au minimum les éléments suivants :

- deux phases rendues suffisamment fluides,
- une énergie de dispersion,
- un agent tensioactif.

L'efficacité de l'émulsification dépend principalement du mode dispersion, de son intensité et de la manière suivant laquelle on introduit le tensioactif.

Le comportement physico-chimique d'une émulsion est directement guidé par la phase dispersante. Ainsi une émulsion directe H/E est miscible à l'eau et se dilue à volonté dans ce milieu. Cette propriété permet alors d'ajuster la fluidification des bitumes selon nos exigences analytiques, ce qui est très intéressant pour le dosage par spectrométrie ICP-AES. Enfin, ce type de préparation n'a plus l'agressivité d'un solvant aromatique vis-à-vis des tubulures du montage.

## Choix du tensioactif

D'après les travaux de M. de La Guardia [8], nous avons retenu comme tensioactif le Triton X<sup>®</sup> 100. En effet, il est parfaitement adapté à l'émulsification du bitume et génère une émulsion stable. Liquide à température ambiante, le mélange se fait aisément avec la phase organique.

Le Triton X<sup>®</sup> 100 est un octyl phenoxy polyéthoxy éthanol et se place parmi les tensioactifs non ioniques.

Ce composé est de type hydrosoluble non ionogène. Son HLB (Balance hydrophylque lipophile) est d'environ 13,5.

## Partie expérimentale

### Mode opératoire de l'émulsification

Dans un bécher de 100 ml, peser **1,5 g de bitume** puis diluer dans **5 ml de xylène**, afin de fluidifier la phase organique. La mise en solution dans le xylène se trouve accélérée par quelques minutes d'ultrasons.

Après dissolution complète, verser à l'aide d'une burette **2 ml de Triton X<sup>®</sup> 100**, goutte à goutte et sous agitation magnétique permanente. Puis, à l'aide d'une ampoule à décanter, ajouter de la même manière, goutte à goutte et sous agitation magnétique, environ 25 ml d'eau distillée. Pendant cette dernière opération, le bitume passe par une phase gel avant de se refluidifier.

Transvaser l'émulsion dans une fiole de 100 ml, rincer plusieurs fois le bécher avec de l'eau distillée et **ajuster à 100 ml**.

L'émulsion est correctement réalisée, lorsqu'il n'y a aucune adhérence de bitume sur les parois du bécher. Dans le cas contraire, il est indispensable de recommencer la préparation.

Pour la réalisation de l'étalonnage, prélever des aliquotes à partir des deux solutions étalons de nickel et de vanadium à 1 g/L. Les deux éléments sont réunis dans la même fiole jaugée.

De la même manière que pour le bitume, dans un bécher de 100 ml on verse 5 ml de xylène, puis 2 ml de Triton X<sup>®</sup> 100 (sous agitation magnétique permanente) et environ 25 ml d'eau distillée. Verser cette dernière émulsion, sous ultrasons, dans la fiole jaugée contenant les étalons de nickel et vanadium ; un blanc est préparé dans les mêmes conditions opératoires.

La mousse pouvant se former est éliminée avec quelques gouttes d'alcool.

Les échantillons de bitume ainsi que les étalons sont alors prêts pour le dosage par ICP-AES.

### Réglages du spectromètre d'émission atomique JY 24

Préalablement aux analyses sur les bitumes et afin d'optimiser au mieux le spectromètre ICP-AES [9] pour l'introduction de ce type d'échantillons, nous avons accordé beaucoup de soins aux réglages de la source, du nébuliseur et des paramètres liés à l'analyse.

### La puissance du générateur

Elle influe sur la température du plasma qui doit être suffisamment énergétique et robuste pour éviter son extinction. Nous avons choisi la puissance préconisée, de 1200 watts, pour le dosage des échantillons organiques.

### Le gaz plasmagène

Il doit être suffisamment élevé pour éjecter le plasma hors de la torche. Son débit a été augmenté jusqu'à 18 l/mn, sachant qu'il n'influencait que modérément les mesures.

### Le gaz auxiliaire

Il permet d'éviter les dépôts de carbone sur les parois de l'injecteur et d'ajuster la hauteur d'observation. Son débit est fixé à 0,6 l/mn.

### Le gaz de gainage

Il influe sur la hauteur d'observation, en refroidissant le canal central. Le débit est fixé à 0,4 l/mn.

### Le nébuliseur

Initialement, nous avons mené notre étude avec un nébuliseur à flux croisés, mais après de fréquents bouchages, nous avons préféré un nébuliseur concentrique de type Meinhard<sup>®</sup> TR 50 C 3. Ce nébuliseur accepte très bien les solutions chargées, tout en gardant une bonne sensibilité. Son bon fonctionnement nécessite alors un réglage précis des trois paramètres suivants :

- le débit d'aérosol,
- la pompe péristaltique,
- le temps d'intégration.

#### □ Influence du débit d'aérosol

Nous avons suivi le protocole de réglage proposé par la société Jobin Yvon [10]. Avec une émulsion contenant 5 mg/l de magnésium, nous avons mesuré le rapport signal/fond d'une raie I (285,213 nm), puis le rapport d'une raie II (280,270 nm) sur la raie I.

Le rapport Mg II / Mg I correspond au transfert d'énergie, significatif de l'estimation de l'efficacité d'atomisation et d'ionisation du plasma.

En observant le rapport signal/fond de la raie I (fig. 2), nous constatons que l'accroissement du débit d'aérosol entraîne une amélioration du signal due à deux phénomènes simultanés. En effet, la quantité croissante d'éléments dans le plasma engendre une augmentation du signal tandis que la réduction du temps de séjour provoque la chute du fond spectral. Après un optimum, le plasma sature et le signal s'effondre.

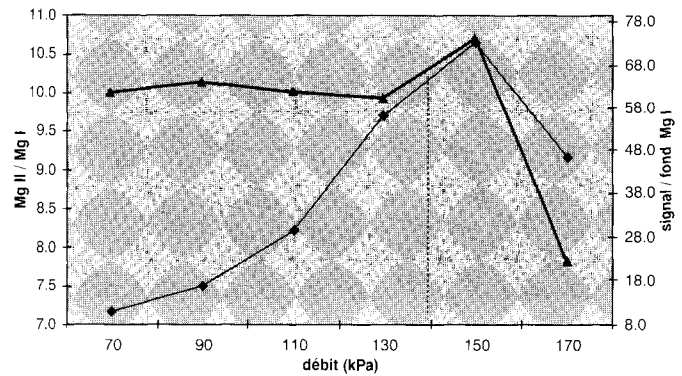


Fig. 2 - Optimisation du débit d'aérosol.

Le meilleur compromis se situe autour de 140 kPa. Au-delà, les risques de chute du signal et du transfert d'énergie deviennent trop grands.

#### □ L'influence de la pompe péristaltique

Elle est mesurée par rapport à l'intensité de Mg I.

À un débit d'aérosol donné, nous remarquons que l'augmentation du débit de la pompe influe directement sur l'intensité du signal jusqu'à l'obtention d'un palier (fig. 3). À ce niveau, le plasma sature en éléments et l'appareil ne peut enregistrer davantage de signal.

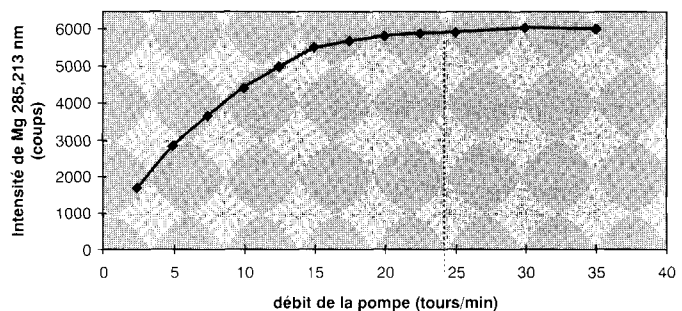


Fig. 3 - Optimisation du débit de la pompe péristaltique.

Dans ce cas, le réglage optimum se situe au début du palier, c'est-à-dire autour de 25 tours/mn (1,2 ml/mn).

#### □ Influence du temps d'intégration

Le temps d'intégration joue un rôle sur la répétabilité du signal (RSD). Nous avons fait varier le temps d'intégration sur les deux raies de Mg, en observant les répercussions sur les RSD (fig.4).

Nous avons choisi un temps d'intégration de 0,6 seconde. Au-delà, le temps de mesure devient rédhibitoire et le signal devient plus sensible aux problèmes de dérives.

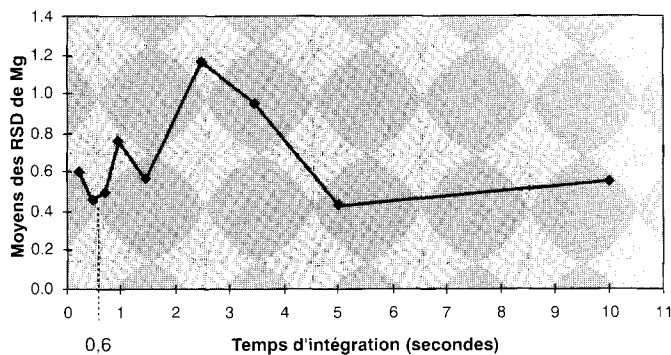


Fig. 4 - Optimisation du temps d'intégration.

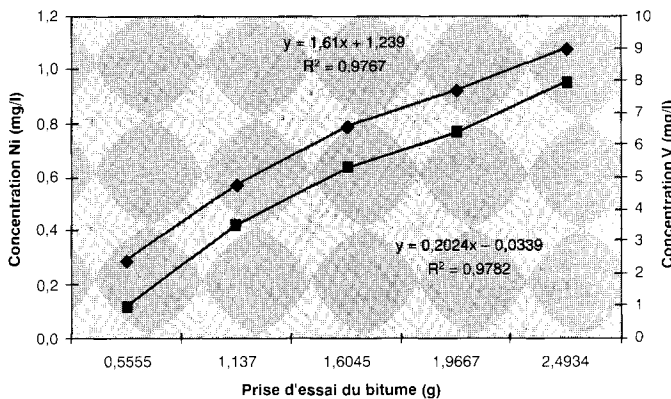


Fig. 5 - Variation de la concentration en fonction de la prise d'essai du bitume.

#### □ Sensibilité et limites de détection

La sensibilité de l'émulsion a été étudiée par comparaison (tableau I) entre une solution aqueuse de 20 mg/l en Ni et V et une solution émulsionnée suivant notre protocole, de même concentration.

TABLEAU I  
Comparaison des sensibilités

	Intensités (coups) Ni	Intensités (coups) V
Milieu aqueux	5 359,1	404,6
Milieu émulsion	9 952,4	854,1

On remarque que la sensibilité du signal est meilleure dans l'émulsion que dans la solution aqueuse. Il est probable que l'ajout de tensioactif, qui abaisse la tension superficielle, facilite l'écoulement du liquide et améliore le rendement de la nébulisation.

Les limites de détection, de Ni et V, ont été calculées par rapport à une droite d'étalonnage effectuée à partir de solutions étalons émulsion-

nées suivant le paragraphe Mode opératoire de l'émulsification. Les limites de détection de ces deux éléments sont consignées dans le tableau II.

TABLEAU II  
Réglage du spectromètre ICP-AES

Puissance	1 200 watts
Débit gaz plasmagène	18 l/min
Débit gaz de gainage	0,4 l/min
Débit gaz auxiliaire	0,6 l/min
Pression du nébuliseur	140 kPa
Débit d'échantillon	1,2 ml/min
Pompe péristaltique	25 tours/min
Temps d'intégration	0,6 s
Limite de détection en Ni	4,4 µg/l
Limite de détection en V	12 µg/l

Cette étude préliminaire nous a donc permis de sélectionner le meilleur compromis entre les différents réglages de notre appareil JY 24, dans le cas très particulier des émulsions de bitumes. L'ensemble des paramètres est repris dans le tableau II.

### Validation de la méthode

L'étude a porté sur la validation de cette méthode d'analyse. Tout d'abord, nous avons voulu suivre l'influence de la prise d'essai d'un bitume sur le dosage du nickel et du vanadium. Parallèlement, nous avons étudié la stabilité des émulsions sur plusieurs jours, aussi bien en intensité de signal qu'en taille de particules. Mais l'objectif principal de nos travaux est de tester notre méthode expérimentale non seulement par la méthode des ajouts dosés mais aussi par comparaison de nos résultats avec ceux de quelques bitumes de référence.

#### Prise d'essai du bitume pour l'émulsion

L'allure générale des deux courbes (fig. 5) montre clairement que notre méthode d'analyse des bitumes par émulsion est **cohérente** car les concentrations en nickel et vanadium varient linéairement avec la quantité de matériau prélevé (entre 0,5 g et 1,7 g). Au-delà de 1,7 g, cette relation n'est plus linéaire car l'ajout de bitume modifie sensiblement la viscosité des émulsions. Nous avons alors choisi un prélèvement de 1,5 g correspondant globalement au meilleur compromis entre l'intensité des signaux recueillis par ICP-AES et la quantité de matériau à analyser.

## Stabilité de l'émulsion

Nous constatons que les concentrations en Ni (fig. 6) et en V (fig. 7) évoluent très peu sur quatre jours.

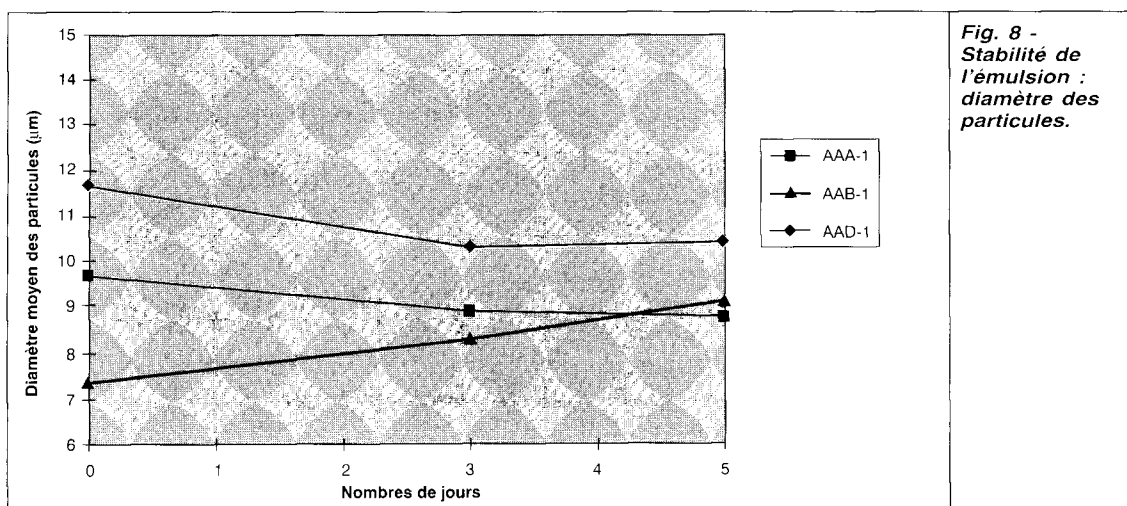
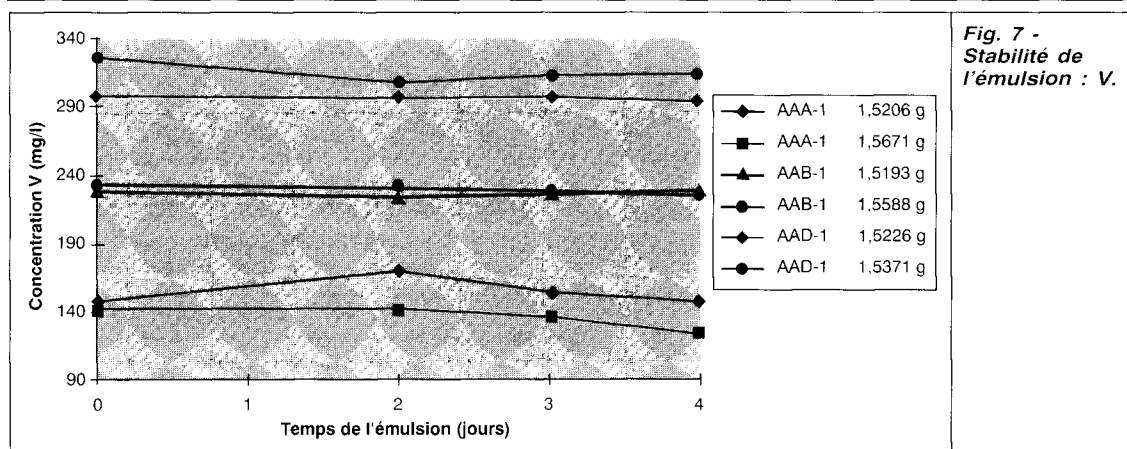
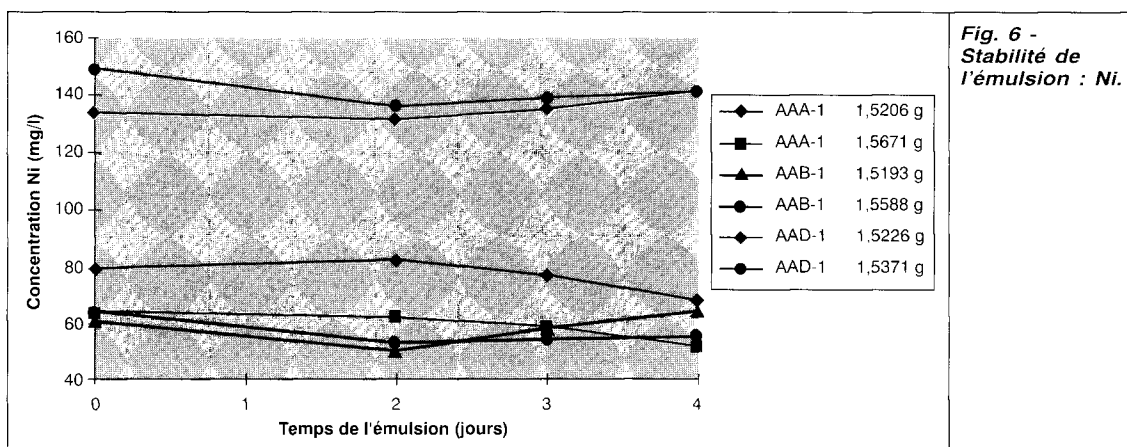
Les ordres de grandeur sont parfaitement conservés dans le temps et les fluctuations observées peuvent dépendre des incertitudes liées à la mesure. Cette **stabilité des résultats** est donc un paramètre très important car notre méthode d'analyse autorise un laps de temps suffisant entre la préparation de l'émulsion et le dosage par ICP-AES.

## Taille des particules de l'émulsion

Parallèlement, nous avons suivi la stabilité de ces trois émulsions en observant l'évolution de la taille des particules (fig. 8) avec un compteur COULTER multisizer.

L'allure des trois courbes confirment les observations précédentes et donc la bonne **stabilité des émulsions** dans le temps. La taille des particules reste en moyenne autour de 10  $\mu\text{m}$ .

Par contre, il est conseillé de ne pas analyser ces émulsions au delà de 5 jours, car elles finissent par rompre et perturber le nébuliseur.



### Méthode des ajouts dosés sur un bitume inconnu

Cette méthode permet de déterminer les concentrations élémentaires d'un échantillon inconnu sans étalonnage préalable et sans influence de sa matrice. Les intensités mesurées varient alors linéairement avec les ajouts apportés en Ni (fig. 9) et V (fig. 10) dans le bitume. L'ordonnée à l'origine permet ensuite de déterminer la concentration initiale en élément.

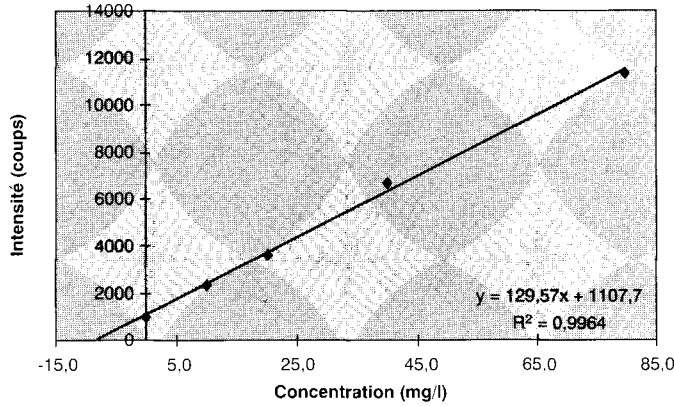


Fig. 9 - Méthodes des ajouts dosés : Ni.

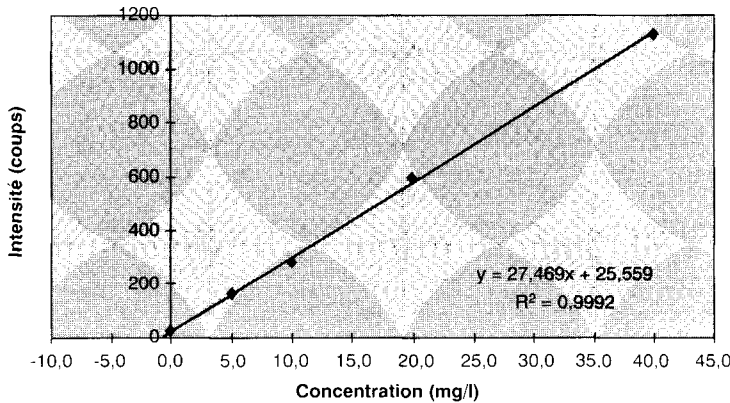


Fig. 10 - Méthode des ajouts dosés : V.

Dans un second temps, nous avons exprimé ces valeurs rapportées à la prise d'essai du bitume (tableau III) afin de les comparer aux analyses effectuées avec un étalonnage.

Nous constatons alors que les résultats sont du même ordre de grandeur, aussi bien en nickel qu'en vanadium, ce qui répond à nos exigences initiales. Cette justesse confirme non seulement la bonne fiabilité de la méthode d'analyse des bitumes par émulsion mais surtout son intérêt par rapport aux autres méthodes de préparation des échantillons qui sont plus contraignantes.

TABLEAU III  
Dosage de Ni et V dans un bitume

Bitume	Ni	V
Valeur à l'ordonnée (mg/l)	0,93	8,55
Teneur rapportée à la PE (mg/Kg)	43,2	396,8
Méthode avec étalonnage (mg/Kg)	39,3	408,7

### Analyse de quatre bitumes connus

La phase finale de l'étude a porté sur l'analyse de quatre bitumes américains (AAA-1, AAB-1, AAD-1 et AAK-1) dont les teneurs en nickel et en vanadium ont été plusieurs fois déterminées. En effet, nous disposons des résultats du programme SHRP [11] et de ceux des travaux de BISHARA [12]. À partir de ces informations, nous avons alors testé notre méthode par comparaison entre nos valeurs et celles publiées précédemment (tableau IV et V).

TABLEAU IV  
Analyse de Ni dans les bitumes

Bitumes	Ni ( $\lambda = 231,605 \text{ nm}$ ), ppm		
	Moyenne des valeurs LCPC	Valeurs SHRP [10]	Valeurs BISHARA [11]
AAA-1	78,2 ± 2,9	86 ± 2,2	75 ± 1,2
AAB-1	56,8 ± 2,5	57 ± 2,8	47,7 ± 2,15
AAD-1	141,2 ± 6,2	141,3 ± 9,7	123,4 ± 4,7
AAK-1	134,1 ± 3,9	141 ± 7,9	118,9 ± 2,6

TABLEAU V  
Analyse de V dans les bitumes

Bitumes	V ( $\lambda = 290,882 \text{ nm}$ ), ppm		
	Moyenne des valeurs LCPC	Valeurs SHRP [10]	Valeurs BISHARA [11]
AAA-1	160,1 ± 7,1	173,7 ± 2,9	170 ± 1,5
AAB-1	220 ± 13	222 ± 9,9	206,5 ± 7,6
AAD-1	311,4 ± 10,4	307,7 ± 12,3	295,7 ± 5,4
AAK-1	1 511,1 ± 68,6	1 498 ± 58,3	1 373,3 ± 19,4

Sur chacun des échantillons, nous avons réalisé trois émulsions, chaque valeur présentée correspondant à la moyenne de cinq acquisitions.

À la lecture de ces résultats, nous constatons que la dispersion des analyses dépend peu de la teneur en élément. Le coefficient de variation se situe autour de 3,8 % pour Ni et de 4,5 % pour V. Cette observation est d'autant plus intéressante que la gamme de concentration est relativement large, de 50 à 150 mg/l pour Ni et de 170 à 1500 mg/l pour V.

Enfin, nos résultats sont tout à fait homogènes avec les valeurs publiées par le SHRP et BISHARA. Les écarts avec le SHRP sont plutôt faibles et restent en parfait accord avec nos exigences analytiques, étant donné la complexité du matériau et l'exploitation finale faite des résultats. En effet, l'identification de l'origine des bruts des bitumes (fig. 1) se fonde sur les teneurs en Ni et V mais les zones sont suffisamment larges pour que cela ne nécessite pas une précision de mesure trop importante.

En conclusion, le succès de cette dernière étude valide notre méthode comme une solution alternative et innovante pour le dosage de Ni et V dans les bitumes.

## Conclusion

La mise en émulsion des bitumes s'avère un procédé efficace, simple et rapide pour l'introduction de matériaux organiques complexes en spectrométrie ICP-AES.

En effet, cette préparation, élaborée avec 95 % d'eau, présente non seulement des sensibilités meilleures que celles du milieu

aqueux, facteur important pour l'analyse des traces, mais aussi la possibilité de conserver en permanence le montage du milieu aqueux.

Ce type d'émulsion est facilement préparé en quelques minutes, et reste stable au minimum deux jours. Cette stabilité est également confirmée par une très bonne reproductibilité des mesures sur plusieurs jours. L'étalonnage réalisé à partir de solutions aqueuses de titre connus en Ni et V émulsionnées suivant notre protocole, est plus simple que l'utilisation d'organo-métalliques beaucoup moins stables. Enfin, l'utilisation de la spectrométrie ICP-AES nous offre la possibilité d'étendre les analyses vers d'autres éléments (S, Fe, Mg, etc.) susceptibles d'être présents dans certains bitumes.

Ce procédé d'introduction peut être étendu à la spectrométrie d'absorption atomique. En effet, ce protocole d'essais s'avère beaucoup moins dangereux qu'une introduction de solvants organiques dans une flamme protoxyde d'azote-acétylène, habituellement préconisée pour ce type de dosage. De plus, l'émulsion aqueuse ne présente pas la même toxicité que l'utilisation de produits organiques purs.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] FARCAS F. (1998), *Étude d'une méthode de simulation du vieillissement des bitumes sur route*, Étude et recherches des laboratoires des ponts et chaussées, ISSN n° 1160-9761, 223 pages.
- [2] LABORATOIRE CENTRAL DES PONTS ET CHAUSSÉES (1997), *Bitume et enrobés bitumineux*, numéro spécial V, ISSN n° 0458-5860, décembre, 283 pages.
- [3] SHELL BITUMES (1991), *Bitumes : techniques et utilisations*, Édition Société des Pétroles SHELL, Paris.
- [4] Journées AFREM (1991), Édition AFREM Domaine Saint-Paul, Saint-Remy-Lès-Chrevreuse, France.
- [5] Norme NF EN ISO 14-597 (1999), *Dosage du vanadium et du nickel*, avril.
- [6] TISSOT et WELTE (1981), *Revue de l'Institut français du pétrole*, vol. 36, n° 4, juillet-août.
- [7] PERRY J.W., SCHWARTZ A.M. (1955), *Chimie et technologie des agents tensioactifs*, Dunod.
- [8] DE LA GUARDIA M., LEGRAND G., DRUON M., LOUVRIER J., *Dosage du manganèse dans des solutions organiques par ICP*, Analysis 1982, vol. 10, pp. 476-480.
- [9] TOUZÉ Ph., DRUON M., ZITOUN B., MONDON V. (1997), *Dosage des sulfates par spectrométrie d'émission atomique à source plasma (ICP dans les matériaux du génie civil)*, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, 208, mars-avril, pp. 99-105.
- [10] MERMET J.-M. (1993), *Stage à thème : Optimisation des paramètres en ICP*, février.
- [11] STATEGIC HIGWAY RESEARCH PROGRAM (SHRP)-A-368 (1993), *Binder Characterization and evolution*, vol. 2 : Chemistry, Washington.
- [12] BISHARA S.W., *New simple, rapid and precise method for trace analysis of nickel and vanadium in petroleum asphalt*, Transportation Resarch Record 1586-1998.

## ABSTRACT

### **The use of emulsification in order to perform ICP-AES spectrometry on organic compounds - Application to the determination of Ni and V in bitumen**

M. DRUON, V. MONDON, Ph. TOUZÉ

The determination of organometallic compounds in bitumens is a regular cause of problems for both atomic absorption and plasma emission spectrometry. Preparation can involve a long and painstaking mineralization process and entails risks of splashing and pollution.

This preparation phase can be facilitated if the bitumen is dissolved in an appropriate aromatic solvent. However, the resulting matrices disturb the sources (flame or plasma) and generate a powerful continuous background and emission of a large number of carbon lines. It is therefore necessary to have special non-aqueous equipment with very costly Viton solvent-resistant tubing and a specific type of nebulizer for organic media. As a result of this the apparatus cannot be used for any other purpose. Finally, calibration always presents difficulties.

We have therefore developed a method for emulsifying bitumen in water (O/W emulsion) and optimized the settings on the apparatus for the normal aqueous medium without modifying the apparatus itself. We selected a Meinhard® TR 50 C 3 concentric nebulizer which is specially intended for samples high in dissolved solids and more appropriate than a cross-flow nebulizer. Calibration was straightforward using emulsified control solutions under the same test conditions used for the bitumen. The technique has been applied to Ni and V determination for SHRP bitumens. The results were accurate to within about 5% depending on the element with a detection limit of 10 µg/l.

Introduction de produits organiques en spectrométrie ICP-AES par simple mise en émulsion - Application au dosage de Ni et V dans les bitumes