

Dosage des métaux lourds (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et Hg) dans les sols par ICP-MS

Analysis of heavy metals (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et Hg) in soils by ICP-MS

Nicolas ALSAC

Eurofins Environnement

Auteur à qui adresser la correspondance : Nicolas ALSAC, Eurofins Environnement,
5, rue d'Otterswiller, 67700 Saverne
Tél : +333 88 911 911 - Fax : +333 88 916 531 - E-mail : nicolasalsac@eurofins.com

(Reçu le 1^{er} février 2007 ; accepté après modifications le 8 mars 2007)

RÉSUMÉ

Dans le cadre d'études de sites pollués, l'analyse des huit métaux lourds suivants arsenic, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb, zinc et mercure est quasi-systématique. Des valeurs guides sont utilisées afin de statuer sur le niveau de pollution éventuel en fonction de l'usage futur du site. Les laboratoires environnementaux dosent généralement ces éléments en utilisant deux techniques analytiques différentes, l'une pour les sept premiers métaux et une seconde dédiée au mercure. Le but de cette étude était de mettre en place le dosage de l'ensemble des huit éléments par une seule technique (ICP-MS) pour une application en routine. Préalablement à l'analyse, les échantillons de sol subissent un prétraitement (séchage, tamisage, broyage) puis une minéralisation à l'eau régale. Le minéralisat peut ensuite être dilué avant analyse. Cette dilution permet de réduire les interférences dues aux acides ou à la matrice elle-même mais doit permettre de garder une sensibilité suffisante vis-à-vis des valeurs guides à atteindre. Une chambre de collision (CCT) a été utilisée pour le dosage de certains éléments (As, Cr, Cu et Zn). Le mercure qui possède un effet mémoire important doit faire l'objet d'un traitement spécifique pour permettre de le doser sans arriver à des temps de rinçage excessifs ou risquer des contaminations croisées. Nous avons pour cela utilisé des dopages en or provoquant la complexation du mercure

SUMMARY

In the case of studies of contaminated sites, arsenic, cadmium, chromium, copper, lead, zinc and mercury are almost always analyzed. Guide values are used to express the level of pollution depending on the future use of the site. Environmental laboratories usually quantify those elements using two different analytical methods. One for the first seven metals, the second one dedicated to mercury. The aim of this study was to set up the analysis of the eight elements by only one method (ICP-MS) for a routine use. Previously to the analysis, soil samples are pre treated (drying, milling, grinding) and digested with aqua regia. The digestate can be diluted before analysis. This dilution helps to reduce interferences due to acids but must remain sensitive enough compared to the guide values. A collision chamber (CCT) was used to analyse some elements (As, Cr, Cu and Zn). The analysis of mercury which has an important memory effect must be specifically treated to prevent a long rinsing time or a cross contamination. We used gold spiking to aggregate mercury and reduce the phenomenon to an acceptable level. When it was possible, many isotopes were studied to be able to observe interferences. After all the parameters were established, the validation was particularly focused on the limits of quantification, the specificity, the repeatability and

pour ramener ce phénomène à un niveau acceptable. Dans la mesure du possible, plusieurs isotopes ont été étudiés afin de pouvoir visualiser les interférences possibles. Une fois l'ensemble des paramètres fixés, la validation de la méthode a été réalisée en particulier sur les éléments de limite de quantification, de spécificité, de répétabilité et de justesse pour chaque élément. Cette méthode s'avère compatible avec le domaine d'application concerné et facile à utiliser en routine.

MOTS-CLÉS

ICP-MS, métaux lourds, analyse, sols, sites pollués.

the accuracy of each element. This method fulfils the scope of application needed and is easy to use in routine.

KEY-WORDS

ICP-MS, heavy metals, analysis, soils, contaminated sites.

Introduction

Dans le cadre d'études de sols sur des sites pollués ou potentiellement pollués, les huit métaux lourds (arsenic, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb, zinc et mercure) font l'objet d'une attention particulière (1). Ils sont quasi-systématiquement demandés en analyse. Mais, dans les laboratoires d'environnement, la mesure de ces métaux se fait en général par deux techniques différentes. D'un côté le mercure est analysé par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ou par spectrométrie de fluorescence atomique (SFA) après un traitement spécifique (réduction et vapeurs froides par exemple) (2). D'un autre côté, les sept autres métaux sont analysés par SAA ou par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) (3, 4).

L'utilisation de l'ICP-MS dans ce type d'études permet d'envisager le dosage de tous ces métaux lors de la même analyse. Nous verrons lors de cette étude les difficultés soulevées par la mise en place de cette méthode et les éléments de validation qui ont pu être réalisés.

Les huit métaux lourds sont retrouvés très souvent sur les sites pollués, en effet ceux-ci (hors mercure) sont listés parmi les dix premières sources de pollution (tableau I). Le mercure lui intervient dans un peu plus de 4% des cas. Dans ces circonstances, le besoin analytique lors

d'études de ces sites porte pour les métaux au moins sur ces huit éléments, d'où l'intérêt de disposer d'une méthode d'analyse simple pour les doser en une fois. L'évaluation de la pollution d'un site peut se faire sur la base de la comparaison à des valeurs guides (5). L'une des catégories de valeurs est appelée VDSS (valeur de définition de source-sol). Elle permet de définir la source de pollution constituée par un sol. C'est à partir de ce jeu de valeurs que nous allons établir notre domaine de travail analytique. Sachant qu'il est souhaitable d'avoir des limites de quantification inférieures ou égales à 10% de la valeur guide (tableau II). Le mercure, le cadmium et l'arsenic sont les métaux pour lesquels la plus grande sensibilité devra être atteinte. Les limites de quantification actuelles sont celles obtenus en SFA pour le mercure et en ICP-AES pour les autres métaux.

Tableau II : Valeurs guides et limites de quantification (LQ).

Polluant	VDSS (mg/kg)	LQ souhaitables (mg/kg)	LQ actuelles (mg/kg)
Pb	200	20	5
Zn	4500	450	10
Cr	65	6,5	5
Cu	95	9,5	5
As	19	1,9	1
Ni	70	7	1
Cd	10	1	1
Hg	3,5	0,35	0,1

Tableau I : Principales pollutions constatées sur sites pollués.

Polluant	Occurrence
Hydrocarbures	40,26 %
H.A.P.	17,52 %
Pb	17,80 %
Zn	10,45 %
Solvants halogénés	14,47 %
Cr	15,54 %
Cu	14,55 %
As	12,39 %
Ni	10,09 %
Cd	6,33 %

Matériel et méthodes

Le protocole de prétraitement des sols avant analyse des métaux est utilisé en routine au laboratoire. Il est efficace, conforme aux normes en vigueur et indépendant du choix analytique en aval. Il ne fait donc pas l'objet de modifications pour le dosage en ICP-MS. Ce prétraitement est constitué de deux étapes avant analyse : préparation puis minéralisation. La préparation permet de travailler sur un sous échantillon suffisamment

homogène pour être représentatif de l'échantillon reçu au laboratoire. L'échantillon est séché dans une étuve à 40°C pendant au moins 16 heures. Il est ensuite émotté avant d'être passé sur un tamis de 2 mm. La partie inférieure à 2 mm est ensuite broyée afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 250 µm. La minéralisation est réalisée sur environ exactement 0,5 g de cette poudre avec 6 ml d'acide chlorhydrique et 2 ml d'acide nitrique (eau régale). Cette étape se fait à 95°C pendant 75 minutes sur un bloc chauffant. Le minéralisat est ensuite ajusté à 50 ml.

Une dilution adaptée doit être ensuite réalisée avant analyse par ICP-MS. Un appareil de la marque Thermo Electron modèle X7 a été utilisé pour cette étude. Celui-ci est équipé d'une chambre de collision (CCT) alimentée avec un mélange He/H₂.

Résultats et discussion

Gestion de la matrice eau régale

Les acides utilisés pour la minéralisation (eau régale) amènent un effet de matrice important pour le dosage en ICP-MS. D'autre part l'eau régale présente un caractère corrosif non négligeable qui peut agir sur certaines parties de l'appareil. Il est donc important de diminuer l'effet de matrice apporté par l'eau régale en diluant le minéralisat. Cette dilution devant tout de même permettre de garder assez de sensibilité vis-à-vis des limites de quantification à atteindre. Une dilution au dixième dans l'eau déminéralisée a été tout d'abord étudiée. Deux gammes d'étalonnage complètes sont analysées.

On observe d'une part que le chrome est inexploitable sur tous les points de gamme et d'autre part que le bruit de fond dans les blancs est très important sauf pour le cadmium, le plomb et le mercure. De ce fait, l'appareil ne peut détecter de différence entre les blancs et les étalons les moins concentrés. Nous vérifions ensuite par l'analyse d'une solution d'acide chlorhydrique que cet acide est la source principale de ce bruit de fond pour tous les éléments sauf le mercure.

Nous avons aussi constaté l'effet de l'eau régale sur les cônes de l'appareil par une augmentation significative du signal du nickel sur les blancs. Une dilution plus forte est donc étudiée de la même façon (au cinquantième). Le bruit de fond baisse alors de façon suffisamment significative pour permettre l'exploitation de tous les métaux sur l'ensemble de la gamme d'étalonnage (figure 1). Le mercure pour lequel, la plus grande sensibilité est nécessaire, se comporte très bien en terme de signal et de linéarité. On fait la même observation pour le cadmium. Par contre, l'arsenic présente encore un bruit de fond inquiétant en comparaison au premier point d'étalonnage à 0,2 µg/l. Ceci pourra rendre la

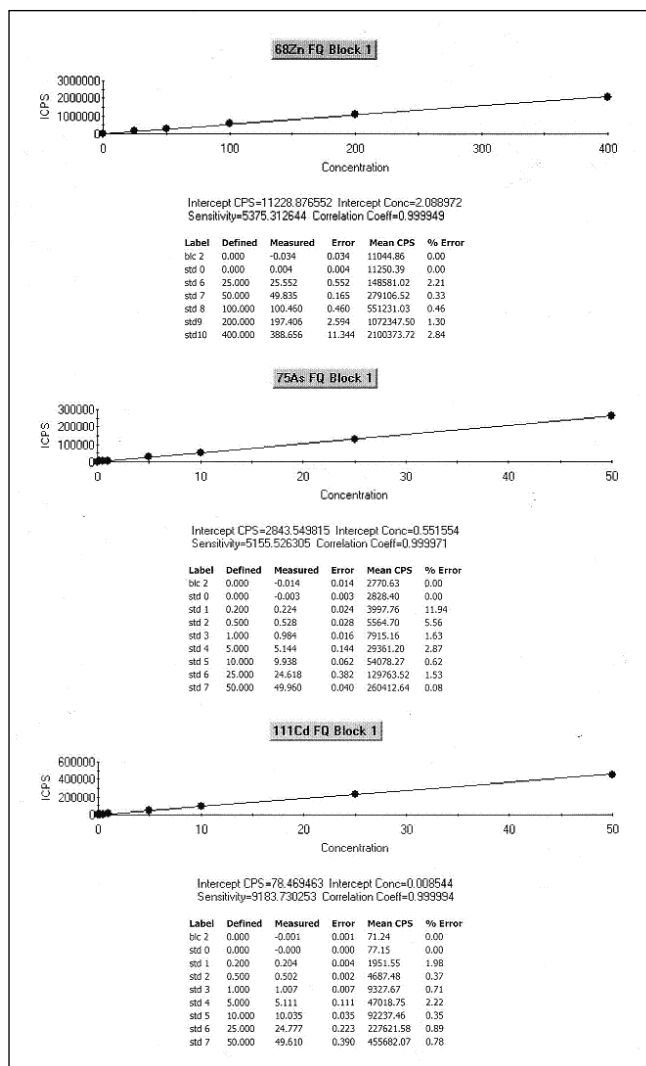


Figure 1 : Droites d'étalonnage du zinc, de l'arsenic et du cadmium.

validation de la limite de quantification difficile à ce niveau de concentration. Par conséquent, une attention particulière sur les risques de contamination est apportée sur le processus entier. A ce niveau de dilution, les blancs ne présentent pas un signal en nickel significativement plus élevé.

Donc avec une dilution au cinquantième, l'eau régale présente un effet de matrice suffisamment réduit pour permettre un étalonnage satisfaisant sur l'ensemble des métaux et un caractère corrosif atténué de façon acceptable. Par contre, on atteint la limite de sensibilité pour l'arsenic et il n'est donc pas utile d'étudier une dilution plus importante du minéralisat.

Gestion de l'effet mémoire du mercure

Le mercure a tendance à se fixer facilement dans les circuits de prélèvement et d'introduction. Il présente donc un effet mémoire important qui peut compliquer son dosage en présence d'échantillons potentiellement contaminés. La première conséquence peut être la contamination d'un échantillon par un autre, la seconde

peut être un allongement très significatif des temps de rinçage entre échantillons.

Nous avons procédé à l'analyse d'échantillons dopés à 1 µg/l en mercure et observé les temps de rinçage nécessaires pour revenir à la ligne de base. Un temps de rinçage variant entre 60 et 100 secondes s'avère suffisant. Mais si on injecte un échantillon blanc contenant de l'or à 200 µg/l ensuite, on observe une libération de mercure dans le système et donc un temps de rinçage plus long. Ceci confirme bien que du mercure s'est déposé dans le système et que l'or par complexation du mercure permet de l'évacuer. L'or a donc été ensuite directement ajouté à la solution de rinçage. On obtient ainsi pour le mercure un comportement similaire à celui des autres métaux avec des temps de rinçage équivalent.

Validation de la méthode

Les essais précédents nous ont permis de trouver les meilleurs paramètres analytiques. Nous avons ensuite vérifié que cette méthode satisfait à nos critères de qualité en répondant aux exigences de notre processus de validation. Celui-ci passe par la réalisation d'essais codifiés qui nous permettent de vérifier la validité de la méthode en particulier sur les éléments suivants : limites de quantification, spécificité et justesse.

Limite de quantification

Les limites de quantification a priori accessibles ont été évaluées précédemment. Nous allons vérifier que ces limites sont effectivement valides par l'analyse de dix dopages à cette concentration dans la matrice réelle. Les critères de justesse et de fidélité sont vérifiés pour l'ensemble des éléments étudiés. Même l'arsenic qui présente toujours un niveau de bruit de fond élevé passe facilement les critères statistiques avec un écart à la valeur théorique de 3% et un écart type relatif de 3,1%. Finalement, tous les métaux ont été validés avec une limite de quantification inférieure ou égale à celle souhaitée vis-à-vis des valeurs guides (tableau III). On observera tout de même que certains éléments ont des limites de quantification en ICP-MS supérieures à celles obtenues en ICP-AES. C'est le cas pour le zinc, le nickel

Tableau III : Limites de quantification validées en ICP-MS.

Métal	LQ ICP-MS(mg/kg)	LQ souhaitables (mg/kg)
Pb	5	20
Zn	50	450
Cr	5	6,5
Cu	5	9,5
As	1	1,9
Ni	5	7
Cd	1	1
Hg	0,25	0,35

et le mercure. Cette différence provient essentiellement de l'écart entre les dilutions utilisées (1/10 en ICP-AES pour 1/50 en ICP-MS). Par ailleurs, l'objectif en terme de limite de quantification étant atteint, nous n'avons pas cherché à les abaisser.

Spécificité

La spécificité de la méthode est vérifiée par ajout dosé à plusieurs niveaux de concentration sur des échantillons réels. Un exemple est donné pour le cuivre avec la figure 2. Cette vérification n'a pas présenté de difficulté particulière que l'échantillon de départ soit faiblement ou fortement chargé et quel que soit le niveau de dopage. La dilution systématique des échantillons au cinquantième permet donc aisément à l'ICP-MS de s'affranchir des effets de la matrice sol.

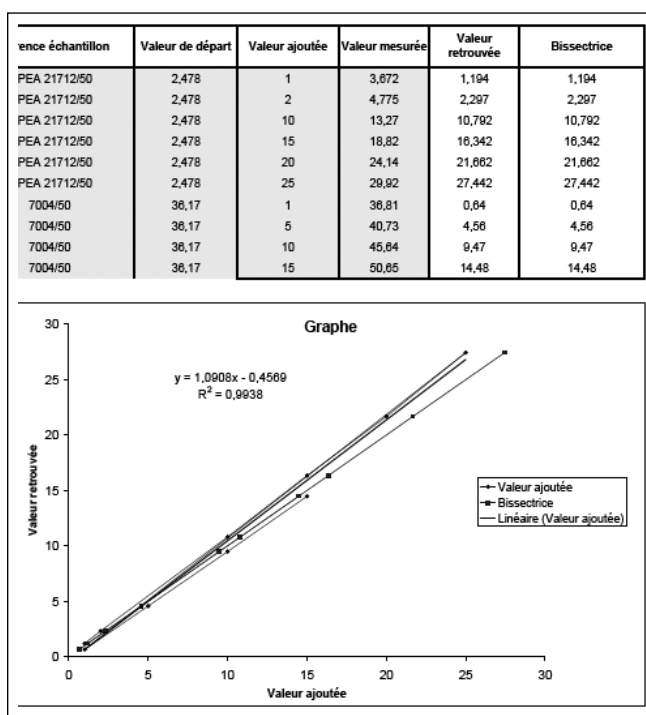


Figure 2 : Étude de la spécificité du cuivre.

Justesse

La vérification de la justesse permet de clore la validation de la méthode. Un matériau certifié est analysé en appliquant l'ensemble de la méthode (Tableau IV). Compte tenu de l'incertitude associée aux valeurs certifiées, l'ensemble des métaux sont conformes. On observe d'ailleurs un très faible écart aux valeurs certifiées (inférieur ou égal à 10%) sauf pour l'arsenic. Pour ce dernier, on obtient un écart de 37% qui reste cependant conforme car l'incertitude sur la valeur certifiée est elle aussi nettement plus importante. L'analyse de l'arsenic sur sol peu contaminé s'avère plus délicate et ce de façon indépendante de la technique

Tableau IV : Étude de justesse sur matériau certifié CRM 026-050.

Métal	Valeur certifiée (mg/kg)	Valeur analyse ICP-MS (mg/kg)	Écart (%)	Conforme
Pb	25,6	22,9	10,5	oui
Zn	140	155	10,7	oui
Cr	27,2	27,1	0,4	oui
Cu	18,8	18,8	0,0	oui
As	5,41	7,4	36,8	oui
Ni	14,4	14,6	1,4	oui
Cd	11,7	11,9	1,7	oui
Hg	2,42	2,7	11,6	oui

analytique choisie. D'autres matériaux certifiés sont alors étudiés pour regarder le comportement de l'arsenic à des concentrations supérieures (tableau V). Un biais positif est systématiquement observé mais celui-ci se réduit de façon importante avec des contaminations croissantes. Cet écart reste néanmoins contenu dans l'incertitude de mesure des matériaux certifiés, il n'est donc pas suffisamment significatif pour remettre en cause cette méthode d'analyse.

Tableau V : Analyse de l'arsenic sur matériaux certifiés.

Matériau	Valeur certifiée (mg/kg)	valeur analyse ICP-MS (mg/kg)	Écart (%)
CRM 7001	10,4	11,9	14
CRM 7002	26,1	27,6	5,8
CRM 7004	42,4	43,4	2,4

Conclusion

L'analyse des huit métaux lourds dans les sols s'avère tout à fait réalisable par ICP-MS. La prise en charge de la matrice de minéralisation peut se faire simplement par une dilution adéquate. La sensibilité de la technique est suffisante pour garantir les limites de quantification nécessaires. L'effet mémoire du mercure peut être géré par un dopage en or à une concentration adaptée. L'ICP-MS présente alors toutes les garanties pour une très bonne validité de dosage des métaux lourds. La méthode est ensuite simple à mettre en œuvre dans un contexte d'analyses de routine.

Références

1. base de données BASOL sur les sites et sols pollués (ou potentiellement pollués). <http://basol.environnement.gouv.fr>.
2. NF ISO 16772 : Qualité du sol - Dosage du mercure dans les extraits de sol à l'eau régale par spectrométrie d'absorption atomique à vapeur froide ou par spectrométrie de fluorescence atomique à vapeur froide. AFNOR.
3. NF EN ISO 11885 : Qualité de l'eau - Dosage de 33 éléments par spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction. AFNOR.
4. ISO 8288 : Qualité de l'eau - Dosage du cobalt, nickel, cuivre, zinc, cadmium et plomb. Méthodes par spectrométrie d'absorption atomique avec flamme. AFNOR.
5. Gestion des sites (potentiellement) pollués – Version 2. BRGM Editions.