# L'analyse de traces dans l'environnement connaît de nouvelles avancées

Surveiller et contrôler l'impact des activités industrielles sur l'environnement, voilà le nouveau défi lancé aux analystes. La variabilité et l'hétérogénéité des milieux, le fait que l'environnement soit un système très dispersif, les multiples formes physico-chimiques que peuvent y prendre les éléments-traces figurent comme autant de facteurs à considérer pour améliorer les techniques, parfois issues du secteur nucléaire.

La chimie analytique environnementale fait l'objet, depuis quelques années, d'un enjeu sociétal de première importance. En effet, la volonté de s'inscrire dans une logique de développement durable a entraîné un renforcement de la législation sur le contrôle et sur la réduction de l'impact environnemental des activités industrielles, notamment avec le règlement européen Reach (1). Néanmoins, deux grands défis restent à relever pour les analystes en charge du développement et de l'application des techniques analytiques destinées à identifier et quantifier, de façon fiable et représentative, les espèces organiques et minérales ainsi qu'à mesurer les paramètres physico-chimiques et biochimiques dans les sols, l'eau et l'air.

Le premier de ces défis concerne la variabilité et l'hétérogénéité intrinsèque du milieu environnemental, notamment des sols et des matrices solides (particules, **sédiments**…). En la matière, la question se pose de la représentativité et donc de la validité d'une mesure réalisée dans ces conditions. Des avancées s'annoncent dans les domaines de l'acquisition des données et de la multiplicité des mesures pour jouer sur la statistique (systèmes miniaturisés à bas coût, appareils portables de terrain, capteurs à reconnaissance spécifique…). Le deuxième défi découle du caractère ouvert et fortement dispersif de l'environnement. Les espèces (les **analytes**) d'intérêt s'y retrouvent à l'état de **traces** voire d'**ultra-traces** et nécessitent donc des techniques de plus en plus sensibles. Relever ces deux défis corrélatifs suppose de pouvoir mesurer des espèces à l'état de traces dans des systèmes très hétérogènes et en présence de nombreux autres composés. Dans ce contexte, les avancées récentes se développent selon deux axes : celui des mesures de terrain au moyen d'appareils portables, de capteurs… et celui des mesures réalisées en différé après prélèvements, en cherchant à perfectionner les étapes de la chimie analytique et de l'instrumentation. Dans ce dernier cas, l'analyse des échantillons environnementaux nécessite une succession d'étapes, toutes essentielles à l'obtention d'un résultat juste et précis (figure 1).

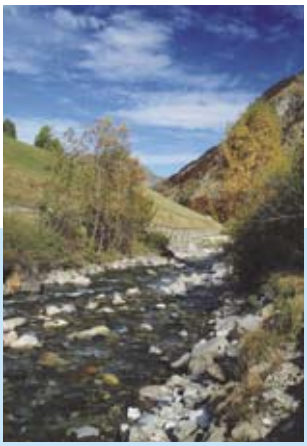
(1) Règlement européen Reach (enregistrement, évaluation, autorisation des substances chimiques) : règlement européen (1er juin 2007) visant à la protection de la santé humaine et de l'environnement par une meilleure connaissance des propriétés des substances chimiques fabriquées, importées et utilisées dans l'Union européenne ainsi qu'à une maîtrise accrue des risques liés à leur utilisation.

CEA/DR

Couplage électrophorèse capillaire/ICPMS utilisé pour les études de spéciation de l'**uranium** dans l'environnement.

## Préparation et pré-concentration de l'échantillon

La première difficulté concerne le prélèvement des échantillons naturels. Il doit s'effectuer de manière à représenter les variations spatiales et temporelles des concentrations ainsi que les formes chimiques des espèces à caractériser. Viennent ensuite les contraintes de transport et de stockage de ces échantillons : n'engendrer ni contamination, ni perte, ni transformation des analytes.



Phovoir

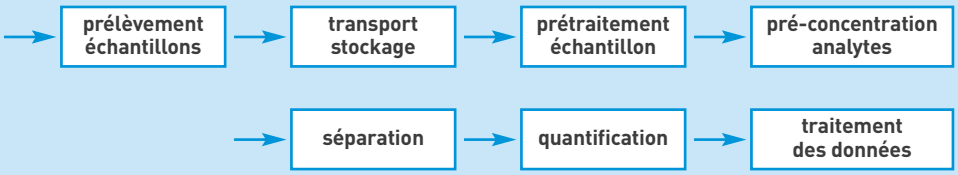
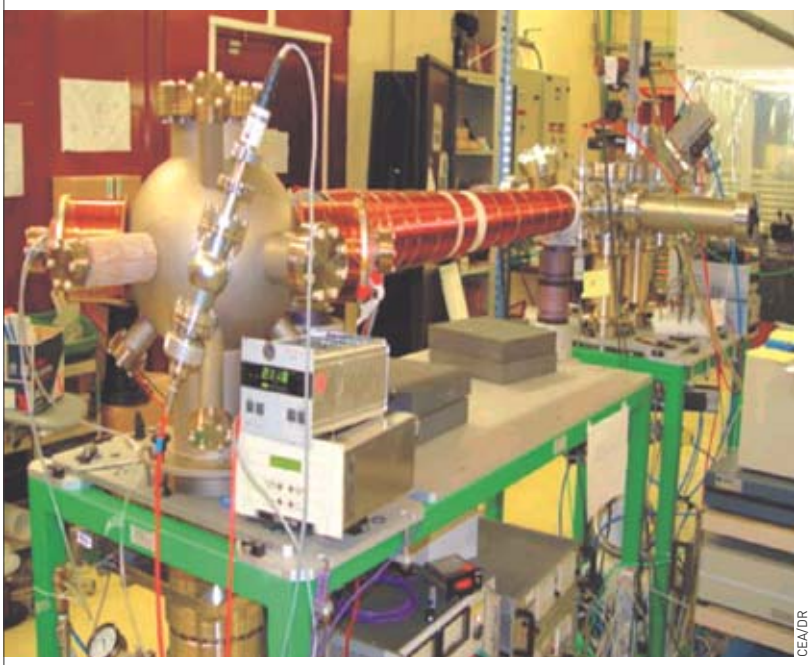



Figure 1. Exemple de succession des étapes analytiques nécessaires pour caractériser un échantillon environnemental.

Le choix des techniques de préparation des échantillons et de l'analyse proprement dite dépend de la nature de l'échantillon (solide, poudre, liquide, gaz…), de la nature des analytes (**élément**, **molécule**, **radio-isotope**…), de leur quantité ainsi que de l'information désirée (identification, quantification, forme chimique…). Les premières étapes du traitement de l'échantillon consistent généralement à extraire les analytes pour éliminer la matrice environnementale puis à les pré-concentrer. Ces étapes, souvent longues et sujettes à contamination ou perte d'analytes, demeurent néanmoins indispensables pour rendre les échantillons compatibles avec les techniques d'analyses des éléments et/ou des molécules. Des développements sont en cours pour améliorer la sensibilité et la sélectivité des techniques de mesure. Ils permettront de simplifier, voire de supprimer dans certains cas, ces étapes de traitement. Par exemple, si les éléments recherchés concernent des échantillons solides, ils seront généralement mis en solution. En revanche, s'il s'agit de polluants organiques, la préférence ira vers des méthodes d'extraction plus douces. Pour les échantillons liquides, deux méthodes prévalent pour isoler et pré-concentrer les espèces d'intérêt : les **techniques d'extraction**, notamment utilisées en phase solide, et le passage sur des **échangeurs d'ions** (2). Cet échange permet de concentrer et de séparer l'espèce d'intérêt sur le support échangeur avant de l'**éluer** pour l'analyser *(voir L'analyse environnementale des composés organiques,* p. 43*)*.
Parmi les principaux développements en cours pour obtenir des techniques d'extraction et de pré-concentration encore plus rapides et plus sélectives, figurent d'abord ceux à base d'immuno-**adsorbants** c'est-à-dire des supports solides greffés chimiquement par certains anticorps spécifiques des polluants d'intérêt. Ces anticorps sont produits à partir d'un composé, l'**antigène**, pris comme modèle représentatif de la famille des polluants ciblée. Les molécules, retenues sélectivement par les anticorps, sont ensuite "désorbées" par un éluant adéquat. Appelé immuno-extraction, ce protocole d'extraction sur immuno-absorbants est similaire à celui utilisé sur des supports classiques d'extraction. Ces systèmes s'avèrent particulièrement efficaces pour détecter de petites molécules comme par exemple les pesticides. D'autres développements utilisent les **polymères à empreintes moléculaires**. Il s'agit de polymères synthétisés autour d'une molécule modèle appelée aussi empreinte. Après la polymérisation, l'élimination de la molécule empreinte donne un polymère poreux possédant des cavités capables de reconnaître la molécule modèle avec une sélectivité liée à la structure et aux fonctions chimiques. Les immuno-adsorbants et parfois certains polymères à empreintes moléculaires peuvent se conditionner sous forme de cartouches (l'extraction étant alors dissociée de la séparation) ou de pré-colonnes (l'extraction étant alors couplée, en ligne, avec la séparation). Ils s'utilisent, sur le terrain, pour l'extraction de familles de polluants à partir d'échantillons aqueux ou pour la purification d'extraits issus du traitement d'échantillons solides.

(2) Les échangeurs d'ions sont généralement des **polymères** organiques portant des groupements ionisables qui ont la propriété d'échanger, de façon réversible, certains de leurs ions au contact d'autres ions provenant de l'échantillon liquide.



CEA/DR

Mesures d'ultra-traces isotopiques par piégeage d'atomes (ATTA).

## Les techniques récentes d'analyse de traces dans l'environnement

Après l'élimination de la matrice puis, éventuellement, la pré-concentration des analytes pour adapter l'échantillon à la technique d'analyse, le processus se termine par une mesure de la concentration du polluant. La technique utilisée dépend de la nature organique ou inorganique de celui-ci. Quand le traitement ne s'est pas avéré suffisamment sélectif, cette mesure de concentration nécessite parfois une étape supplémentaire de séparation des éléments et/ou des molécules.
Parmi les **techniques séparatives** les plus utilisées figurent la **chromatographie en phase liquide** et l'**électrophorèse capillaire** pour les échantillons liquides et la **chromatographie en phase gazeuse**. Ces techniques regroupent de nombreux modes de séparation des mélanges complexes en fonction de la nature et des propriétés des composés à séparer. Elles s'utilisent directement pour l'analyse qualitative et quantitative des composés après leur séparation mais sont, le plus souvent, couplées à différentes techniques de **spectrométrie de masse** pour augmenter la sensibilité de détection. Dans ce cadre, des interfaces sont spécialement développées en fonction des sources d'**ionisation** des spectromètres de masse, depuis les plus "douces" pour l'analyse moléculaire telles que l'**électrospray**, l'**ionisation chimique à pression atmosphérique**, la **photo ionisation à pression atmosphérique** jusqu'aux plus énergétiques comme le **plasma à couplage inductif** pour l'analyse élémentaire.
Le choix du spectromètre de masse dépend de l'objectif visé. Pour les **composés organiques**, la **trappe ionique** ou le nouveau spectromètre "**Orbi trappe**" dont la résolution atteint $10^5$ et la précision sur les mesures de masse 1 à 2 **ppm**, permettent la détermination de la structure. Le **triple quadripôle** permet

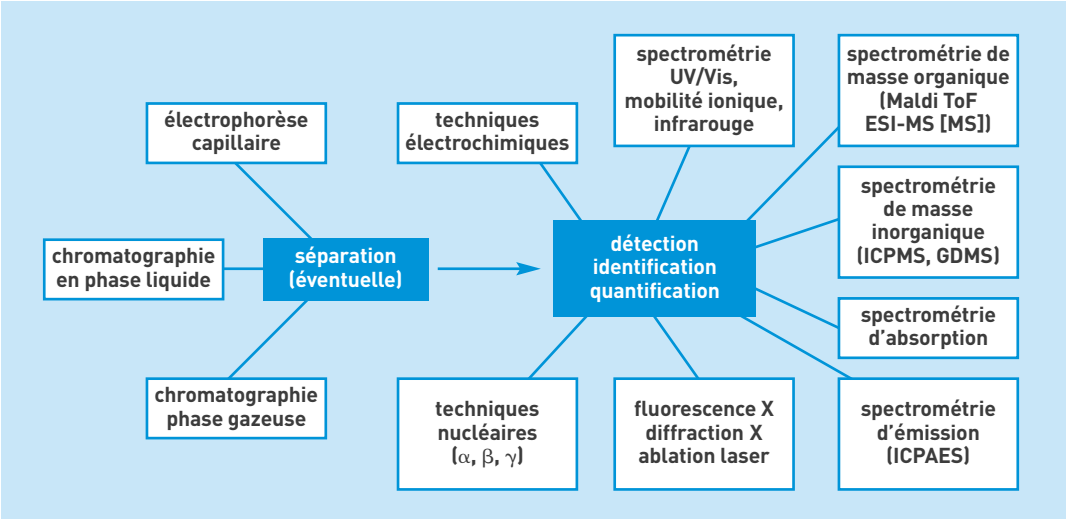



Figure 2.
Principales techniques analytiques d'identification et de quantification des éléments et des molécules.

l'analyse qualitative et quantitative et le **spectromètre de masse à temps de vol**, basé sur la différence de temps de parcours des **ions** en fonction de leur masse, les formules moléculaires. Pour les éléments, en association avec une source **ICP**, le quadripôle et le **secteur magnétique** permettent les analyses qualitatives et quantitatives alors que le secteur magnétique associé à une multicollection, c'est-à-dire une détection simultanée de tous les **isotopes** d'un élément, permet les analyses isotopiques de grande précision.
Les développements les plus récents tendent au couplage de la chromatographie liquide, par exemple, avec les **spectrométries de masse organique et inorganique** afin d'obtenir simultanément les deux types d'information. D'autres techniques analytiques sont utilisées, avec ou sans séparation préalable, comme les techniques de **spectrométrie atomique** (émission, absorption) pour les analyses élémentaires ou les **spectrométries IR**, **UV/Vis**, **Raman**… pour les analyses moléculaires. Dans certains cas particuliers, l'utilisation de techniques d'analyse directe de solides comme la **spectrométrie de masse à décharge luminescente**, la **fluorescence X**, l'**ablation laser** ou la toute récente **spectrométrie de masse à désorption/ionisation par électrospray** seront utilisées. Quant aux techniques électrochimiques basées sur les phénomènes d'**oxydo-réduction** se produisant aux **électrodes** (**polarographie**, **voltampérométrie de redissolution anodique**…) elles permettent de déterminer la biodisponibilité des éléments et d'étudier leurs **complexes** avec des **ligands** organiques ou inorganiques. En ce qui concerne le cas particulier des éléments ou isotopes **radioactifs** à l'état de traces (voir *Recherche d'ultra-traces d'actinides dans des échantillons de l'environnement*, p. 48), le CEA a développé de nombreuses techniques dans le cadre de la surveillance de l'environnement de ses sites (par l'intermédiaire des Services de protection contre les rayonnements), de la non-prolifération et des études liées au stockage des déchets. Outre les techniques **radiométriques** permettant de détecter des isotopes grâce à l'émission de leur rayonnement (alpha, bêta, gamma), les techniques de **spectrométrie de masse à source plasma à couplage inductif** (**ICPMS**), **thermo-ionisation** (**TIMS**), **ionisation résonante** (**RIMS**)… permettent de mesurer jusqu'à quelques dizaines de **femtogrammes** pour certains éléments. Des techniques comme l'**Atom Trap Trace Analysis** (**ATTA**) basée sur le piégeage magnéto-optique d'**atomes** refroidis par **laser** permettent même de quantifier des rapports isotopiques du **césium** sur quelques milliers d'atomes (Figure 2).

## La spéciation, un cas particulier d'analyse de traces dans l'environnement

À l'inverse des composés organiques, les éléments traces ne se transforment pas en d'autres composés, néanmoins, ils peuvent se présenter sous différentes formes physico-chimiques dans l'environnement. Appelée **spéciation**, la détermination de ces éléments, sous ses différentes espèces, permet d'évaluer leur mobilité et leur bio-accumulation, c'est-à-dire, au final, leur toxicité. Par exemple, dans l'eau, les formes **trivalentes** Cr (III) et **hexavalentes** Cr (VI) du **chrome** coexistent à une concentration comprise entre 1 et 10 µg/L. L'expérimentation a mis en évidence le caractère très toxique du Cr VI, comparativement au chrome élémentaire et à ses composés trivalents ($Cr^{3+}$).
Les études de spéciation bénéficient de l'aide des **codes de calcul** pour déterminer la répartition des formes chimiques à partir de la connaissance de la composition du milieu et des équilibres physico-chimiques mis en jeu avec les constantes thermodynamiques associées et/ou par des techniques d'analyse directes ou indirectes. Parmi les techniques d'analyse directes, la **spectrofluorimétrie laser à résolution temporelle** (**SLRT**) et la **spectrométrie de masse à source électrospray** (**ESMS**) s'utilisent notamment pour caractériser les espèces et déterminer des constantes de **complexation**. Les techniques indirectes comprennent essentiellement le couplage entre les techniques séparatives (des différents complexes) et les techniques de détection des éléments.

## L'analyse *in situ*

Le CEA a développé de nombreux systèmes innovants dédiés aux analyses, *in situ* et en temps réel, pour s'affranchir des étapes de prélèvement, de conservation et de traitement des échantillons – ces étapes étant longues, coûteuses et susceptibles d'être à l'origine d'artéfacts de mesure. Les systèmes développés au CEA reposent sur la **spectroscopie** et l'utilisation

de lasers. Ils permettent de concevoir et de mettre en œuvre des équipements robustes et transportables, avec des performances proches de celles obtenues en laboratoire.
Parmi les développements les plus récents consacrés à la caractérisation des polluants dans l'air figure le *Light Detection And Ranging* (lidar/voir *La pollution atmosphérique particulaire sous la surveillance du lidar*, p. 75), une technique dédiée à la mesure de polluants à distance et en temps réel. Son principe consiste à émettre une impulsion laser vers la zone d'intérêt puis à collecter et analyser la rétrodiffusion du faisceau par les molécules et les particules rencontrées dans l'**atmosphère**. L'intensité du signal informe sur la densité de particules et le retard par rapport à l'émission, la localisation (de quelques dizaines de mètres à plusieurs dizaines de kilomètres). En utilisant plusieurs longueurs d'onde, il devient alors possible d'obtenir des informations complémentaires sur la nature des molécules ou sur la géométrie, la taille et le rapport d'aspect des particules.
Quant à la détection des polluants atmosphériques, la technique utilisée est celle de la *Cavity Ring Down Spectroscopy* (CRDS) qui permet la mesure des traces de gaz par **spectroscopie d'absorption**. Le principe consiste d'abord à mesurer la constante de temps de décroissance d'une impulsion laser injectée dans une cavité optique résonante(3) contenant le gaz à analyser, et de cette mesure en déduire la concentration. S'appuyant sur l'utilisation de **diodes lasers**, cette méthode présente un double avantage : d'abord, celui d'être compacte et robuste ; ensuite, celui de pouvoir mesurer, sélectivement, en temps réel, des traces de petites molécules gazeuses telles que CO, **$H_2S$**, **$CH_4$**, **$NH_3$**, HCl… sur des volumes de l'ordre de 10 $cm^3$, et cela, avec des limites de détection de l'ordre de la partie par milliard (**ppb**). Cette grande sensibilité résulte de la longueur du chemin effectif d'absorption (plusieurs km) parcourue par les **photons** piégés dans la cavité (figure 3).

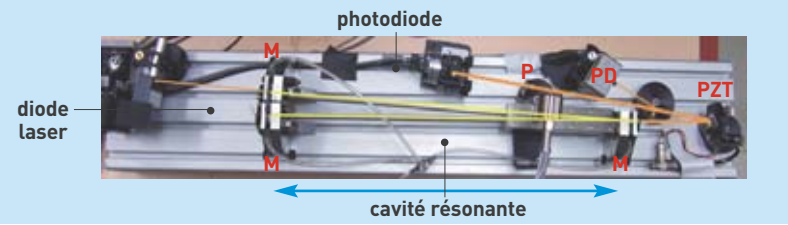



Figure 3. Schéma de principe de la CRDS utilisée pour l'analyse de gaz *in situ*.

D'autres techniques, initialement développées pour réaliser des analyses en milieu hostile, comme l'analyse à distance de matériaux radioactifs, font aujourd'hui l'objet de nouvelles applications. Par exemple, les chercheurs du Département de physico-chimie du centre de Saclay les utilisent pour réaliser leurs mesures *in situ* dans l'environnement. Parmi ces techniques, la **spectroscopie d'émission sur plasma** produite par laser, ou *Laser Induced Breakdown Spectroscopy* (**LIBS**), permet de réaliser l'analyse muti-élémentaire de tout type de matériau (Figure 4). Son principe consiste à focaliser un rayonnement laser pulsé sur l'échantillon

(3) Cette cavité entre en résonance avec l'**onde électromagnétique** (dans la mesure où celle-ci possède une fréquence particulière due à la géométrie de la cavité) à l'image d'une caisse de résonance acoustique.

CEA/DR

Pistol LIBS : prototype développé au Département de physico-chimie et utilisé pour les applications environnementales.

d'intérêt afin de vaporiser une faible quantité de matière sous forme de **plasma**. Grâce à l'analyse de l'émission spectrale de ce plasma, il devient alors possible d'identifier et de quantifier tous les éléments présents de façon simultanée. La mesure, entièrement fondée sur l'utilisation de rayonnements optiques, peut s'effectuer sans contact, éventuellement à distance et sur tout type de matériau, qu'il s'agisse d'un solide, d'un liquide ou d'un gaz. De plus, la quasi-totalité des éléments chimiques, même les plus légers, deviennent détectables simultanément, en temps réel, cela jusqu'à des concentrations de l'ordre de la partie par million (ppm) pour les éléments les plus sensibles.
À l'heure actuelle, les développements les plus récents portent sur l'instrumentation ou la méthodologie d'analyse et de traitement des spectres. Il s'agit d'améliorer la sensibilité de la technique mais aussi de l'affranchir des effets de matrice, autrement dit d'une dépendance de l'intensité d'émission avec la nature de l'échantillon.

## Miniaturisation des techniques

Aujourd'hui, une autre approche de caractérisation des espèces chimiques sur site se développe, celle des "laboratoires sur puce" ou *Lab-on-chip*. Il s'agit de microsystèmes analytiques de faibles dimensions (à peine quelques cm), capables d'intégrer, dans des micro-canaux de quelques dizaines de **µm**, les différentes étapes de préparation (micro-extraction par exemple) et de séparation (comme l'**électrochromatographie** ou l'électrophorèse capillaire) des constituants. La détection s'appuie souvent sur les techniques spectrométriques (fluorescence, chimiluminescence, absorption UV/Vis…) ou électrochimiques. Ces microsystèmes concernent essentiellement l'analyse de traces métalliques et de polluants organiques.
Les méthodes bio-électrochimiques se développent également pour détecter certains polluants en utilisant des **enzymes** fixés sur des électrodes. La question de la représentativité des échantillons y est contournée par l'utilisation de réseaux de microsystèmes dont l'avantage majeur réside dans la rapidité d'analyse. Dans le domaine de la détection des gaz sur site, des capteurs chimiques miniaturisés sont également développés pour contrôler la pollution des villes ou la surveillance de zones sensibles. De faible

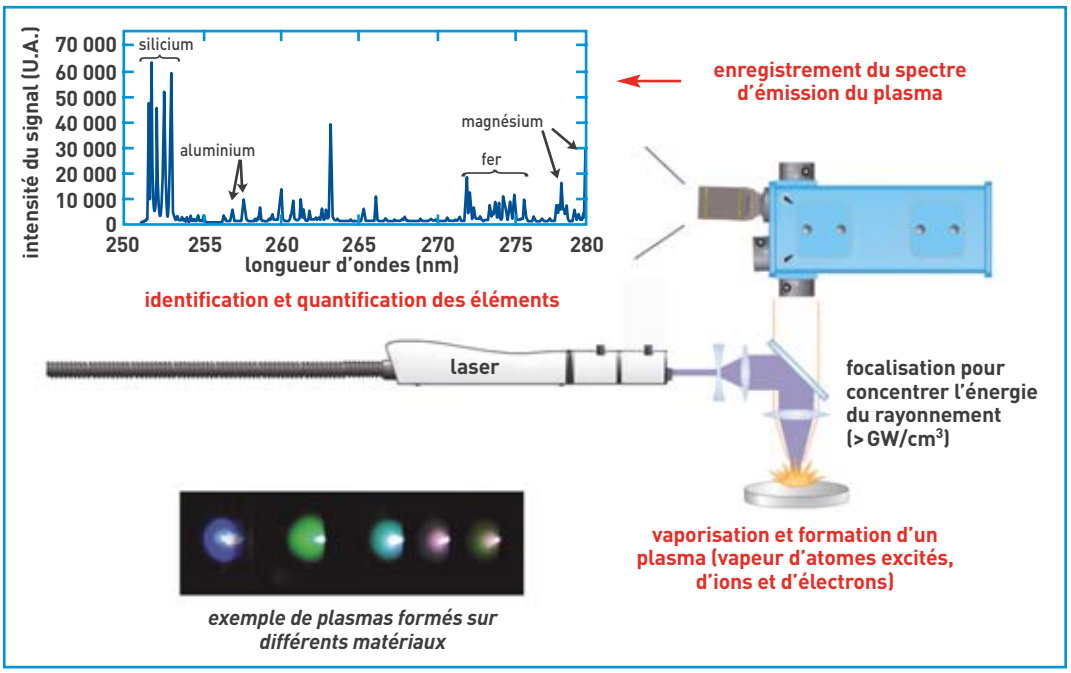



Figure 4.
Principe de la technique LIBS d'analyse élémentaire.

encombrement et de coût modéré, ces capteurs se composent d'une couche sensible **semi-conductrice** (de type **oxyde métallique** ou organique) dont la **conductivité** dépend de la composition de l'atmosphère qui l'entoure. Ils s'avèrent très sensibles aux gaz toxiques comme CO, $NH_3$, $Cl_2$, $NO_2$, $O_3$… Néanmoins, l'analyse de mélanges complexes nécessite actuellement différents capteurs, chacun étant sensible à une espèce donnée.

Ces différentes méthodes analytiques sur site annoncent, vraisemblablement, de quoi sera fait le futur en matière de contrôle et de surveillance de l'environnement. En effet, les efforts de R&D se concentrent sur des systèmes autonomes, miniaturisés, plus rapides, plus sensibles et plus sélectifs, permettant de réaliser des mesures, aussi bien absolues que relatives, en matière de suivi des variations spatio-temporelles. Par ailleurs, les capteurs (chimiques, optiques…) automatisables, destinés aux analyses rapides en cas de pollution accidentelle, connaissent un plein essor, même si des développements s'avèrent encore nécessaires pour avoir accès directement à l'analyse de traces dans un milieu aussi complexe que celui de l'environnement.

**> Frédéric Chartier**
Département de physico-chimie
Direction de l'énergie nucléaire
*CEA Centre de Saclay*