

Analyses élémentaires dans des liquides

Techniques utilisées à l'OSUG

Applications scientifiques

Sarah Bureau, Gaëlle Uzu, Delphine Tisserand, Stéphane Guédron, Catherine Chauvel, Alexandra Gourlan, Nick Arndt, Patrick Ginot, Aurélien Dommergue, Michel Legrand, Lorenzo Spadini, Celine Duwig, Aline Navel, Jean Martins, Denisse Archundia, Julien Nemery et....



ICP-AES

ICP-MS

Chromatographie ionique, Electrophorèse capillaire

Analyseur de carbone / azote

Analyseur de mercure

Composés soufrés

1 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-71 Lanthanoïdes	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astate	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium																

57 La Lanthane	58 Ce Cérium	59 Pr Praseodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhium	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutécium
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Américium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendélévium	102 No Nobélium	103 Lw Lawrencium

Types d'échantillons analysés

Eaux naturelles

Solutions de lixiviation

Solides mis en solution :

- Roches
- Sols/ sédiments
- Plantes/ Bactéries
- Aérosols
- Animaux (mollusques, muscles de poissons..)
- Nanoparticules

Analyseur de mercure

CV-AFS (ISTerre)
Tekran 2600 (LGGE)



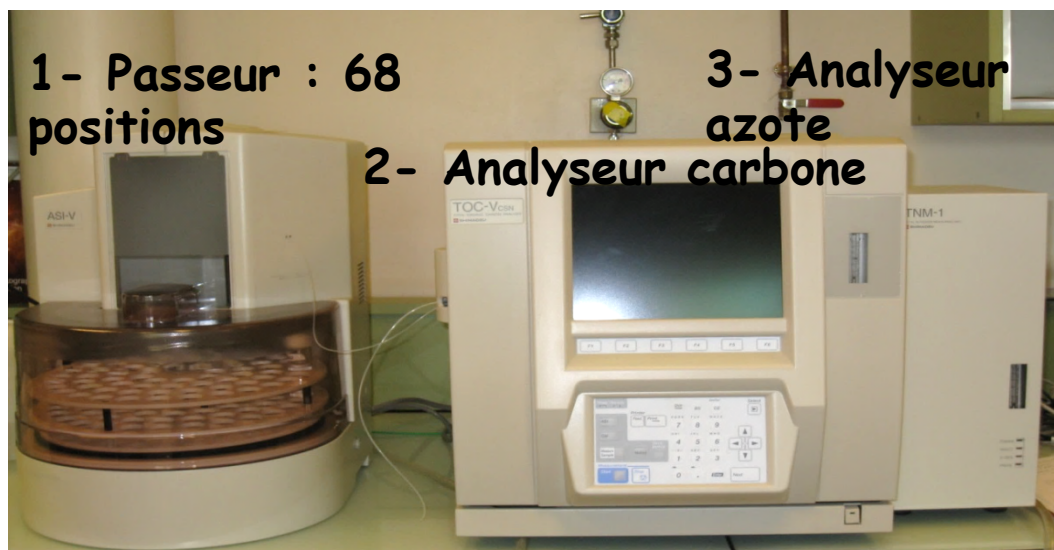
CV-AFS

Tekran

Éléments analysés	THg, MMHg	Hg
Limites de quantification	50 pg L ⁻¹	0,2 ng/L pour 30mL
Volume minimum		30 mL
Temps d'analyse par échantillon	THg 5 min MMHg 15 min	
Coût / prestation pour les autres laboratoires	5 euros pour THg et 20 euros pour MMHg	
Avantages / inconvénients	MMHg méthode limitée si beaucoup de DOC	porteur
Contact	Stéphane Guédron	Aurélien Dommergue/Olivier Magand

Analyseur de Carbone – Azote

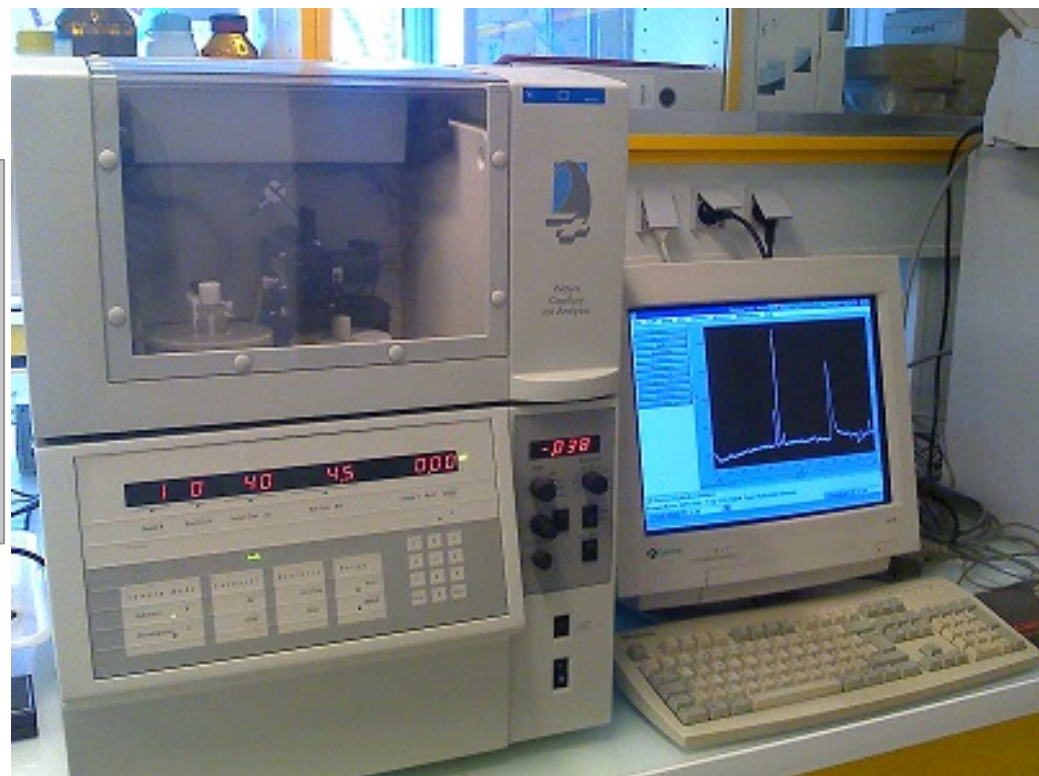
TOC VCSN Shimadzu
(ISTerre)



Eléments analysés	TC, TIC, TN, NPOC
Limites de quantification	C : 0.2 mg L ⁻¹ , N : 0.1mg L ⁻¹
Volume minimum	15 mL
Temps d'analyse par échantillon	5 – 10 min
Coût / prestation pour les autres laboratoires	15 euros par heure
Avantages / inconvénients	Acidification, dilution automatique (seringue 8)
Contact	Delphine Tisserand

Electrophorèse capillaire

Waters Capillary Ion Analyseur
(ISerre)



Éléments analysés	Anions
Limites de quantification	> 500 µg L ⁻¹ (ppb)
Volume minimum	0.5 mL
Temps d'analyse par échantillon	5 à 6 minutes
Coût / prestation pour les autres laboratoires	7 euros l'échantillon, prestations possible
Avantages / inconvénients	Passeur 20 positions, technique robuste
Contact	Martine Lanson

Chomatographie ionique Dionex ICS3000 (LGGE)



Éléments analysés	Cations / Anions
Limites de quantification	< 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb)
Volume minimum	1.5 mL
Temps d'analyse par échantillon	10 à 25 minutes
Coût / prestation pour les autres laboratoires	
Avantages / inconvénients	Injection simultanée Anions & Cations
Contact	Patrick Ginot

Methrom (LTHE)



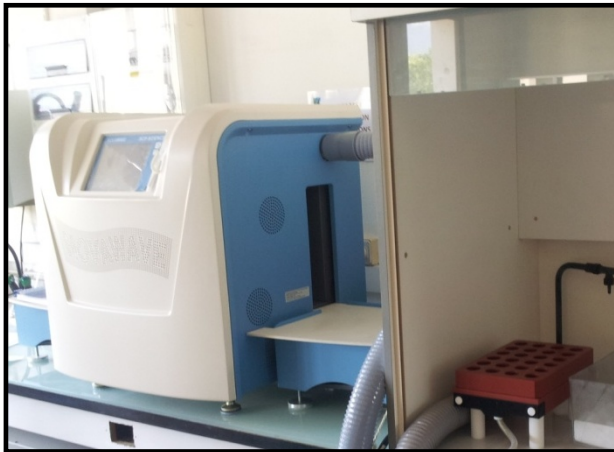
Éléments analysés	Anions
Limites de quantification	1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb)
Volume minimum	? mL
Temps d'analyse par échantillon	30 minutes
Coût / prestation pour les autres laboratoires	3-5 € par échantillon, formation possible
Avantages / inconvénients	Intégration des pics manuellement
Contact	Lorenzo Spadini

Préparation des échantillons pour les analyses ICP

Solubilisation des échantillons par une attaque à haute température à l'aide d'acides/ oxydants
HCl, HNO₃, HF, H₂SO₄, H₃BO₃, H₂O₂, HClO₄

Dispositifs chauffants disponibles à l'OSUG

Micro-onde SCP Novawave (LTHE)



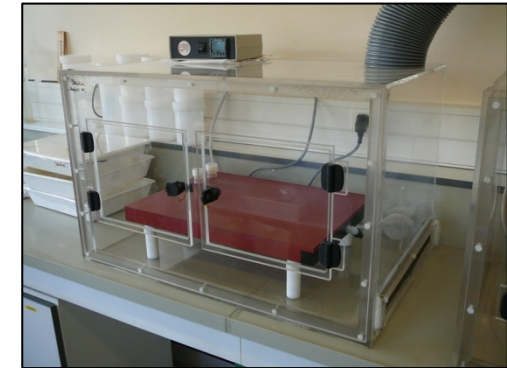
- 24 à 48 échantillons/ jour
- Système fermé sous pression => bon rendement
- Coût 5 / 6 euros par échantillon (prix LTHE/ OSUG)
- Formation possible
- T° moyenne 180°C (max 230°)

Digiprep (Isterre)



- 48 échantillons
- Tubes ou savellex fermés à pression atmosphérique
- T° maximum 100°C

Plaques chauffantes (LTHE, Isterre)



- Bêchers en téflon fermés / ouverts à pression atmosphérique
- T° maximum 150°C

Enceinte de pression (Isterre)



- 12 échantillons
- Container 12 mL en téflon, sous pression
- T° maximum 150°C

ICP-AES

720 ES Agilent (Isterre)



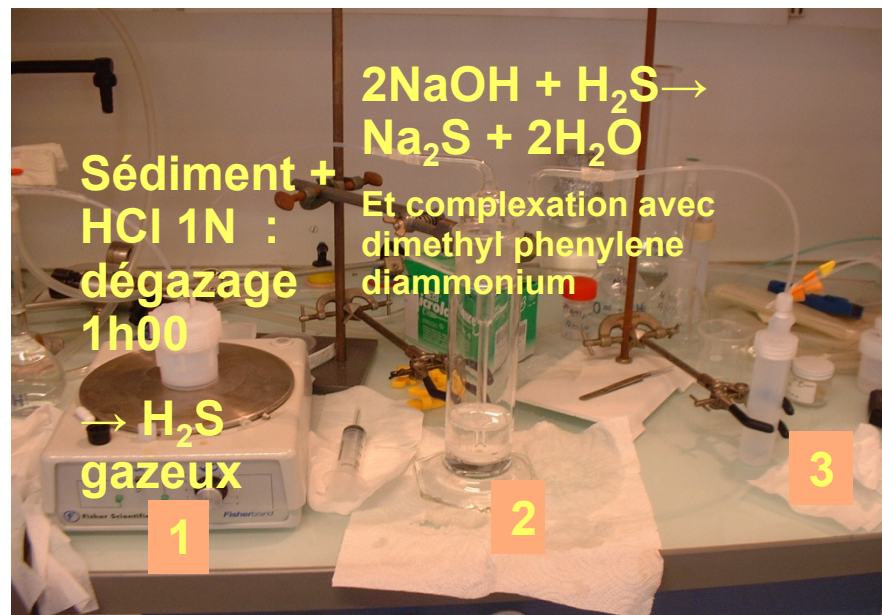
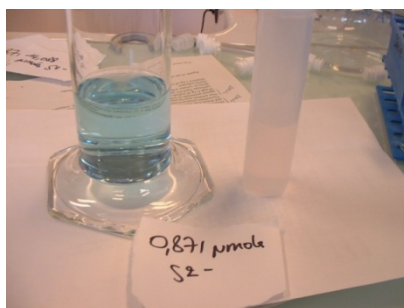
Éléments analysés	Éléments traces et majeurs
Limites de quantification	Entre 1 et 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ (ppb)
Volume minimum	5 mL
Temps d'analyse par échantillon	2-3 minutes
Coût / prestation pour les autres laboratoires	21 € / 15 € l'heure d'analyse (OSUG / Isterre et LTHE)
Avantages / inconvénients	Analyse multi-élémentaire rapide
Contact	Sarah Bureau

ICP-MS 7500 ce Agilent (Isterre)



Eléments analysés	Eléments traces et ultra-traces
Limites de quantification	Entre 1 et 50 ng L ⁻¹ (ppt)
Volume minimum	3 mL
Temps d'analyse par échantillon	10 minutes
Coût / prestation pour les autres laboratoires	pour une roche : 40 / 50 € (chimie + ICP)
Avantages / inconvénients	ICP-MS très sensible aux effets de matrice (importance de la chimie en amont)
Contact	Sylvain Campillo

Spectrophotomètre (Isterre)

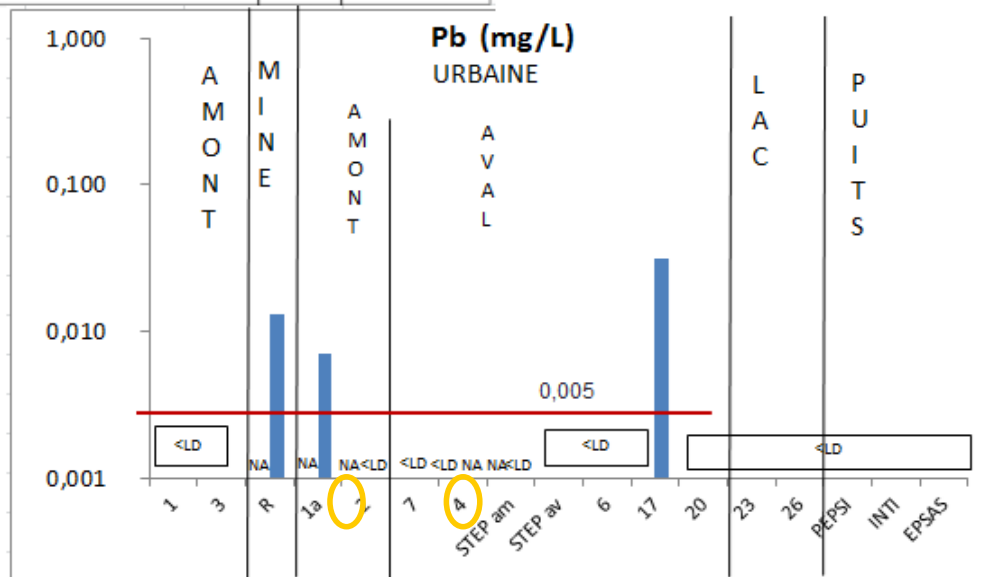
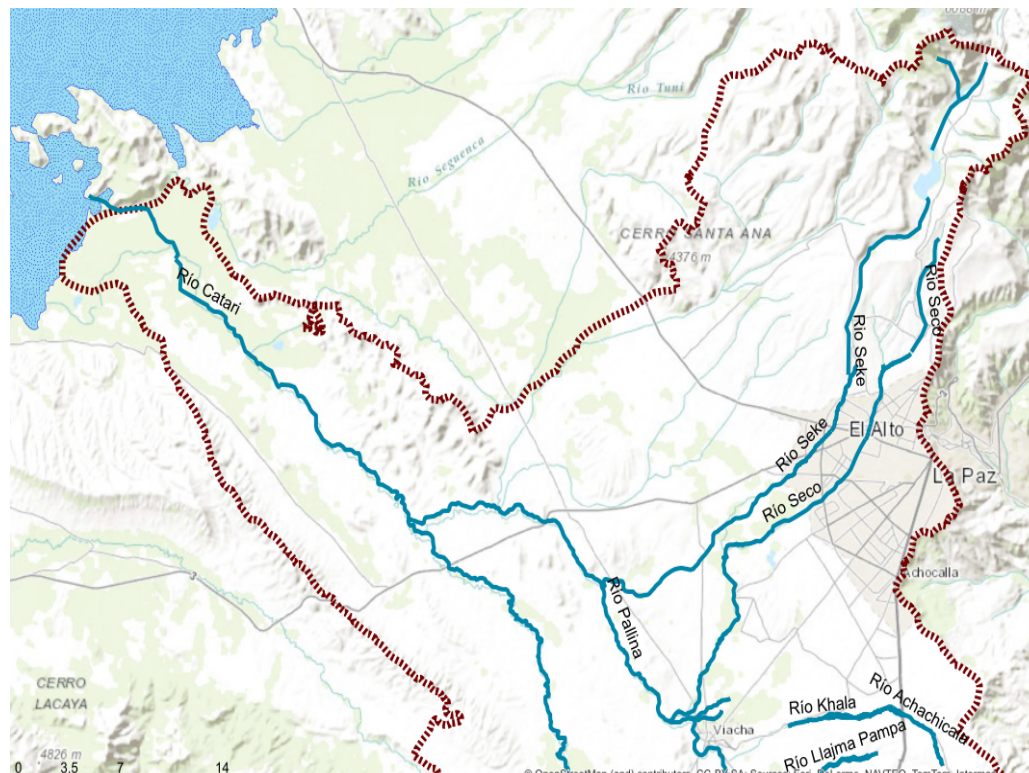
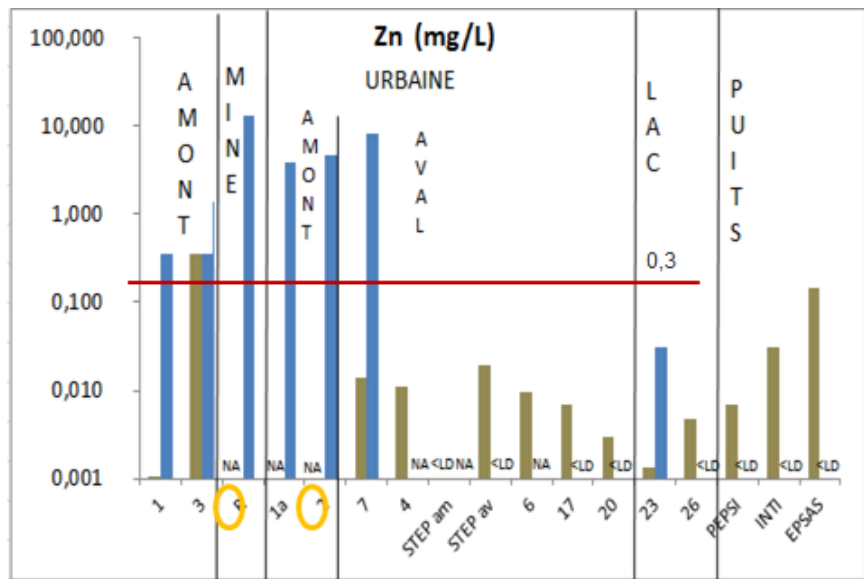


Eléments analysés	AVS = Sulfures Volatils Acides
Limites de quantification	0.05 μmol S ²⁻
Volume minimum	2 g de sédiments
Temps d'analyse par échantillon	1 heure
Coût / prestation pour les autres laboratoires	
Avantages / inconvénients	Evaluation non-toxicité d'un sédiment Technique longue, pas automatisée
Contact	Delphine Tisserand

Quelques applications scientifiques à l'OSUG



Métaux dissous dans les eaux du BV de La Paz au Lac Titicaca

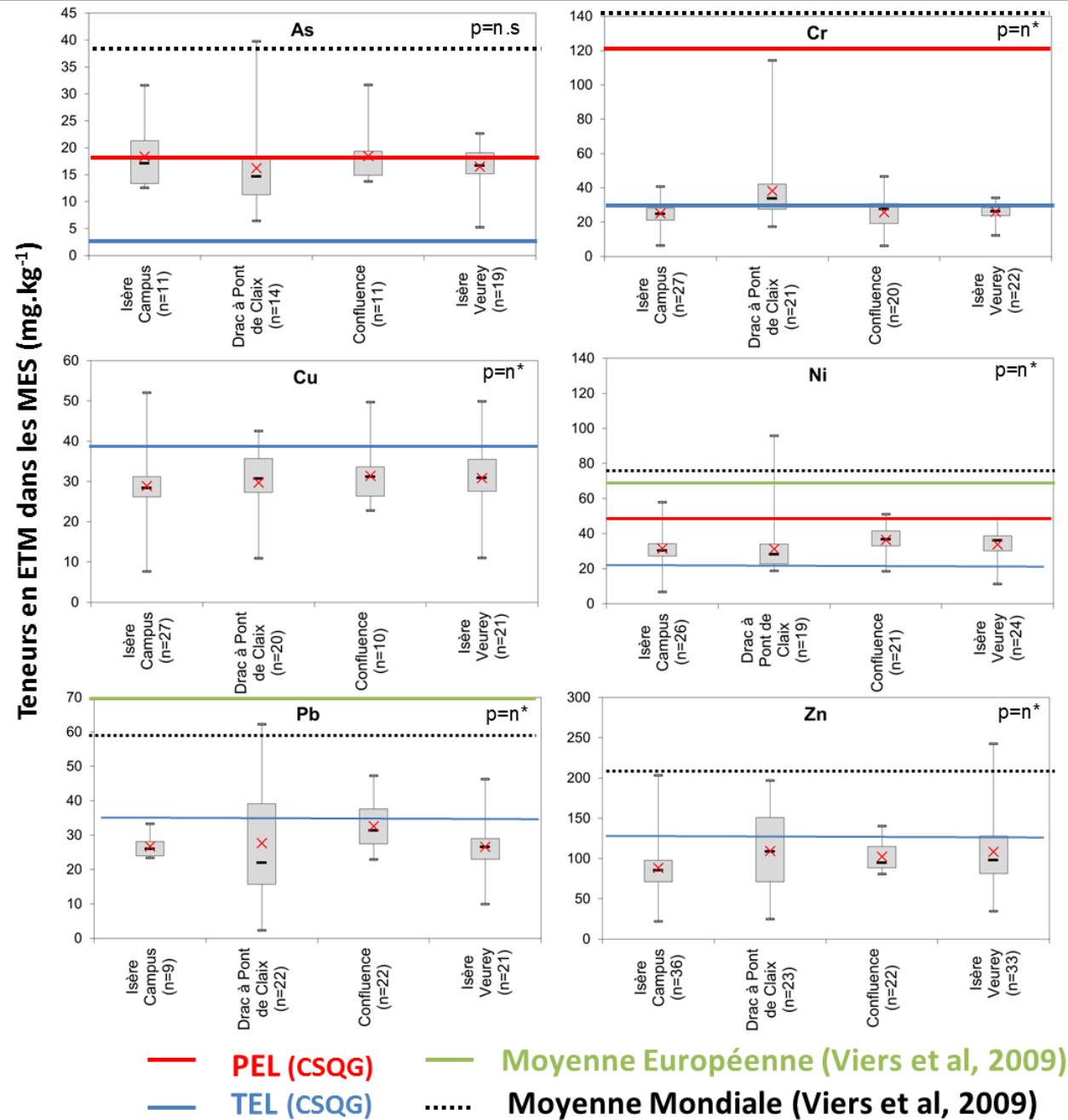


■ Sèche
■ Humide

○ pH acide <5

LTHE, These Archundia 2015
Duwig/Martins/Morel

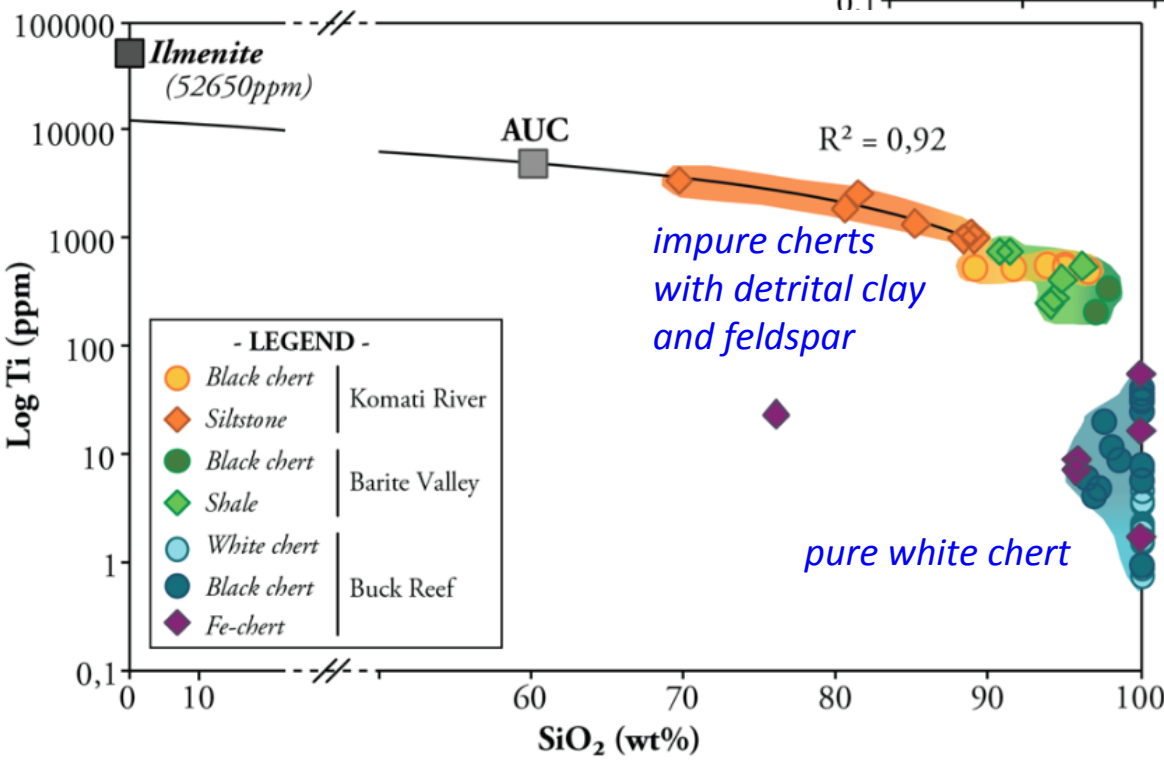
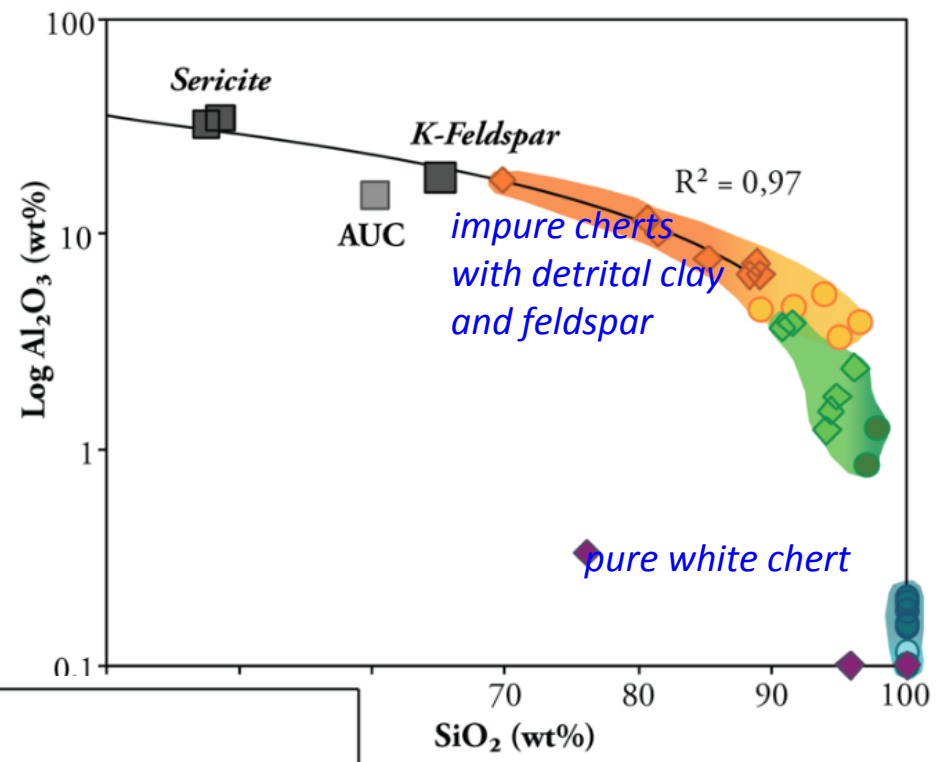
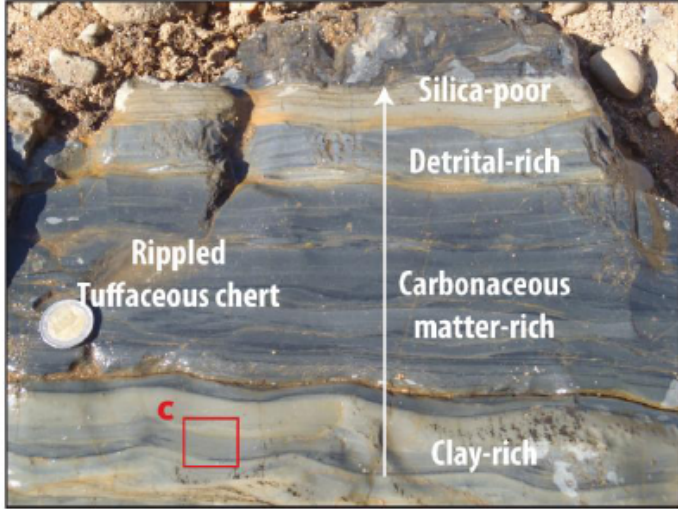
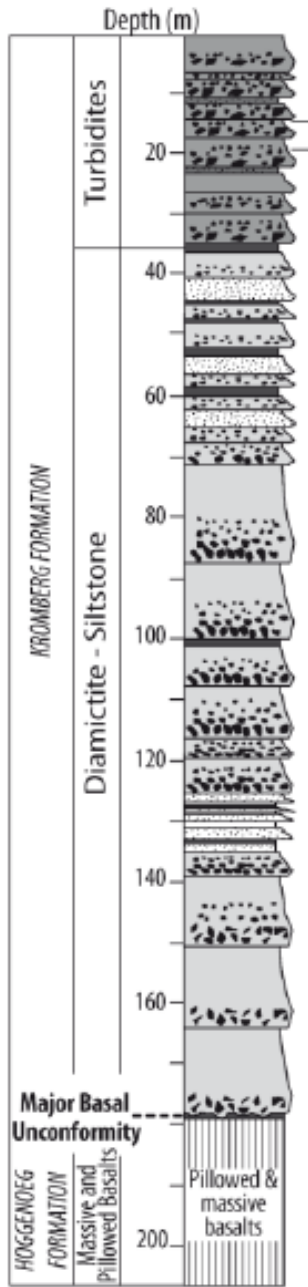
Suivi des contaminations multimétalliques dans le bassin de l'Isère



Analyses eau et sédiments :

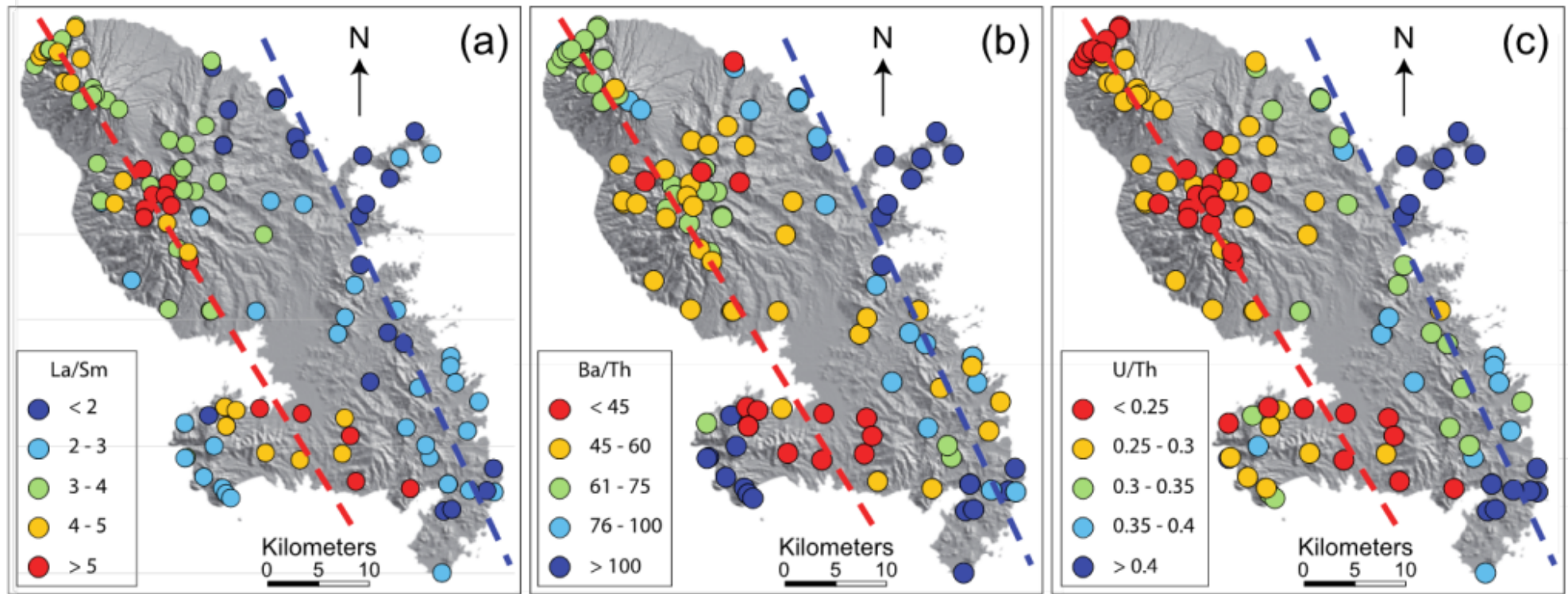
- Métaux dissous: filtration téflon $0,22\ \mu\text{m}$ + ICP-AES Isterre)
- Métaux particulaires : extraction eau régale + ICP-AES Isterre)
- Mercure dissous et particulaire : analyse Isterre (Spectrométrie à Fluorescence Atomique et spectrométrie d'absorption)

Cherts from Barberton, S Africa

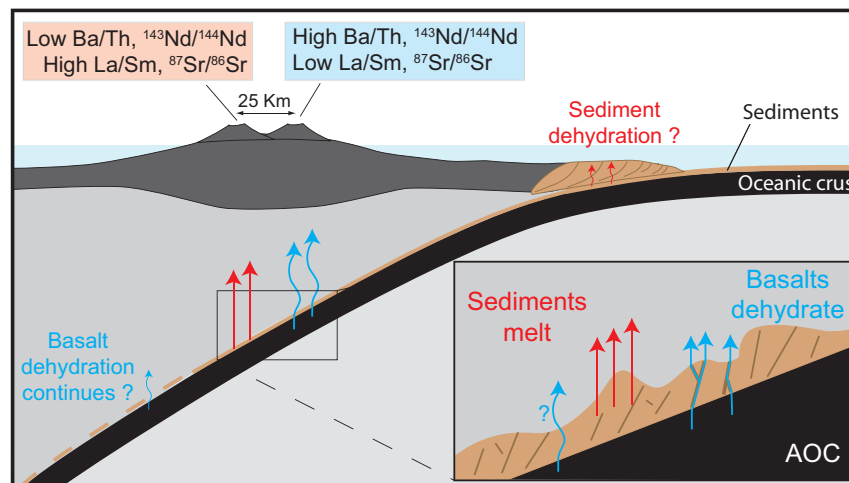


Isterre, Thèse Morgane Ledevin

Tracer le transport des éléments traces dans les zones de subduction

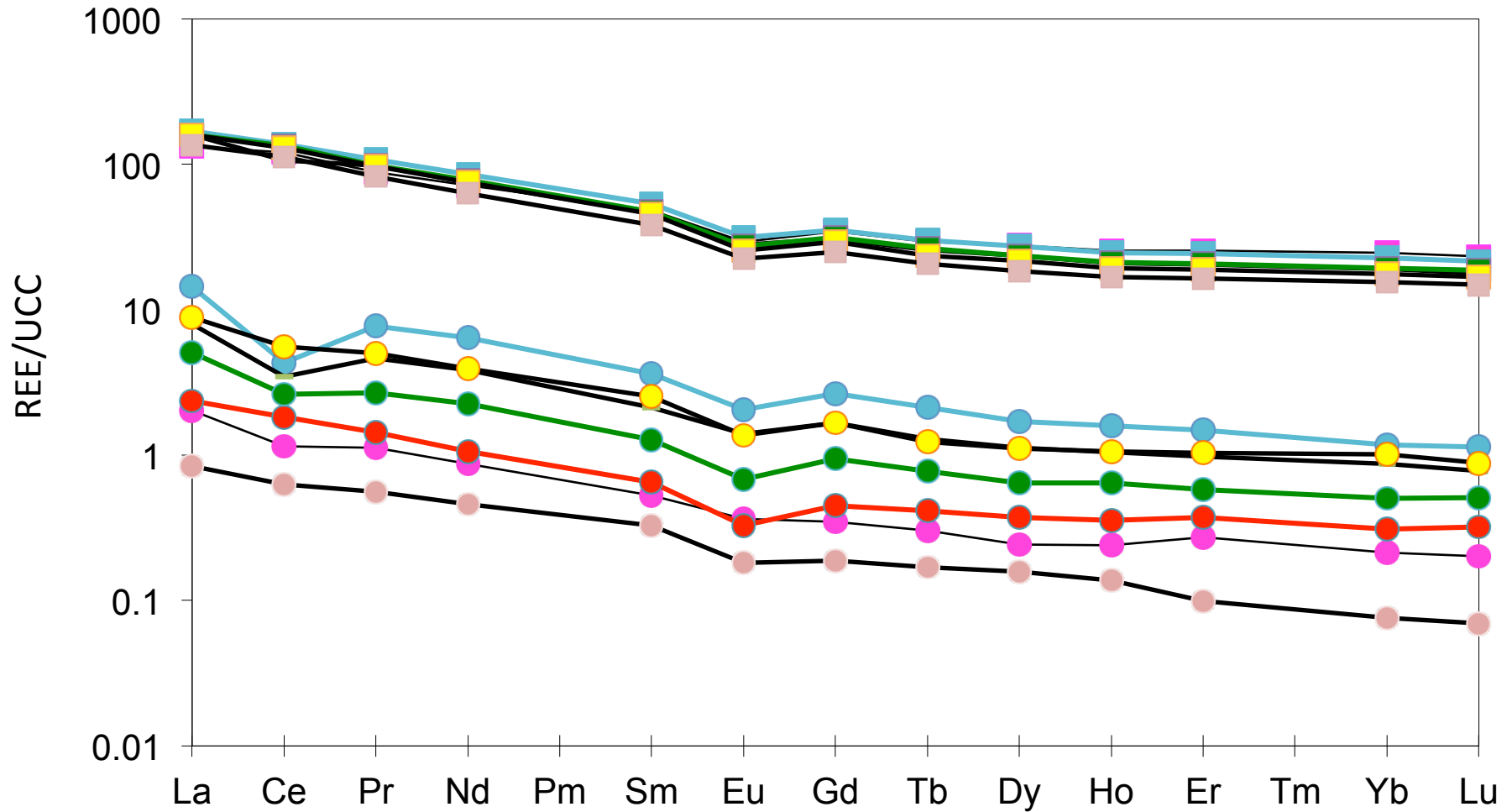


Ile de la Martinique dans l'arc des Petites Antilles



Pendant 25 Ma, les sédiments subductés fondent sous l'Ouest de l'île alors que c'est la croûte basaltique qui se déshydrate sous la partie Est.

Analyse des massifs autour du paléolac de Yammoûneh (Liban)



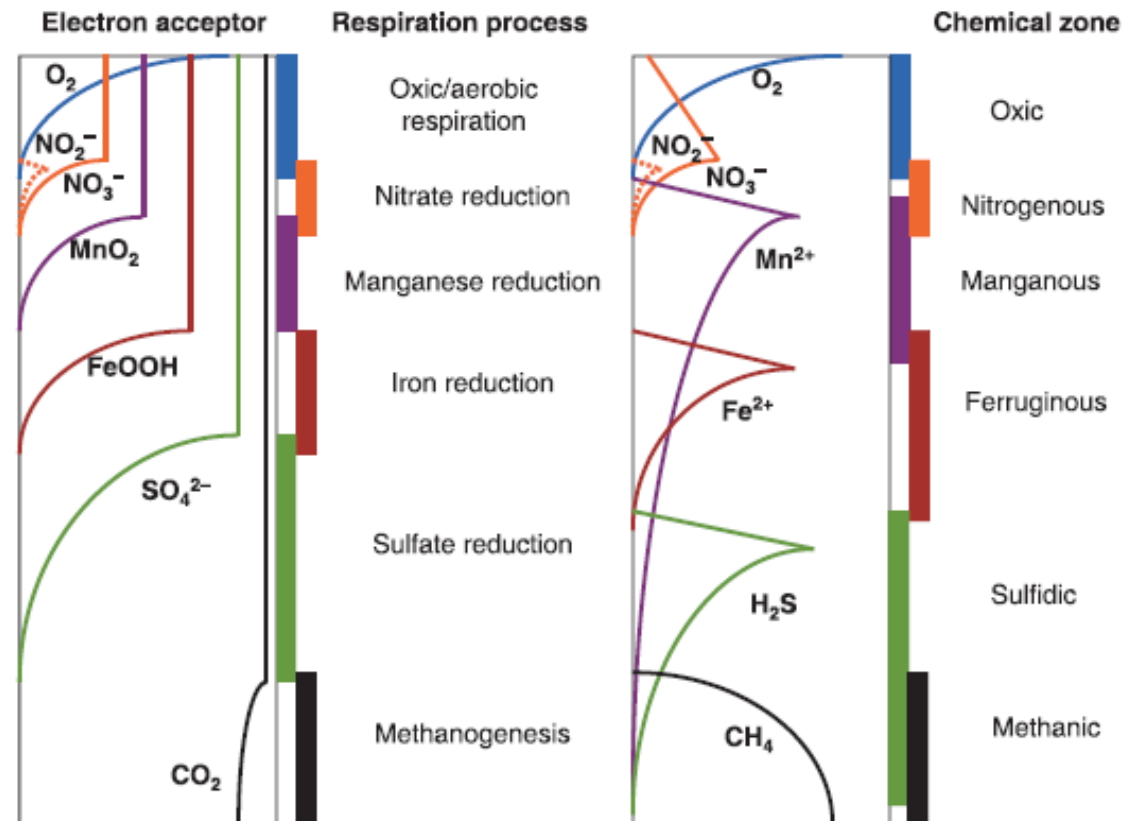
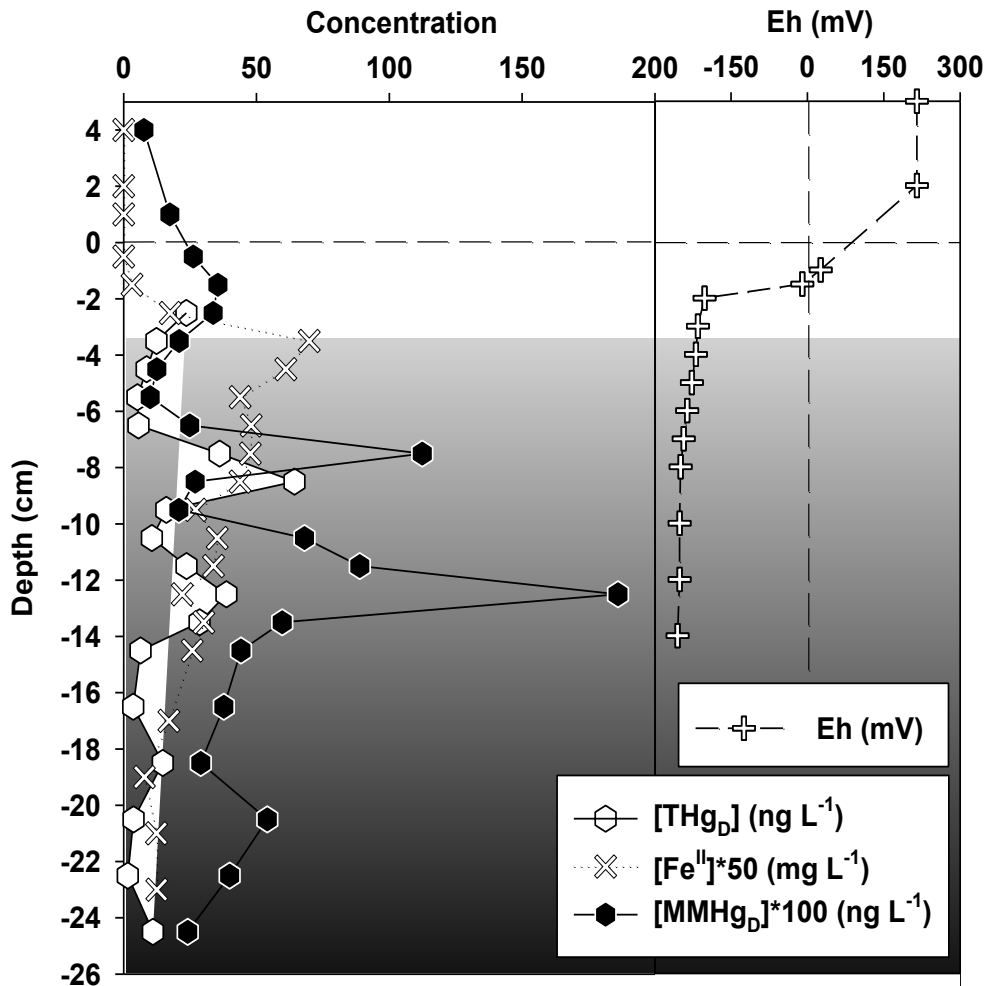
Comparaison avec les résultats qui seront obtenus sur les sédiments du paleolac
=> Tracer les sources, quantifier l'érosion

Technique:

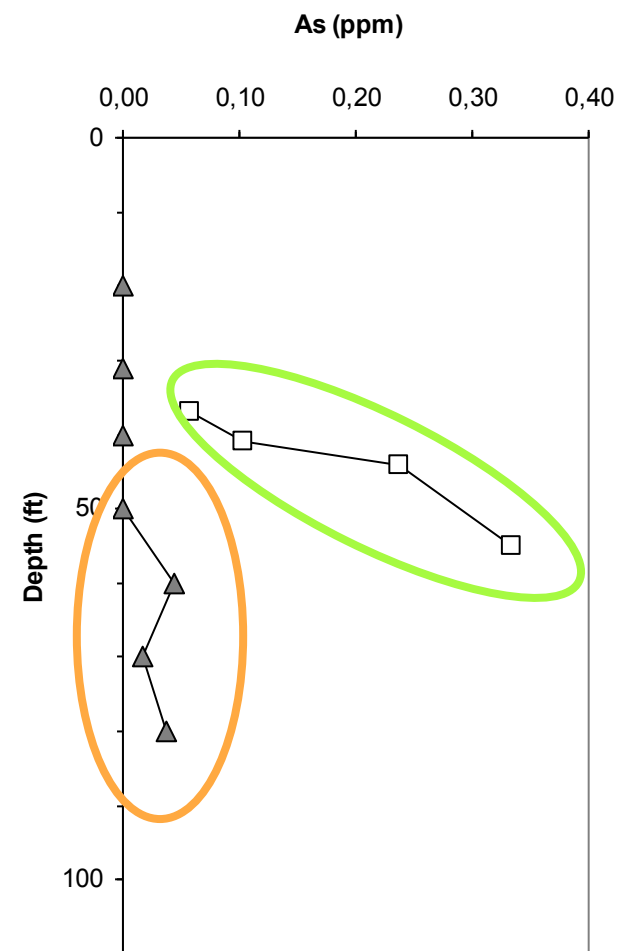
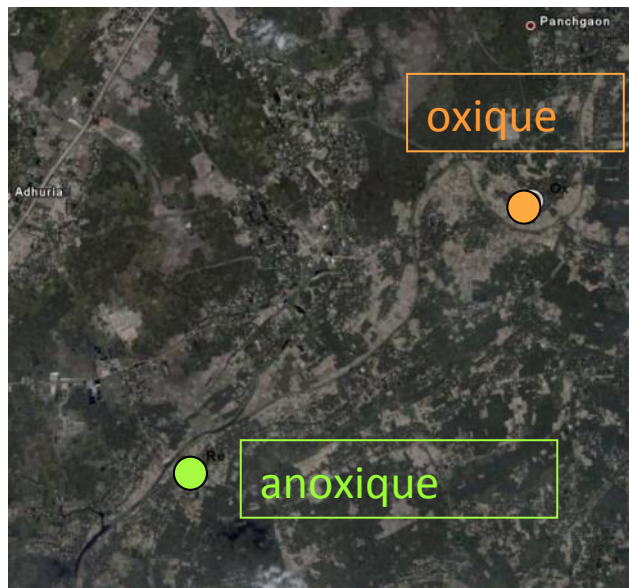
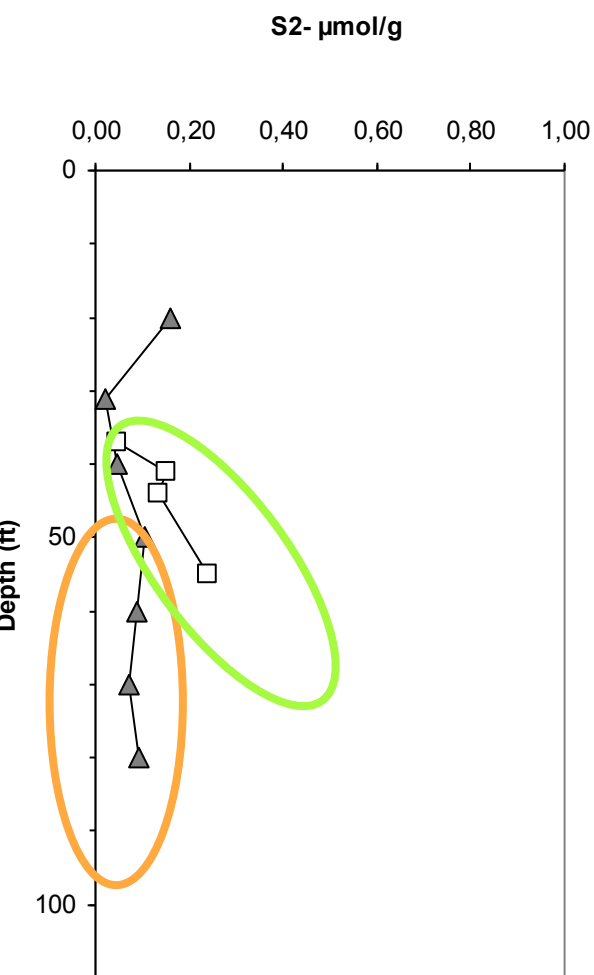
mercure total dissous (THg_D): CVAFS

monométhyl-mercure dissous (MMHg_D): cryogenic-GC-CVAFS (génération d'hydrures)

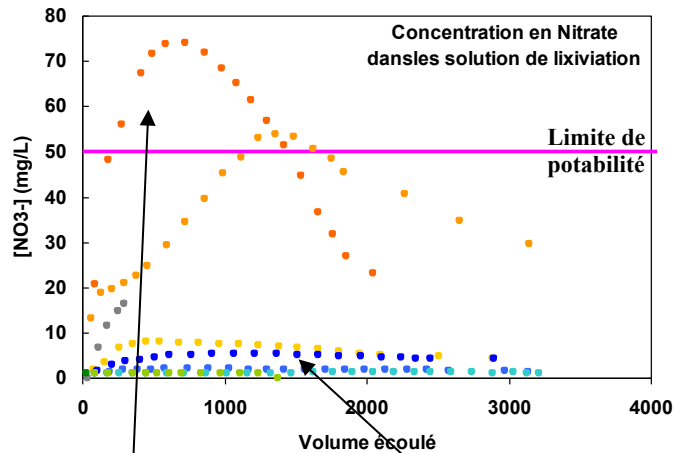
Exemple: distribution du THg et MMHg dans les eaux porales des sédiments de la baie de Venise (technique de prélèvements: peepers)



Evaluation d'éléments co-précipités (As...) : ex Bangladesh S^{2-} vs As en milieu réducteur

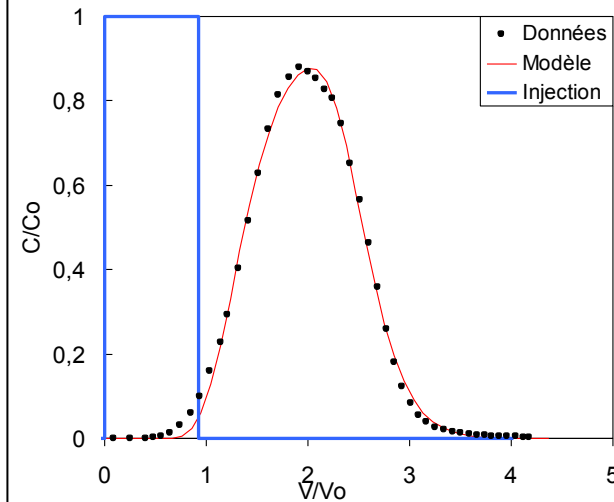


Exemple : suivi de la quantité de NO_3^- en solution en sortie de colonne de sol pour voir l'effet des plantes sur le transfert des métaux dans le sol.



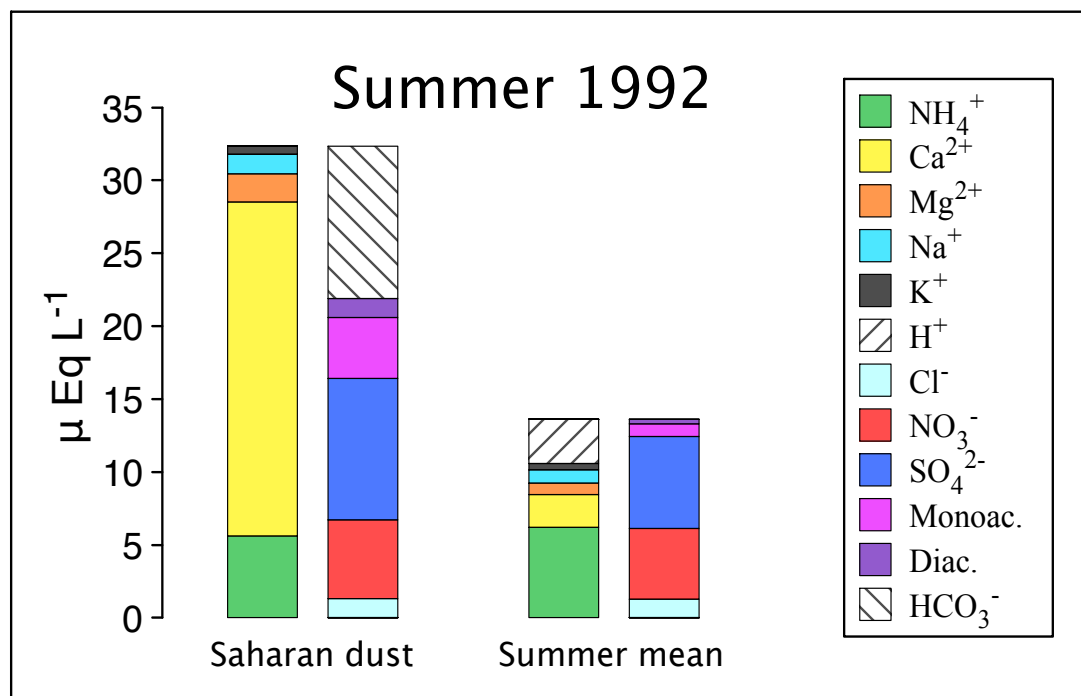
Le type de plante mis en place sur le sol de bassin de sédimentation minier modifie la composition de l'eau infiltré et notamment de la quantité de NO_3^- en solution.

Exemple : Analyse des paramètres hydrodynamique par le suivi de la teneur en Brome appliqué au cours d'un essai de lixiviation.



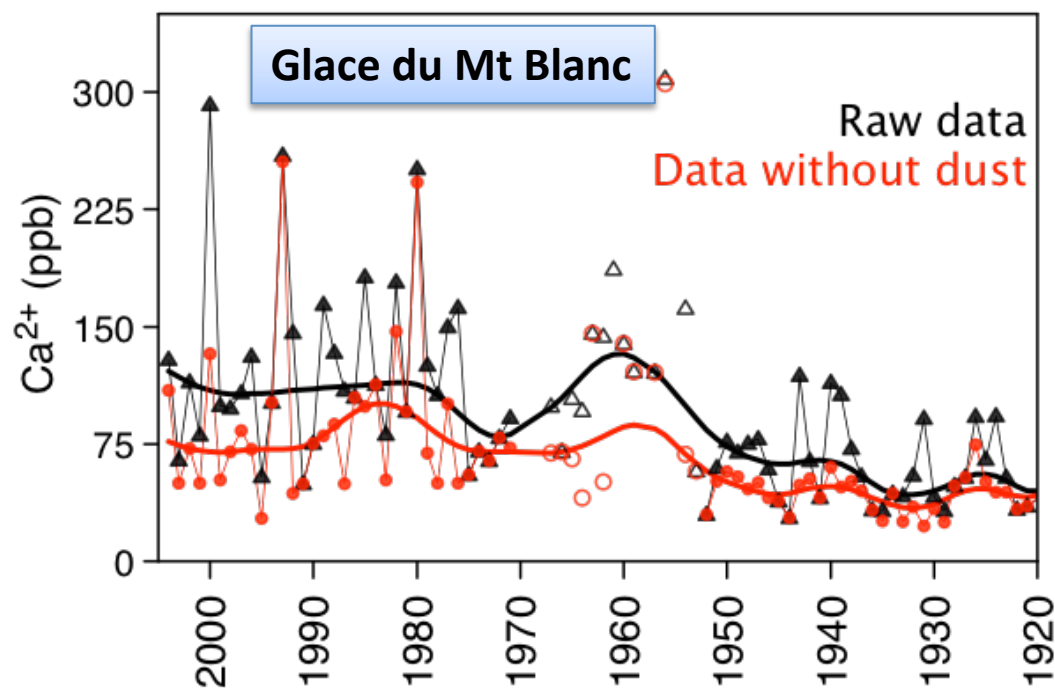
Chromatogramme

En début d'incubation les plantes n'induit pas la rétention du Br^- considéré comme traceur de l'eau. Vérification après incubation, si les plantes installées modifient les paramètres hydrodynamique du sol mis en colonne.



Saharan dust input

Plus fréquents dans les années 80's ? Besoin d'étude statistique pour ce type d'évènements sporadiques



Evolution du bruit de fond ?? béton, agriculture ? Besoin de séparer les 2 composantes (avec ICPMS ?)

Preunkert and Legrand, Towards a quasi-complete reconstruction of past atmospheric aerosol load and composition (organic and inorganic) over Europe since 1920 inferred from Alpine ice cores, Clim.Past, 9, doi: 10.5194/cp-9-1403-2013, 2013.

Métaux dissous et particulaires dans les retombées atmosphériques autour d'un ancien site minier du Sud de la France

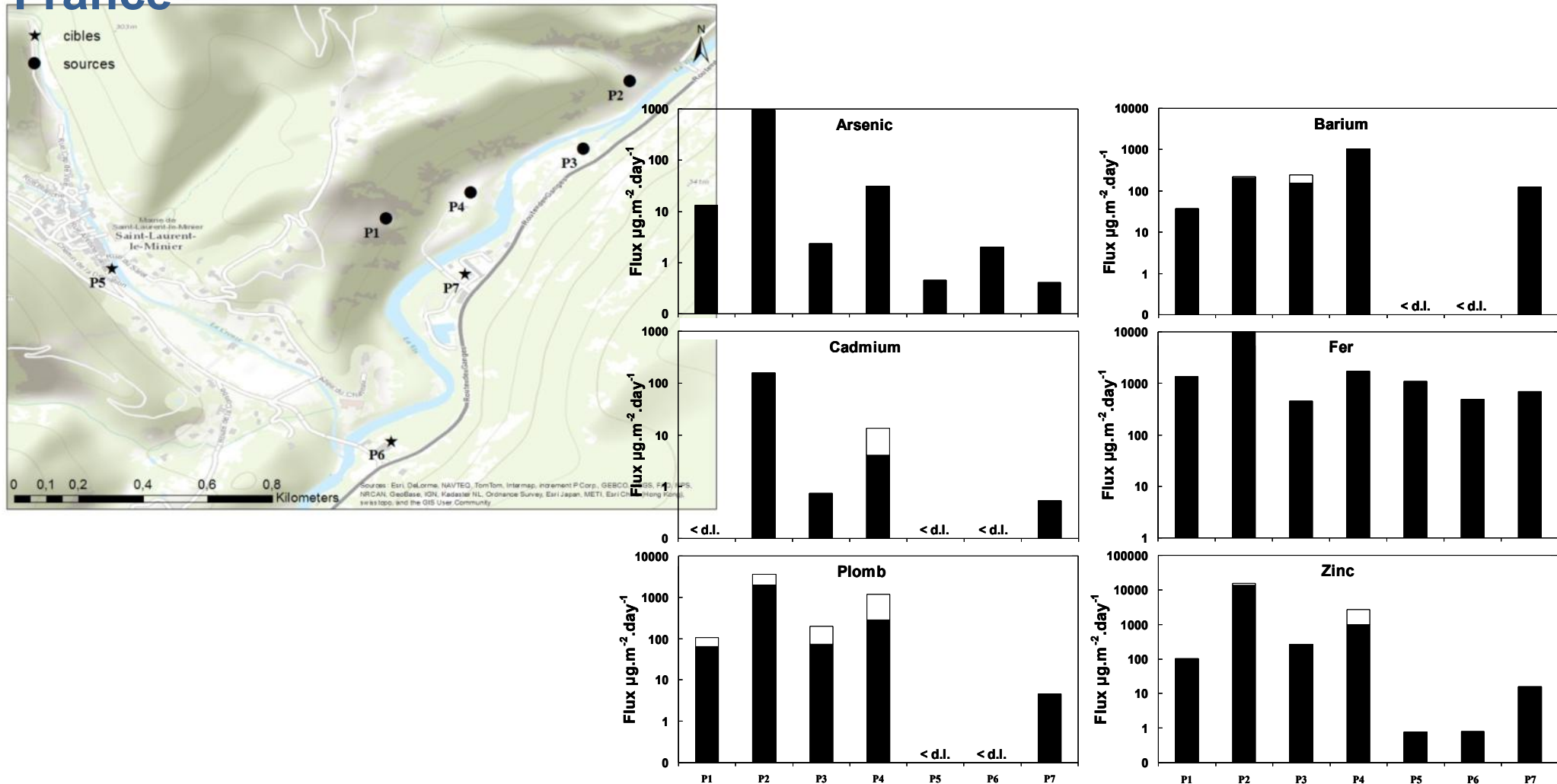
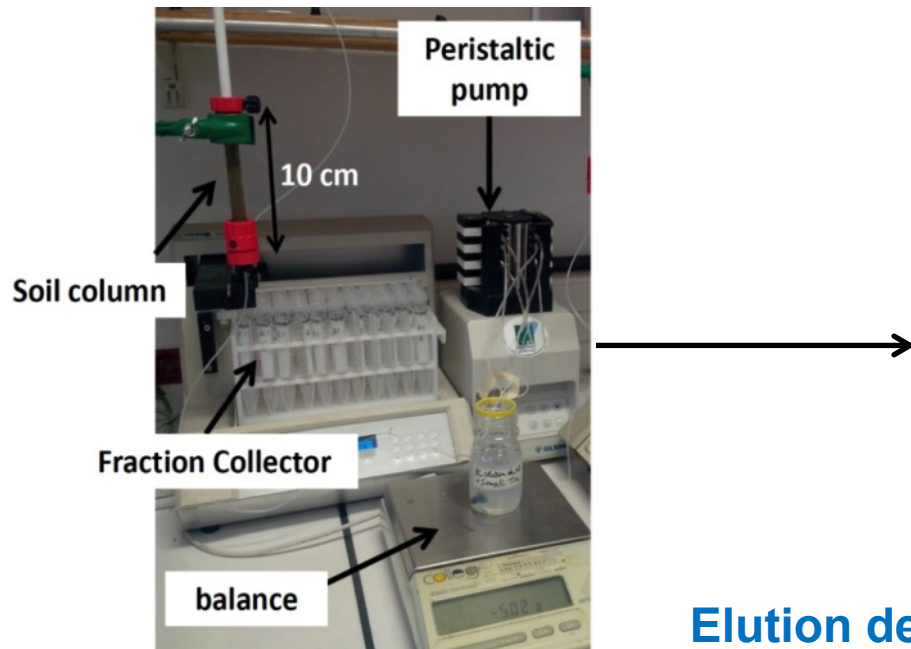


Figure 1 Total metal(loid) flux ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{day}^{-1}$, logarithm scale) from bulk atmospheric deposition, corresponding to the sum of dry (black) and wet (white) depositions, collected in OWEN Gauges to sources site (Mine of Avinières (P1), Mange-Châtaigne (P2), Martinet (P3) and tailing ponds (P4)) and target site (centre-ville of Saint-Laurent-le-Minier (P5), Meuse (P6) and Hameau de la papeterie (P7)).

Transfert de nanoparticules dans les sols agricoles



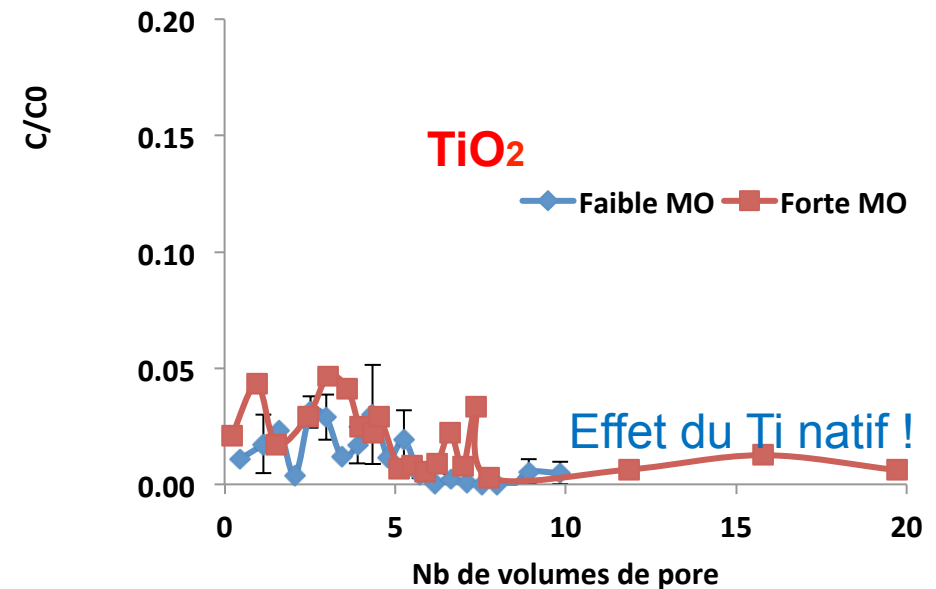
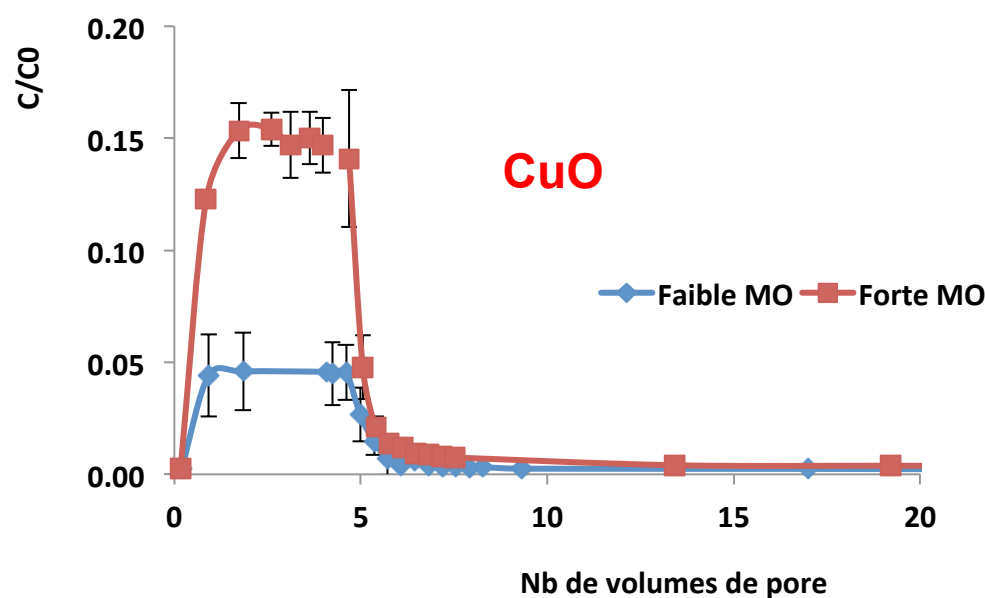
MICROWAVE
Novawave – SCP Science



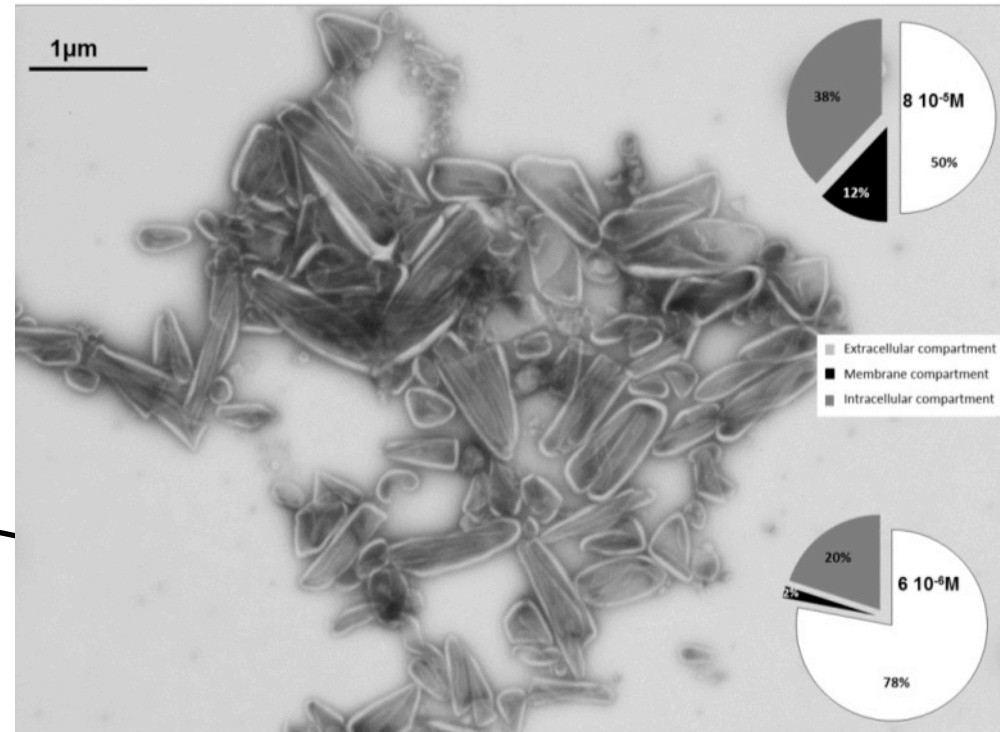
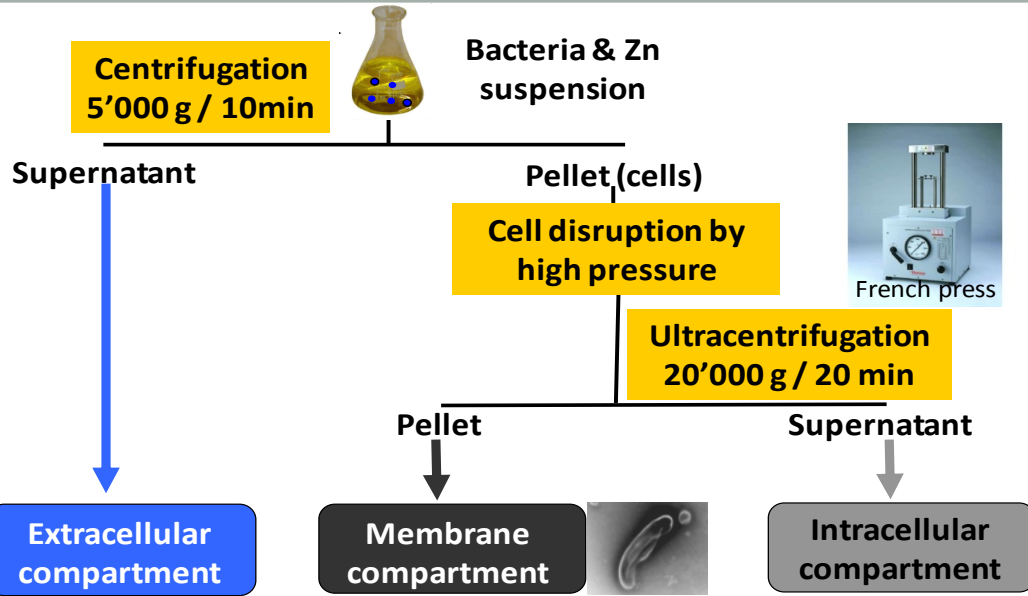
ICP-OES (VARIAN)



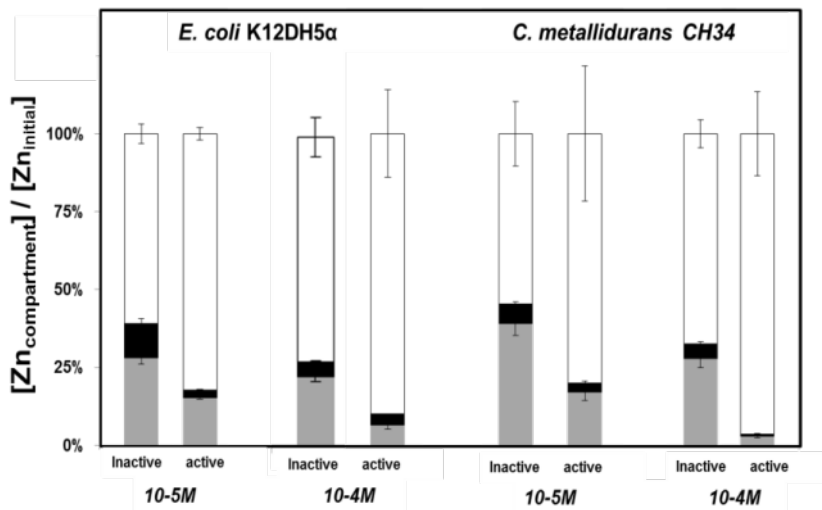
Elution de nanoparticules en colonnes de sol sableux



BIOSORPTION DE METAUX PAR LES BACTERIES

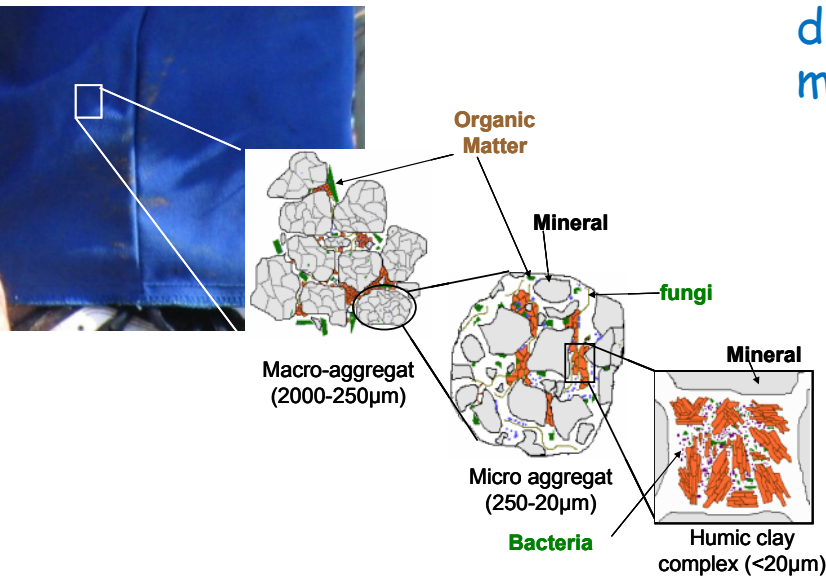


Analyse ICP-MS



➔ Les métaux biosorbés par les cellules bactériennes (actives ou inactives) sont majoritairement internalisés dans le cytoplasme, en désaccord avec le concept de complexation de surface.

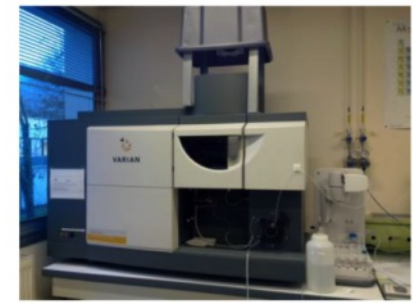
Sol structuré contaminé avec du Cu (240 ppm), du Cr (100 ppm) et du Cd (50 ppm) seuls ou en mélange



Fractionnement granulométrique du sol

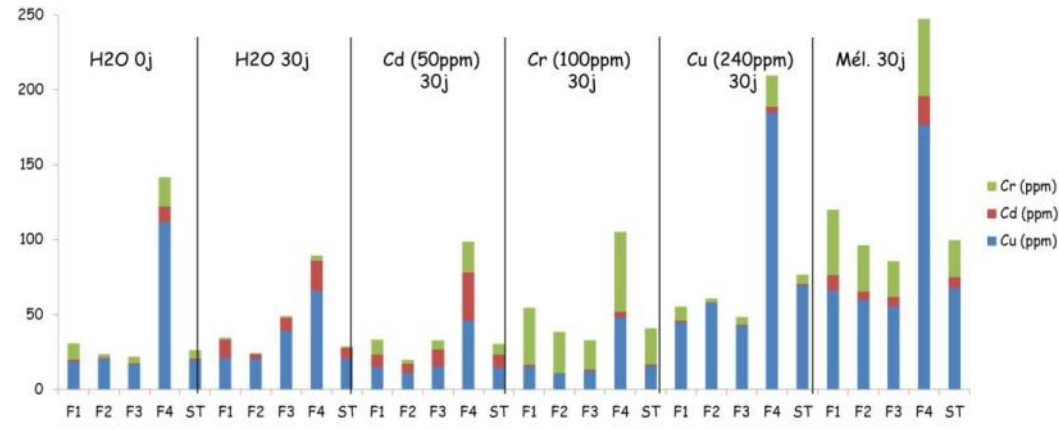
→ F1, F2, F3 et F4

ICP-OES (Varian)



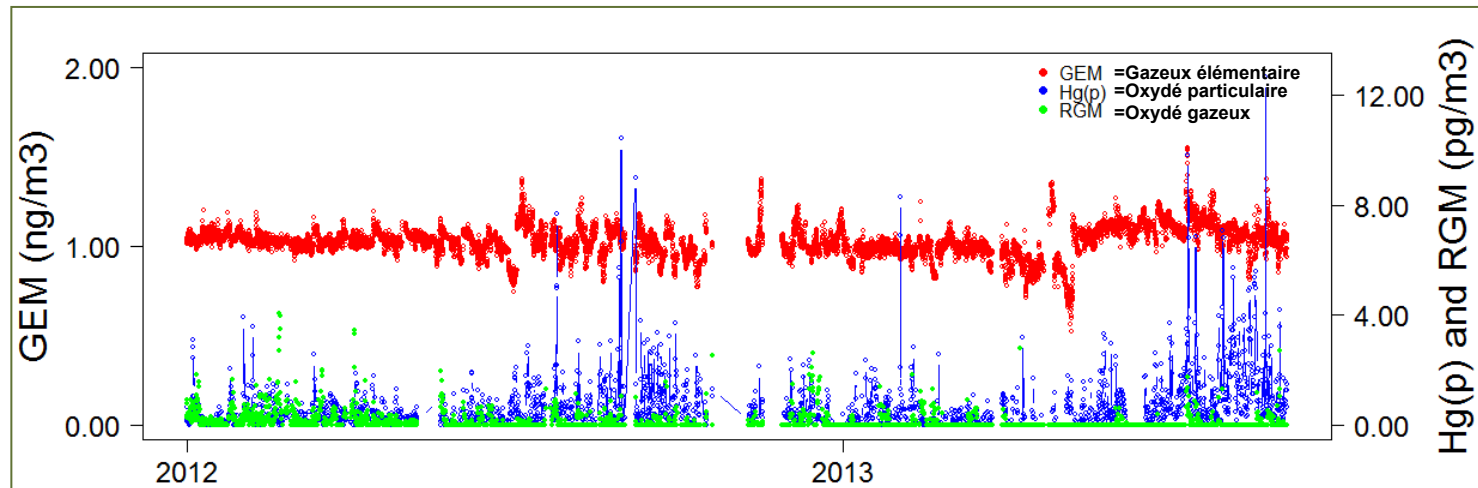
TENEURS TOTALES EN MÉTAUX DANS LE SOL ET SES FRACTIONS

Distribution variable des métaux au sein des fractions granulométrique = impact spatialisé des métaux



Principes des instruments: amalgame/préconcentration sur or, détection par fluorescence atomique 253.7 nm sous flux d'Ar.

1 - Analyseur du Hg total en solution (Tekran 2600) : dédié aux matrices très peu concentrées (neige, eau, glace), DL<0.2 ng/L pour 30 mL d'échantillons. Passeur.



Exemple du suivi des espèces atmosphériques entrepris depuis 2 ans sur l'île Amsterdam dans le cadre du programme GMOS (Global Mercury Observation System)

