



HAL
open science

Applications du couplage torche à plasma/spectrométrie de masse à la recherche d'éléments traces en eau potable et dans des saumures

Christophe Rosin

► To cite this version:

Christophe Rosin. Applications du couplage torche à plasma/spectrométrie de masse à la recherche d'éléments traces en eau potable et dans des saumures. Médecine humaine et pathologie. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1993. Français. NNT : 1993NAN12093 . tel-01747930

HAL Id: tel-01747930

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747930v1>

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE NANCY I

1993

GROUPE DE FORMATION DOCTORALE "BIOLOGIE-MEDICAMENT"

THESE

Présentée et soutenue publiquement

le 14 juin 1993

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE NANCY I

Mention CHIMIE ET MICROBIOLOGIE DE L'EAU

par

Christophe ROSIN

Titulaire du Diplôme d'Etudes Approfondies
"Chimie et Microbiologie de l'Eau"

Sujet :

**Applications du couplage
Torche à Plasma / Spectrométrie de Masse
à la recherche d'éléments traces en eau
potable et dans des saumures**

MEMBRES DU JURY

Président : P. HARTEMANN (Université de NANCY I)
Rapporteur : M. ASTRUC (Université de Pau)
Rapporteur : M. PAGEL (CREGU)
Juges : O. EVRARD (Université de NANCY I)
M. MORLOT (Laboratoire d'Hygiène et de Recherche en Santé Publique)
L. MOUNIER (Fisons Instruments)



104 030267 8

UNIVERSITE DE NANCY I

GROUPE DE FORMATION DOCTORALE "BIOLOGIE-MEDICAMENT"

Président : G. SIEST, Professeur de Biochimie Pharmacologique
(URA CNRS 597 - Centre du Médicament - U.F.R. PHARMACIE - NANCY)

Membres du Bureau

Collège I : (Professeurs)

J. ATKINSON, Professeur de Pharmacologie cardiovasculaire
Pharmacologie cardiovasculaire - U.F.R. PHARMACIE - NANCY

A.M. BATT, Professeur de Toxicologie
URA CNRS 597 - U.F.R. PHARMACIE - NANCY

J.C. BLOCK, Professeur Santé Environnement
Santé et Environnement - U.F.R. PHARMACIE - NANCY

J.C. JARDILLIER, Professeur de Biochimie
GIBSA - U.F.R. PHARMACIE - REIMS

J.P. KANTELIP, Professeur en Pharmacologie Fondamentale
Pharmacologie - U.F.R. MEDECINE - BESANCON

B. KRAFFT, Professeur de Biologie du Comportement
URA CNRS 1293 - U.F.R. STB - VANDOEUVRE

V. LOPPINET, Professeur de Chimie Thérapeutique
Chimie et Biochimie des Vecteurs supramoléculaires biologiquement actifs
U.F.R. PHARMACIE - NANCY

P. NETTER, Professeur de Pharmacologie
URA CNRS 1288 - U.F.R. MEDECINE - VANDOEUVRE

A. NICOLAS, Professeur de Chimie Analytique
URA CNRS 597 - U.F.R. PHARMACIE - NANCY

L. SCHWARTZBROD, Professeur de Virologie - Immunologie
Dépt. Microbiologie - U.F.R. PHARMACIE - NANCY

P. VERT, Professeur de Pédiatrie
INSERM U272 - U.F.R. MEDECINE - NANCY

Collège II : (Maîtres de conférences)

J. MOUNIE, Docteur ès Sciences Pharmaceutiques et biologiques
Formation Biochimie Pharmacologique - U.F.R. PHARMACIE - DIJON

D. DESOR, Docteur de Biologie du Comportement
URA CNRS 1293 - U.F.R. STB - VANDOEUVRE

AVANT PROPOS

Au terme de ce travail, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué, de quelque façon que ce soit, à la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur P. Hartemann qui m'a accueilli au sein de son laboratoire pour effectuer ces travaux et qui, par ses conseils avisés, m'a permis de les mener à bien.

A monsieur M. Pagel, je voudrais exprimer ma reconnaissance pour m'avoir guidé de façon attentive et rigoureuse durant cette étude. Je le remercie vivement de me faire l'honneur aujourd'hui de juger ce travail. Enfin, je lui exprime ma plus profonde gratitude pour m'avoir permis d'effectuer ce travail de recherche dans la cadre de mon service national actif.

Je remercie monsieur M. Astruc pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et de me faire l'honneur de participer à ce jury.

Monsieur M. Morlot m'a permis de mener à bien ces travaux dans de très bonnes conditions en m'accueillant au sein de son équipe. Il a toujours fait preuve d'une grande disponibilité malgré ses multiples occupations. Je le remercie, enfin, pour la confiance dont il a toujours fait preuve à mon égard.

Je voudrais également remercier messieurs L. Mounier et O. EVRARD pour avoir accepté de participer à ce jury.

Ce travail a bénéficié du soutien financier du Laboratoire d'Hygiène et de Recherche en Santé Publique, de l'Institut de Recherches Hydrologiques et de Fisons Instruments. Je remercie ces trois organismes pour leur aide.

Ma reconnaissance va également à l'ensemble du personnel du LHRSP et du CREGU qui m'a accueilli et aidé durant ces quelques années.

Ce travail ne serait pas ce qu'il est sans les nombreuses discussions et critiques autour de ce mémoire. Je remercie en particulier madame Français, madame Ganne, ainsi qu'Isabelle, Marie Hélène et Hervé pour leurs remarques pertinentes et leurs critiques constructives.

Je réserve une mention particulière pour l'équipe d'étudiants, et d'ex-étudiants du laboratoire.

A tous ceux qui n'ont pas été cités dans ces lignes, j'exprime toute ma profonde gratitude. Qu'ils ne soient pas oubliés.

SOMMAIRE

| | |
|------------------------|---|
| RESUME | 2 |
| LISTE DES FIGURES | 3 |
| LISTE DES TABLEAUX | 6 |
| LISTE DES ABREVIATIONS | 9 |

INTRODUCTION GENERALE

10

CHAPITRE I - COUPLAGE TORCHE A PLASMA SPECTROMETRIE DE MASSE

| | |
|---|----|
| I-1 INTRODUCTION | 13 |
| I-2 ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE | 14 |
| I-2-1 Historique | 14 |
| I-2-2 Principe et théorie sur l'ICP-MS | 15 |
| I-2-2-1 Introduction des échantillons | 16 |
| I-2-2-2 Chimie du plasma | 18 |
| I-2-2-3 L'interface | 21 |
| I-2-2-4 Le spectromètre de masse | 25 |
| I-2-2-5 Calibration et acquisition des données | 29 |
| I-2-3 Sources d'interférences | 31 |
| I-2-3-1 Interférences spectrales | 31 |
| I-2-3-1-1 Origines | 31 |
| I-2-3-1-2 Corrections | 36 |
| I-2-3-2 Interférences non spectrales | 39 |
| I-2-3-2-1 Origines | 39 |
| I-2-3-2-2 Corrections | 42 |
| I-3 MATERIELS ET METHODES | 46 |
| I-3-1 Matériels | 46 |
| I-3-1-1 ICP-MS | 46 |
| I-3-1-2 Etalons | 46 |
| I-3-2 Méthodes | 46 |
| I-3-2-1 Préparation des échantillons | 46 |
| I-3-2-2 Méthodes d'analyses | 47 |
| I-4 OPTIMISATION DE LA TECHNIQUE | 47 |
| I-4-1 Optimisation de l'ionisation | 47 |
| I-4-1-1 Choix de la nébulisation | 48 |
| I-4-1-2 Optimisation du débit de gaz de nébulisation | 52 |
| I-4-2 Optimisation du transfert et de la détection des ions | 54 |
| I-4-3 Optimisation des conditions de prélèvement | 55 |

| | |
|--|----|
| I-5 ETUDE DES SPECIFICATIONS DE L'ICP-MS | 62 |
| I-5-1 Etudes sur eaux synthétiques..... | 62 |
| I-5-1-1 Sensibilité | 62 |
| I-5-1-2 Gamme de linéarité..... | 63 |
| I-5-1-3 Précision, justesse et reproductibilité des analyses..... | 65 |
| I-5-2 Etudes sur des eaux naturelles..... | 66 |
| I-5-2-1 Analyse de standards..... | 66 |
| I-5-2-2 Comparaison de résultats obtenus par ICP-MS, AASF et ICP-AES..... | 66 |
| I-6 EFFETS DE MATRICE..... | 69 |
| I-7 CONCLUSION..... | 75 |

| |
|---|
| <p align="center">CHAPITRE II - APPLICATION DE L'ICP-MS A L'ETUDE DE L'ELIMINATION DES MICROPOLLUANTS MINERAUX SUR UNE FILIERE DE POTABILISATION</p> |
|---|

| | |
|--|-----|
| II-1 INTRODUCTION | 76 |
| II-2 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE | 77 |
| II-2-1 Formes métalliques présentes dans les eaux naturelles..... | 78 |
| II-2-2 Techniques d'approches de spéciation des éléments..... | 79 |
| II-2-2 Elimination des micropolluants minéraux en filière de potabilisation | 83 |
| II-3 MATERIELS ET METHODES | 92 |
| II-3-1 Filières de traitement étudiées | 92 |
| II-3-2 Prélèvements et analyses..... | 95 |
| II-3-3 Techniques de spéciation..... | 95 |
| II-4 RESULTATS..... | 96 |
| II-4-1 Mise au point des techniques de spéciation | 96 |
| II-4-1-1 Filtration..... | 97 |
| II-4-1-2 Dialyse in situ..... | 98 |
| II-4-1-3 Chélation sur résines..... | 101 |

| | |
|--|---------|
| II-4-2 Suivi des micropolluants minéraux en filière de potabilisation | 103 |
| II-4-2-1 Caractéristiques de l'eau étudiée..... | 103 |
| II-4-2-2 Efficacité globale des filières de traitement | 104 |
| II-4-2-3 Elimination des micropolluants minéraux en filière de traitement | 105 |
| II-4-2-4 Variations saisonnières de la qualité de l'eau de la Moselle et incidence sur les teneurs en micropolluants minéraux de l'eau traitée | 110 |
| II-4-2-5 Paramètres liés à l'élimination des micropolluants minéraux..... | 111 |
| II-4-2-6 Rôle des différentes étapes de traitement sur l'élimination des éléments minéraux..... | 112 |
| II-4-2-7 Rôle des étapes de traitement sur la répartition des différentes formes métalliques..... | 114 |
| II-4-2-8 Analyses de boues et de charbons actifs..... | 120 |
| II-5 DISCUSSION..... | 125 |
| II-6 CONCLUSION | 130 |

| |
|--|
| CHAPITRE III - APPLICATION DE L'ICP-MS A L'ANALYSE D'INCLUSIONS FLUIDES DANS LES FORMATIONS SALIFERES |
|--|

| | |
|--|-----|
| III-1 INTRODUCTION | 132 |
| III-2 SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE | 133 |
| III-2-1 Les inclusions fluides dans la halite | 133 |
| III-2-2 Observation et analyse des inclusions fluides | 134 |
| III-3 ASPECTS ANALYTIQUES | 138 |
| III-3-1 Interférences spectrales et choix des isotopes | 138 |
| III-3-2 Interférences non spectrales | 139 |
| III-3-3 Mise au point de techniques d'analyse de microvolumes par ICP-MS en vu du dosage d'éléments traces dans les grosses inclusions fluides | 142 |
| III-3-3-1 Acquisition en flux segmenté | 142 |
| III-3-3-2 Acquisition en temps résolu (TRA) | 144 |

| | |
|--|-----|
| III-4 MISE AU POINT DE TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS D'INCLUSIONS FLUIDES DANS LA HALITE | 150 |
| III-4-1 Mise au point d'une technique de broyage et d'élution des inclusions primaires | 150 |
| III-4-2 Mise au point d'une technique d'extraction individuelle des inclusions secondaires..... | 154 |
| III-4-2-1 Technique de prélèvement..... | 154 |
| III-4-2-2 Validation des résultats | 157 |
| III-5 APPLICATION AU FORAGE DE FOISSIAT DP 104..... | 160 |
| III-5-1 Le bassin géologique de la Bresse | 160 |
| III-5-2 Les inclusions fluides de la halite limpide..... | 163 |
| III-5-3 Les inclusions fluides des chevrons | 170 |
| III-5-4 : Interprétations des données | 174 |
| III-6 CONCLUSION | 176 |

| | |
|----------------------------|-----|
| CONCLUSION GENERALE | 178 |
|----------------------------|-----|

| | |
|------------------------------------|-----|
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 181 |
|------------------------------------|-----|

| | |
|----------------|-----|
| ANNEXES | 192 |
|----------------|-----|



RESUME

La technique de couplage Torche à plasma-Spectrométrie de Masse a été appliquée à la recherche d'éléments minéraux à l'état de traces dans l'eau. Deux exemples d'applications sont décrits : dans des eaux faiblement minéralisées (en filière de potabilisation) et dans des saumures piégées issues d'un gisement salifère (inclusions fluides).

Les performances analytiques et les spécifications de cette technique ont été étudiées après une optimisation des conditions opératoires et des conditions de prélèvements.

Des limites de détection inférieures à 100 ng/l ont été obtenues pour la plupart des soixante éléments dosables. Des effets de matrice sont observés lors de l'analyse de solutions fortement minéralisées (> 1 g/l). La manifestation de ces interférences dépend essentiellement des caractéristiques de l'analyte et de la matrice, en particulier de leur masse atomique et énergie d'ionisation.

Cette technique a ensuite été appliquée à l'étude de l'élimination des micropolluants minéraux en filière de potabilisation. Les caractéristiques de cette technique évitent le dopage de la filière de traitement (grâce à la bonne sensibilité de la technique) et permettent d'élargir le champ d'investigation à plus de soixante éléments minéraux.

Dix neuf éléments présents à des teneurs généralement inférieures à 100 µg/l ont pu être mis en évidence dans l'eau brute lors de cette étude. Neuf de ces éléments présentent un abattement final supérieur à 50 % essentiellement grâce aux premières étapes de traitement (coagulation/floculation/sédimentation). Les autres éléments sont mal éliminés par la filière de traitement ou sont issus d'un relargage par les installations. Des travaux de spéciation par chélation sur résine, dialyse *in situ* et filtration sur membrane ont montré que les formes particulières et colloïdales sont bien éliminées par la filière de traitement alors que les éléments présents en eau brute sous forme soluble traversent la filière de traitement sans être affectés.

La seconde application de cette technique est la caractérisation chimique d'inclusions fluides issues d'un gisement salifère. Ces inclusions, piégées dans le sel, constituent en effet, une source d'information intéressante pour étudier la diagenèse d'un bassin géologique et l'aptitude de celui-ci à stocker des déchets.

Le faible volume des saumures et leur très forte minéralisation constituent les deux obstacles majeurs à la détermination de leur composition chimique. Deux protocoles de prélèvement ont été élaborés pour extraire ces inclusions. Le premier, pour les plus grosses inclusions (>200 µm) consiste en un prélèvement par microcapillaire sous loupe binoculaire. Le second, pour les plus petites inclusions, est basé sur une extraction après broyage dans un solvant organique anhydre. Les nombreux tests réalisés ont permis de valider les protocoles de prélèvements et d'analyses. Cette technique a ensuite été appliquée au bassin salifère de la Bresse.

| |
|--------------------------|
| LISTE DES FIGURES |
|--------------------------|

| |
|---|
| CHAPITRE I - COUPLAGE TORCHE A PLASMA SPECTROMETRIE DE MASSE |
|---|

- Figure I-1** : Représentation schématique du couplage Torche à Plasma-Spectrométrie de masse.
- Figure I-2** : Nébuliseurs pneumatiques à flux coaxiaux et à flux croisés.
- Figure I-3** : Système d'introduction d'échantillon pneumatique
- Figure I-4** : Interface d'extraction des ions en ICP-MS
- Figure I-5** : Géométrie des lentilles électrostatiques d'un ICP-MS
- Figure I-6** : Représentation schématique d'un filtre de masse quadripolaire
- Figure I-7** : Diagramme de stabilité des ions transmis par un filtre quadripolaire.
- Figure I-8** : Effet de mémoire du cobalt avec nébulisation à flux coaxiaux (Meinhardt) et nébulisation à flux croisés (V'Groove)
- Figure I-9** : Effet de mémoire du plomb avec nébulisation à flux coaxiaux (Meinhardt) et nébulisation à flux croisés (V'Groove)
- Figure I-10** : Effet de mémoire de l'uranium avec nébulisation à flux coaxiaux (Meinhardt) et nébulisation à flux croisés (V'Groove)
- Figure I-11** : Evolution normalisée (100% d'abondance naturelle) du signal du béryllium , de l'indium et de l'uranium en fonction du débit de gaz de nébulisation.
- Figure I-12** : Incidence du débit de nébulisation sur la formation d'oxydes et d'espèces doublement chargées
- Figure I-13** : Impact de la température et de la minéralisation de l'eau sur le dosage d'éléments traces.
- Figure I-14** : Influence des délais de conservation sur l'adsorption d'éléments minéraux sur les parois d'un flacon de polyéthylène.
- Figure I-15** : Seuils de détection obtenus par ICP-MS pour différents éléments.
- Figure I-16a** : Gamme de linéarité du béryllium
- Figure I-16b** : Gamme de linéarité de l'uranium
- Figure I-17** : Evolution de la précision et de la justesse en fonction de la concentration en Indium
- Figure I-18** : Reproductibilité des analyses par ICP-MS pendant 4 heures : 1 analyse /10 mn
- Figure I-19** : Analyse par ICP-MS du standard 1643 C
- Figure I-20** : Dispersion des résultats dans une matrice chlore de minéralisation croissante.
- Figure I-21** : Evolution du signal des analytes en fonction de la minéralisation de la matrice.
- Figure I-22** : Evolution de l'atténuation moyenne du signal des l'analytes en fonction de la masse atomique de la matrice (sodium, baryum et uranium).
- Figure I-23** : Evolution du signal de divers analytes dans une matrice potassium.

**CHAPITRE II - APPLICATION DE L'ICP-MS A L'ETUDE DE L'ELIMINATION DES
MICROPOLLUANTS MINERAUX SUR UNE EN FILIERE DE POTABILISATION**

Figure II-1: Répartition des différentes espèces métalliques en fonction de leur taille (selon Florence, 1982 ; De Mora et Roy, 1983 ; Batley, 1989).

Figure II-2 : Potentiel ionique des divers éléments (selon Montiel *et al.*, 1984)

Figure II-3 : Présentation de la filière E. Imbeaux et de la filière pilote.

Figure II-4 : Cinétique de dialyse de solutions étalons pour des seuils de coupure de 1000 et 50000 daltons (concentration initiale en éléments métalliques du milieu : 100 µg/l)

Figure II-5 : Cinétique de dialyse d'une eau superficielle et d'une eau en sortie de filière de traitement pour des seuils de coupure de 1000 et 50000 daltons

Figure II-6 : Elimination de l'oxydabilité au KMnO₄ sur les différentes filières de traitement.

Figure II-7 : Evolution des teneurs en strontium en eau traitée en fonction des teneurs en eau brute .

Figure II-8 : Elimination du fer et de l'aluminium en sortie de filières en fonction des teneurs en eau brute.

Figure II 9: Evolution des teneurs et de l'abattement de l'aluminium et de l'uranium en fonction du pH de l'eau traitée.

Figure II-10 : Evolution des différentes formes du bore du strontium et du baryum aux différentes étapes de traitement de potabilisation

Figure II-11 : Répartition des différentes formes métalliques de l'aluminium et du manganèse en filière de potabilisation

Figure II-12 : Répartition des différentes formes métalliques du cuivre et du zinc en filière de potabilisation .

Figure II-13 : spectre semi-quantitatif réalisé par ICP-MS sur une boue minéralisée. les masses atomiques sont représentées en abscisse en fonction de l'intensité du signal (Hz)

Figure II-14 : Evolution des teneurs en éléments minéraux du charbon actif de la filière pilote en fonction de la profondeur du charbon.

Figure II-15 : Spectres de terres rares normalisés à la chondrite d'une boue de floculation de la filière pilote et de la filière E. Imbeaux.

Figure II-16 : Spectres de terres rares normalisés à la chondrite de charbons actifs vierges et issus des deux filières de traitement.

| |
|---|
| <p style="text-align: center;">CHAPITRE III - APPLICATION DE L'ICP-MS A L'ANALYSE D'INCLUSIONS FLUIDES DANS LES FORMATIONS SALIFERES</p> |
|---|

Figure III-1 : Atténuation moyenne du signal dans différentes saumures synthétiques

Figure III-2 : Schéma de principe de l'injection en flux continu

Figure III-3 : Evolution du signal normalisé de 4 terres rares dans une matrice NaCl.

Figure III-4 : Détermination de la zone optimale de dilution par acquisition en mode TRA.

Figure III-5 : Résumé de la procédure analytique retenue pour le dosage des inclusions fluides par ICP-MS

Figure III-6 : protocole de prélèvement des inclusions fluides secondaires

Figure III-7 : Coupe stratigraphique du sondage Foissiat DP 104

Figure III-8 : évolution du brome et du magnésium sur une eau de mer évaporée (d'après Mc Caffrey *et al.*, 1987)

Figure III-9 : Evolution des teneurs en magnésium dans les inclusions fluides et dans l'eau de mer évaporée en fonction des teneurs en brome.

Figure III-10 : Evolution de (Cl-Na) dans les inclusions fluides et dans l'eau de mer évaporée en fonction des teneurs en brome.

Figure III-11 : Evolution des teneurs en chlore en fonction des teneurs en brome sur une eau de mer évaporée et dans les inclusions fluides.

Figure III-12 : Teneurs en calcium en fonction des teneurs en brome sur une eau de mer évaporée et dans les inclusions fluides.

Figure III-13 : Evolution des teneurs en sodium en fonction des teneurs en brome sur une eau de mer évaporée et dans les inclusions fluides.

Figure III-14 : Evolution du rapport Na / Cl molaire en fonction du rapport Cl /Br pondéral sur une eau de mer évaporée et dans les inclusions fluides.

Figure III-15 : Corrélation entre les teneurs en calcium et les teneurs en magnésium sur une eau de mer évaporée et dans les inclusions fluides de la halite limpide.

Figure III-16 : Evolution du rapport Ca/Sr dans les inclusions fluides primaires en fonction de la profondeur.

| |
|---------------------------|
| LISTE DES TABLEAUX |
|---------------------------|

| |
|---|
| CHAPITRE I - COUPLAGE TORCHE A PLASMA SPECTROMETRIE DE MASSE |
|---|

Tableau I-1 : Calcul de l'efficacité d'ionisation du plasma d'après l'équation de Saha

Tableau I-2 : Interférences spectrales indépendantes de la matrice

Tableau I-3 : Interférences spectrales dues aux acides

Tableau I-4 : Energies de première et de deuxième ionisation des éléments

Tableau I-5 : Instrumentation et conditions opératoires.

Tableau I-6 : Comparaison de la stabilité du signal et de la sensibilité obtenue par nébulisation à flux coaxiaux et nébulisation à flux croisés.

Tableau I-7 : Valeurs des tensions appliquées aux lentilles électrostatiques optimisées pour un signal maximal de $^{115}\text{In}^+$.

Tableau I-8 : Relargage d'éléments minéraux par différents types de flacons. (+) significatif avec un risque d'erreur de 1%, (-) non significatif avec un risque d'erreur de 1%.

Tableau I-9 : Efficacité comparée de quatre protocoles de lavage des flacons :

Tableau I-10 : Influence de l'acidification des échantillons sur le dosage d'éléments minéraux.

Tableau I-11 : Influence du retard d'acidification sur le dosage d'éléments minéraux.

Tableau I-12 : Comparaison de résultats obtenus par ICP-MS et ICP-AES sur des échantillons d'eaux superficielles dopés (résultats en mg/l).

Tableau I-13 : Comparaison de résultats obtenus par ICP-MS et A.A.S.F. sur des échantillons d'eau minérale dopée. - élément non déterminé, * analyse par absorption atomique.

Tableau I-14 : Composition des matrices synthétiques étudiées.

| |
|--|
| CHAPITRE II - APPLICATION DE L'ICP-MS A L'ETUDE DE L'ELIMINATION DES MICROPOLLUANTS MINERAUX SUR UNE EN FILIERE DE POTABILISATION |
|--|

Tableau II-1 : Normes de potabilité pour les micropolluants minéraux en eau de distribution publique.

Tableau II-2 : Liste des travaux effectués sur l'élimination des micropolluants minéraux en filière de potabilisation en grandeur réelle ou à l'échelle pilote.

Tableau II-3 : Liste des paramètres et des techniques analytiques utilisées au cours de l'étude.

Tableau II-4 : Concentrations mesurées sur une solution étalon multi-élémentaire avant et après filtration sur membrane d'acétate de cellulose à 0,45 µm.

Tableau II-5 : Comparaison de l'efficacité de différents protocoles de nettoyage de sacs de dialyse.

Tableau II-6 : Evaluation de la charge minérale de l'eau de Moselle

Tableau II-7 : Essais de spéciation sur résines chélatantes à partir d'une solution étalon (100 µg/l).

Tableau II-8 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de Moselle à la prise d'eau de Messein (les paramètres notés d'un * sont issus de Dadi, 1991).

Tableau II-9 : Efficacité relative des filières de traitement pour différents paramètres (valeurs moyennes sur 28 mesures)

Tableau II-10 : Liste des éléments détectés systématiquement par ICP-MS sur l'eau brute

Tableau II-11 : Efficacité moyenne d'élimination des micropolluants minéraux par les différentes filières de traitement. (P) sortie pilote, (I) sortie E. Imbeaux, (IL) Sortie E. Imbeaux filtre lent.

Tableau II-12 : Matrice de corrélation entre la température, ou le débit, et les micropolluants minéraux présents dans l'eau brute.

Tableau II-13 : Abattements cumulés des micropolluants minéraux aux différentes étapes des deux filières de traitement.

| |
|--|
| CHAPITRE III - APPLICATION DE L'ICP-MS A L'ANALYSE D'INCLUSIONS FLUIDES DANS LES FORMATIONS SALIFERES |
|--|

Tableau III-1 : Techniques analytiques d'inclusions fluides

Tableau III-2 : Principales interférences spectrales spécifiques à l'analyse de saumures.

Tableau III-3 : Liste des isotopes sélectionnés et abondance relative

Tableau III-4 : Composition relative de 4 saumures synthétiques

Tableau III-5 : Conditions opératoires du couplage FIA/ICP-MS

Tableau III-6 : Conditions opératoires du couplage FIA/ICP-MS

Tableau III-7 : Conditions opératoires des analyses en mode TRA

Tableau III-8 : reproductibilité des acquisitions en mode TRA

Tableau III-9 : Evolution du bruit de fond (Hz) en fonction de la minéralisation de la matrice.

Tableau III-10 : Seuils de détection en mode TRA dans une matrice NaCl de minéralisation croissante.

Tableau III-11 : Sensibilité relative dans les inclusions obtenues par le mode TRA

Tableau III-12 : Caractéristiques et contaminations théoriques de différents solvants utilisés pour l'extraction-élution d'inclusions fluides primaires

Tableau III-13 : Contaminations et rendements d'extraction des différents solvants.

Tableau III-14 : Essais de reproductibilité de la technique de broyage/lessivage (4 répétitions)

Tableau III-15 : Calcul de la balance ionique sur deux inclusions fluides

Tableau III-16: Comparaison des résultats avec d'autres techniques

Tableau III-17 : Comparaison de la composition d'échantillons issus d'une même inclusion

Tableau III-18: Analyse d'une inclusion fluide synthétique par ICP-MS

Tableau III-19 : Evolution des différentes espèces minérales en fonction de l'évaporation de l'eau de mer (d'après Sonnenfeld, 1984)

Tableau III-20 : Analyses d'inclusions fluides individuelles de la halite secondaire du sondage Foissiat DP 104.

Tableau III-21 : Evolution des rapports de concentration des inclusions fluides en fonction de la profondeur.

Tableau III-22 : Eléments traces dans trois inclusions fluides de la halite secondaire.

Tableau III-23 : Composition relative des inclusions fluides issues des chevrons de la halite primaire.

Tableau III-24 : coefficients de corrélation linéaires pour les différents rapports entre éléments en fonction de la profondeur

Tableau III-25 : Comparaison des rapports d'éléments dans les inclusions fluides primaires (chevrons) et secondaires (halite limpide) avec les rapports d'éléments d'une eau de mer évaporée (* Selon Mc Caffrey et al. 1987)

| |
|-------------------------------|
| <i>LISTE DES ABREVIATIONS</i> |
|-------------------------------|

| | |
|-------------------------|--|
| A.A. | : Absorption Atomique |
| A.A.S.F. | : Absorption Atomique Sans Flamme |
| A.S.V. | : Anoding Stripping Voltametry |
| CAG | : Charbon Actif en Grains |
| CAP | : Charbon Actif en Poudre |
| C/F/S | : Coagulation-Floculation-Sédimentation |
| D.S.I.D. | : Direct Sample Insertion Device |
| EDR | : Extended Dynamic Range |
| E.T.V. | : Electro Thermal Vaporisation |
| F.I.A. | : Flow Injection Analysis |
| H.D.E.H.P. | : bis (2-éthylhexyl) hydrogène phosphate |
| H ₂ .M.E.H.P | : 2-éthyl hexyl dihydrogène phosphate |
| HPLC | : Chromatographie Liquide Haute Performance |
| ICP-AES | : Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry |
| PC | : Pulse Counting |
| T.R.A. | : Time Resolved Acquisition |

INTRODUCTION GENERALE

La recherche d'éléments à l'état de trace exige des outils d'analyses rapides, précis, fidèles et de plus en plus sensibles. Aujourd'hui, de nombreuses techniques disponibles sur le marché, sont capables d'analyser les éléments à l'état de traces. Celles-ci regroupent des techniques spectroscopiques élémentaires comme l'absorption atomique en flamme ou à vaporisation électrothermique, la spectrométrie d'émission atomique, ainsi que des techniques électrochimiques comme la polarographie impulsionnelle. Parmi ces techniques, l'absorption atomique avec flamme ne présente pas une sensibilité satisfaisante pour la recherche d'éléments au niveau du microgramme par litre. La vaporisation électrothermique permet d'améliorer nettement la sensibilité de l'absorption atomique mais souffre, malheureusement, d'interférences importantes. De plus, ces deux techniques sont monoélémentaires. La spectrométrie d'émission atomique a connu récemment un essor prodigieux lié à son caractère multi-élémentaire et à la bonne sensibilité obtenue. Toutefois, les nombreuses interférences spectrales et une limite de détection parfois insuffisante pour certaines applications constituent les deux principales limites de cette technique.

Très récemment, le couplage torche à plasma- spectrométrie de masse (ICP-MS) est venu compléter la liste des techniques disponibles pour l'analyse d'éléments traces. Cette technique offre une meilleure limite de détection que la plupart des techniques décrites précédemment et des spectres beaucoup plus simples qu'en spectrométrie d'émission optique.

Outre sa bonne sensibilité, cette technique permet une analyse multi-élémentaire pour plus de soixante éléments (Rosin *et al.*, 1991a ; Rosin *et al.*, 1992a) ainsi que des mesures de rapports isotopiques.

L'objectif de notre étude est :

- dans un premier temps, d'optimiser les conditions opératoires de l'ICP-MS ainsi que les conditions de prélèvements et de conservation des échantillons pour l'analyse d'éléments traces.

- puis, d'estimer les possibilités et les limites de cette nouvelle technique pour l'analyse d'éléments traces dans l'eau.

- de déterminer l'importance des interférences rencontrées en fonction des caractéristiques des échantillons étudiés.

- enfin d'évaluer les apports d'une telle technique à travers deux applications très différentes :

- dans des eaux faiblement minéralisées pour étudier l'élimination de micropolluants minéraux en filière de potabilisation grâce à la bonne sensibilité de la technique.

- dans des matrices beaucoup plus minéralisées et des échantillons de très faibles volumes pour caractériser chimiquement des saumures piégées dans un gisement salifère.

Ce travail se décompose en trois parties principales :

- le premier chapitre présente, après un bref rappel historique de la technique, le principe de l'ICP-MS ainsi que l'origine et les manifestations des interférences rencontrées. L'optimisation des conditions de prélèvements de conservation et d'analyses des échantillons est ensuite réalisé. Enfin l'étude des performances de cette technique est estimée par l'évaluation de paramètres globaux (sensibilité, dynamique, précision), la comparaison avec d'autres techniques et l'analyse de matériaux de référence.

- le second chapitre est consacré à la recherche, par la technique de l'ICP-MS, de micropolluants minéraux en eau superficielle et à l'étude de leur élimination en filière de potabilisation.

- le troisième chapitre présente une autre application de l'ICP-MS à la caractérisation chimique de saumures piégés dans des gisement salifères. Cette étude présente deux difficultés spécifiques : de très faibles volumes recueillis et une matrice très fortement minéralisée qui devront être surmontés par la technique de l'ICP-MS.

**LE COUPLAGE TORCHE A PLASMA
SPECTROMETRIE DE MASSE (ICP/MS)****I-1 INTRODUCTION**

Chaque technique d'analyse offre des possibilités qui lui sont propre mais à ce jour aucune technique élémentaire n'est exempte d'interférences et susceptible de se substituer aux autres.

L'analyse d'éléments minéraux a des niveaux de concentrations de plus en plus bas a mis en évidence que la phase de prélèvement et de conservation des échantillons constituent l'une des premières source d'erreur et de contaminations des échantillons et que l'analyse commençait sur le terrain lors du prélèvement et non au laboratoire.

Ce chapitre décrit, après un bref rappel historique du développement de l'ICP-MS, le principe de cette technique ainsi que les sources d'interférences et les différentes solutions, proposées dans la littérature, pour les supprimer ou les atténuer.

Une optimisation des différents paramètres de cette technique et des conditions de prélèvements et de conservation des échantillons sera ensuite réalisée. Les performances et les limites de cette techniques seront ensuite évaluées par des caractéristiques globales (précision, reproductibilité, limite de détection...) mais aussi par la comparaison des résultats avec ceux obtenus par d'autres techniques et l'analyse de matériaux de références. Enfin une étude spécifique visant à évaluer l'importance des interférences non spectrales en fonction de l'analyte et de la matrice sera réalisée

I-2 ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE

I-2-1 Historique

De nombreuses techniques ont été développées pour l'analyse élémentaire. La gravimétrie a été rapidement dépassée par la colorimétrie puis par des techniques beaucoup plus sophistiquées permettant d'atteindre l'élément total. Citons parmi ces techniques :

- la fluorescence X,
- l'activation neutronique,
- et surtout l'absorption atomique avec flamme ou à vaporisation électrothermique qui a connu récemment un essor considérable.

D'autres techniques comme la polarographie ou la sonde spécifique s'avèrent également très performantes mais ne permettent pas (sans préparation préalable des échantillons) d'accéder à l'élément total.

Au début des années 60, des recherches ont commencé sur les plasmas de gaz rares induits par haute fréquence (plasmas HF ou ICP), servant de sources de photons. Les premiers appareils commercialisés en 1974 ont connu un immense succès, puisqu'il existe aujourd'hui plusieurs milliers d'appareils en fonctionnement dans le monde.

Ce succès est principalement dû à la bonne sensibilité obtenue et au grand nombre d'éléments dosables par cette technique.

Toutefois, le mode de détection optique présente quelques inconvénients :

- la sensibilité obtenue ne s'avère pas toujours suffisante en particulier dans le domaine de l'environnement et de la biologie.
- les spectres obtenus sont très riches en raies et souvent complexes à interpréter (Trassy et Mermet, 1984).
- il existe de nombreuses interférences spectrales qui nécessitent souvent une séparation chimique préalable.

Aussi, trois équipes de chercheurs : celles de Date (Date et Gray, 1981), Houk (Houk et al., 1980) et Douglas (Douglas et French, 1981) ont eu l'idée d'utiliser une autre propriété du plasma : celle d'être une source d'ions. En effet, le plasma peut être défini comme un quatrième état de la matière qui correspond à un gaz ionisé globalement neutre. Une détection des ions formés en fonction de leur masse atomique permet alors de bénéficier des avantages du plasma et de la détection par masse (spectres simples répartis sur seulement quelques masses).

La réalisation d'un tel couplage a nécessité une longue période de mise au point. Les premiers essais réalisés par Gray (1975) avec un plasma à arc continu couplé à un spectromètre de masse quadripolaire, montrent une bonne sensibilité et des spectres simples obtenus à partir d'un taux important de cations monovalents. Toutefois, l'auteur note des effets de matrice sévères dus aux éléments difficilement ionisables. De plus, la température théorique de 5000 °K est atteinte par une petite fraction de l'échantillon seulement entraînant ainsi des difficultés d'ionisation des éléments à énergie élevée et une dissociation incomplète des espèces.

D'autres travaux réalisés avec un M.I.P. (Microwave Induced Plasma) ont montré les mêmes difficultés d'ionisation. C'est pourquoi, les recherches se sont orientées vers un plasma HF (Haute Fréquence) dont la température effective atteint 5000 °K (jusqu'à 8000 °K localement).

Les difficultés résidaient alors essentiellement dans l'extraction des ions à partir d'une température élevée et d'une pression atmosphérique vers le spectromètre de masse sous un vide poussé et à température ambiante.

Depuis les cinq dernières années, la technique de l'ICP-MS, connaît un essor prodigieux, essor à la hauteur des remarquables possibilités qu'offre cette dernière. Aujourd'hui 300 appareils sont en service dans le monde commercialisés principalement sous 3 marques (VG, Perkin Elmer, Finnigan).

I-2-2 Principe et théorie sur l'ICP-MS

Le principe de base de l'ICP-MS peut être résumé très simplement : cette technique est basée sur le couplage de deux technologies éprouvées : une torche à plasma ICP (Inductively Coupled Plasma) pour générer des ions monovalents positifs qui seront ensuite acheminés grâce à une interface, vers un spectromètre de masse quadripolaire dont le rôle est de séparer les ions en fonction du rapport masse atomique / charge (Figure I-1).

L'optimisation du système, la maîtrise des interférences et une bonne exploitation analytique nécessitent toutefois de connaître la chimie du plasma et de l'interface ainsi que le principe de la spectrométrie de masse quadripolaire. C'est pourquoi, quelques notions fondamentales seront données sur le plasma, l'interface et la séparation des ions.

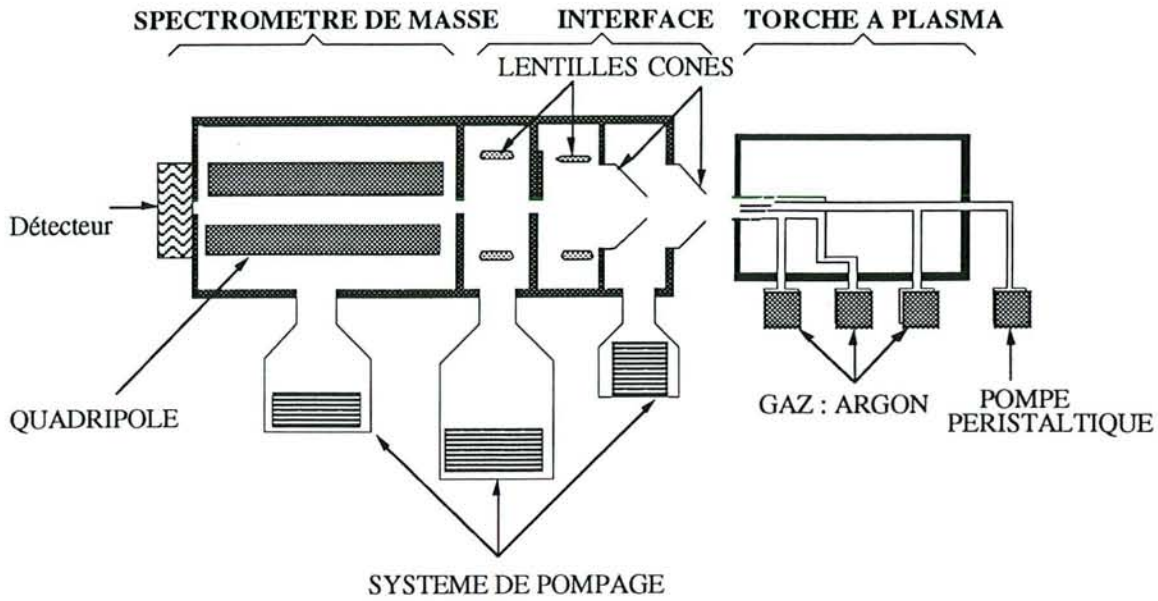


Figure I-1 : Représentation schématique du couplage Torche à Plasma-Spectrométrie de masse.

I-2-2-1 Introduction des échantillons

Tout comme avec la technique de l'ICP optique, de nombreux modes d'introduction des échantillons, détaillés dans le chapitre des interférences, sont disponibles (Koppenaal et Quinton, 1988 ; Jarvis *et al.*, 1992). L'introduction de l'échantillon dans le plasma doit répondre à deux exigences principales :

- l'aérosol doit être suffisamment fin (généralement $< 5 \mu\text{m}$) pour être transporté par un flux gazeux et permettre une bonne efficacité du plasma.
- le temps de séjour au sein du plasma doit être suffisamment long pour volatiliser l'intégralité de l'échantillon.

Le mode le plus utilisé en ICP-MS comme en ICP optique est la nébulisation pneumatique à flux coaxiaux (nébuliseur type Meinhardt) ou à flux croisés (nébuliseur en V) représenté en figure I-2. Ce système d'introduction se compose d'une pompe péristaltique pour acheminer l'échantillon, d'un nébuliseur, pour former le brouillard et d'une chambre de nébulisation pour séparer les gouttelettes les plus fines.

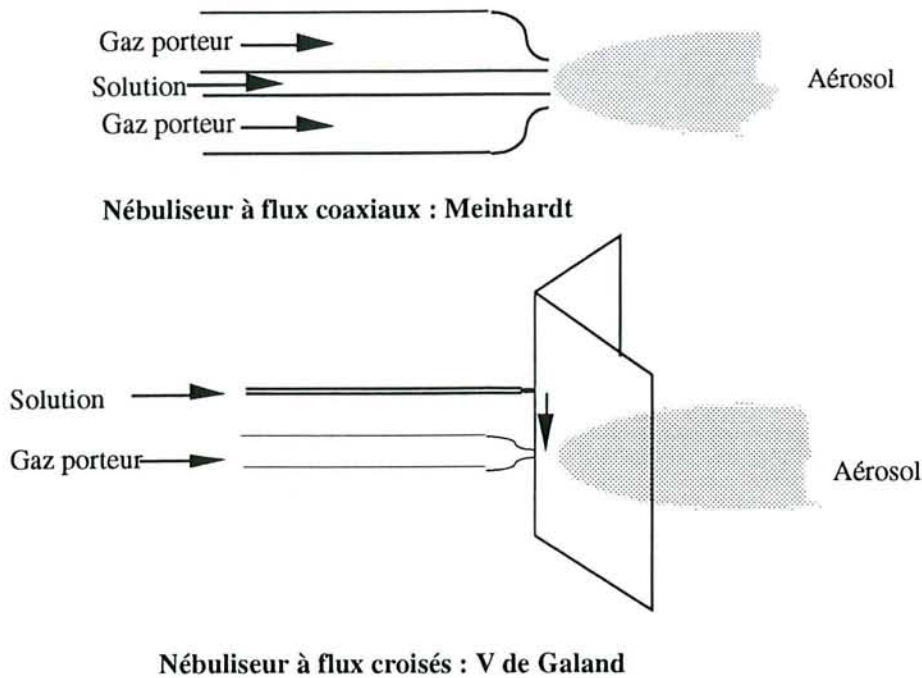


Figure I-2 : Nébuliseurs pneumatiques à flux coaxiaux et à flux croisés.

L'échantillon est acheminé jusqu'au nébuliseur par effet venturi ou à l'aide d'une pompe péristaltique. Celui-ci est transformé en brouillard fin, au niveau du nébuliseur, par turbulence avec le gaz porteur. Le diamètre interne de ce dernier, extrêmement faible (inférieur à 0,5 mm) afin de former un brouillard suffisamment fin, peut être à l'origine d'un bouchage ou être sensible à la viscosité de l'échantillon. Le bouchage se produit à l'extrémité du nébuliseur par évaporation de l'échantillon sous l'effet du débit de gaz, et précipitation de sels lorsque l'échantillon atteint la saturation (Sharp, 1988).

La nébulisation à flux croisés, par contre, est beaucoup moins sensible aux matrices fortement minéralisées (Gray, 1985), mais nécessite une pression de gaz beaucoup plus élevée interdisant l'utilisation en "free running" (sans pompe péristaltique, par effet venturi). L'utilisation de la pompe péristaltique permet une plus faible dépendance par rapport à la viscosité de l'échantillon, un plasma plus stable, et un débit d'eau indépendant du débit de gaz. Toutefois, une plus grande précision est observée par aspiration venturi.

Quelque soit le mode d'introduction retenu, il est nécessaire d'utiliser des capillaires très fins pour atteindre une vitesse d'acheminement de l'échantillon plus élevée et donc un effet de mémoire moins important. Les capillaires utilisés ont un diamètre interne généralement inférieur à 0,5 mm.

La nébulisation pneumatique (à flux croisés ou à flux coaxiaux) génère un aérosol hétérogène renfermant des gouttes de plusieurs dizaines de micromètres qui sont séparées des gouttes les plus fines par la chambre de nébulisation (Figure I-3). Cette chambre permet seulement aux gouttelettes d'un diamètre inférieur à $10\ \mu\text{m}$ d'atteindre le plasma, par effet de sédimentation et impact des gouttelettes les plus grosses à l'extrémité de la chambre. 99 % de l'échantillon est ainsi perdu et drainé à l'égout par une pompe péristaltique. La chambre de nébulisation peut être refroidie afin de limiter la vapeur d'eau qui génère des interférences spectrales et absorbe une fraction de l'énergie du plasma (Hutton et Eaton, 1987).

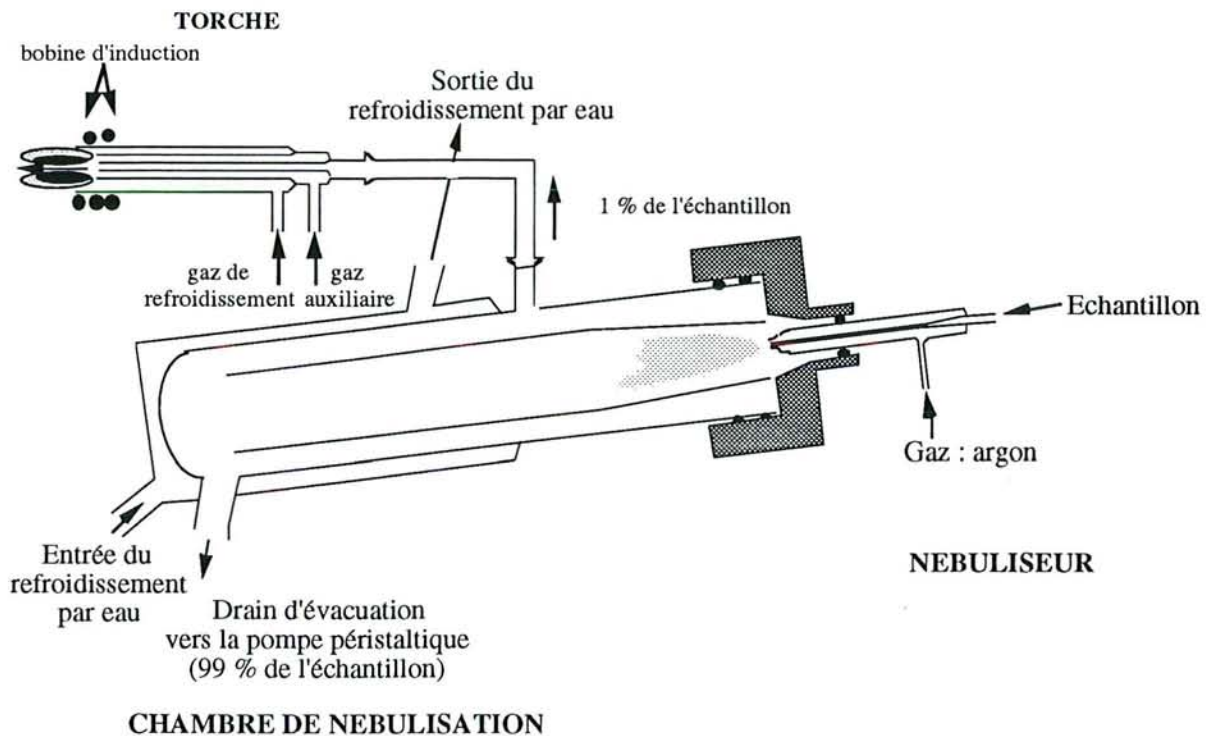


Figure I-3 : Système d'introduction d'échantillon pneumatique

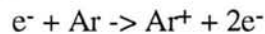
I-2-2-2 Chimie du plasma

Le plasma, souvent considéré comme un quatrième état de la matière, peut être défini comme un gaz à haute température ($5000\ \text{°K}$), avec une forte densité d'ions et d'électrons libres, électriquement neutre.

Le plasma à courant induit (Inductively Coupled Plasma ou ICP) est maintenu par une énergie fournie sous forme de champ électrique par un générateur de radiofréquences. La fréquence du générateur de $27,12\ \text{MHz}$ est obtenue par le montage en série de deux circuits de fréquence de $13,56\ \text{MHz}$ correspondant à la fréquence de résonance d'un quartz. La torche permet un confinement de la décharge dans l'inducteur, et assure le transport de l'échantillon

jusqu'au coeur du plasma. Une bobine de charge autour de la torche à plasma est utilisée pour induire l'énergie de radiofréquence au plasma. Ce plasma constitue une excellente source d'ionisation (10^{14} à 10^{15} électrons / cm^3) confinée dans une zone très étroite de quelques millimètres.

Initialement l'argon n'est pas conducteur, l'atome d'argon est parfaitement symétrique et il n'existe aucun dipôle susceptible d'être excité dans le champ magnétique. Le champ haute fréquence est incapable de générer l'ionisation. C'est pourquoi la décharge est initiée par un circuit tesla produisant un champ électrique et une quantité d'électrons suffisamment élevée pour générer une ionisation locale du flux d'argon. Les électrons ainsi libérés vont être accélérés dans le champ haute fréquence et pouvoir, par collision avec les atomes d'argon, engendrer et entretenir la réaction du plasma :



Lorsque l'argon, partiellement ionisé, atteint la région de la bobine de charge dans laquelle il existe un courant de haute fréquence, celui-ci coupe le champ magnétique et une élévation de température par radiation et conduction se produit générant une "flamme". La puissance du générateur nécessaire pour entretenir le plasma est de 750 à 2000 W.

Le gaz de refroidissement permet de maintenir le plasma à une certaine distance de la torche, évitant ainsi que celle-ci ne fonde. Le gaz auxiliaire agit essentiellement sur la position du plasma. Les débits des gaz jouent un rôle primordial quant à l'efficacité d'ionisation dans le plasma et à la réalisation des différentes étapes de préparation de l'échantillon : désolvatation, minéralisation, volatilisation, dissociation, excitation et ionisation.

La population du plasma

La majorité des ions présents est constituée par de l'argon, ionisé à raison de 0,1 % de l'argon total, avec 10^{15} ions / cm^3 . L'espèce H^+ , ionisée à 1 %, représente $2 \cdot 10^{14}$ ions / cm^3 , alors que O^+ constitue 10^{14} ions / cm^3 . La fraction représentée par l'analyte est très faible, de l'ordre du millionième des espèces totales pour une teneur de 100 $\mu\text{g/l}$.

Le plasma constitue une source d'ionisation efficace capable d'ioniser tous les éléments ayant une énergie de première ionisation inférieure à celle de l'argon (15,76 eV). En fait 54 éléments sont ionisables à plus de 90%. Le % d'ionisation des éléments peut être calculé à partir de l'équation de Saha (Crain *et al.*, 1989).

$$\frac{N_{ij}}{N_{aj}} = \frac{1}{N_e} \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \frac{2Z_{ij}}{Z_{aj}} e^{-e_j/kT}$$

avec :

- N_{ij} concentration en ions de l'espèce j (moles / l)
- N_{aj} concentration en atomes de l'espèce j (moles / l)
- N_e concentration en électrons libres (m^{-3})
- m_e masse de l'électron (Kg)
- k constante de Boltzmann : $1,3807 \cdot 10^{-23}$ (J / K)
- h constante de Planck : $6,6262 \cdot 10^{-34}$ (J s)
- Z_{ij} fonction de partition des ions de l'espèce j
- Z_{aj} fonction de partition des atomes de l'espèce j
- e_j énergie d'ionisation de l'espèce j (J)
- T température d'ionisation (K)

Le nombre d'électrons présents dans le plasma est égal au nombre d'ions puisque le plasma est par définition électriquement neutre.

Selon Crain *et al.* (1989), la température d'ionisation est environ de 7500 K. A partir de l'hypothèse où le plasma est localement en équilibre thermique et sur la base de $Z_{ij}/Z_{aj}=1$, il est possible de calculer le % d'ionisation des différentes espèces. Ceux-ci sont supérieurs à 90 % pour des énergies de premières ionisation inférieures à 8 eV (Tableau I-1). Au contraire pour les espèces présentant des énergies de première ionisation élevées, les pourcentages d'ionisation obtenus sont très faibles (moins de 0,1% pour le chlore : 13 eV). L'équation de Saha permet également d'estimer le taux de formation d'espèces doublement ionisées observées lorsque l'énergie de deuxième ionisation de l'analyte est inférieure à l'énergie de première ionisation de l'argon.

Les résultats expérimentaux diffèrent généralement des prévisions théoriques de l'équation de Saha pour plusieurs raisons:

- il existe des incertitudes de calculs quant à la température d'ionisation et à la densité électronique.

- l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique du plasma n'est pas confirmée.

Contrairement à la spectrométrie d'émission optique (ICP-AES), la torche est assemblée horizontalement pour permettre ensuite l'extraction des ions.

En résumé, le plasma à courant induit constitue une source de cations intéressante avec une prédominance importante des espèces monovalentes. Toutefois, les ions formés le sont à très haute température et à pression atmosphérique entraînant ainsi des difficultés d'extraction.

| | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------------|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|---------------|----------|----------|-------------------------|--------------------------|
| H 0,1 | | | | | | | | | | | | | | | | | He |
| Li 100 | Be 75 | | | | | | | | | | | B 58 | C 5 | N 0,1 | O 0,1 | F 9 10 ⁻⁴ | Ne 6 10 ⁻⁶ |
| Na 100 | Mg 98 | | | | | | | | | | | Al 98 | Si 0,1 | P 33 | S 14 | Cl 0,9 | Ar 0,04 |
| K 100 | Ca 99(1) | Sc 100 | Ti 99 | V 99 | Cr 98 | Mn 95 | Fe 96 | Co 93 | Ni 91 | Cu 90 | Zn 75 | Ga 98 | Ge 90 | As 52 | Se 33 | Br 5 | Kr 0,6 |
| Rb 100 | Sr 96(4) | Y 98 | Zr 99 | Nb 98 | Mo 98 | | Ru 96 | Rh 94 | Pd 93 | Ag 93 | Cd 65 | In 99 | Sn 96 | Sb 78 | Te 66 | I 29 | Xe 8 |
| Cs 100 | Ba 91(9) | La 90(10) | H 96 | Ta 95 | W 94 | Re 93 | Os 78 | Ir | Pt 62 | Au 51 | Hg 38 | Tl 100 | Pb 97(0,1) | Bi 92 | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | | | | |

| | | | | | | | | | | | | | |
|--------------|--------------|-------------|--|-------------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Ce 96(2) | Pr 90(10) | Nd 99(?) | | Sm 97(3) | Eu 100(?) | Gd 93(7) | Tb 99(?) | Dy 100(?) | Ho ??(?) | Er 99(?) | Tm 91(9) | Yb 92(8) | Lu ??(?) |
| Th 100(?) | | U 100(?) | | | | | | | | | | | |

Tableau I-1 : Calcul de l'efficacité d'ionisation du plasma d'après l'équation de Saha (selon Houk, 1986). Les valeurs entre parenthèses représentent les énergies de deuxième ionisation des éléments.

I-2-2-3 L'interface

Les difficultés d'extraction décrites précédemment sont surmontées par l'utilisation d'une interface entre le plasma et le spectromètre de masse, dont le rôle est de refroidir le gaz, passer de pression atmosphérique à 10⁻⁶ mbar et d'amener les ions à l'entrée du spectromètre de masse. Celle-ci se compose d'un système d'extraction des ions et d'un système de focalisation.

Extraction des ions

Les premiers travaux décrits dans la littérature (Houk *et al.*, 1980 ; Date et Gray, 1983) mentionnent l'utilisation d'un cône unique en tungstène percé d'un trou de très faible diamètre (50 µm). L'utilisation d'une telle interface se heurte à de nombreuses difficultés et notamment une érosion, un bouchage très rapide de l'interface, ainsi qu'une formation importante de polymères atomiques. Aussi les recherches se sont très vite orientées vers l'utilisation de deux cônes montés en série et d'un système de pompage différentiel (figure I-4) :

Le premier cône, cône d'échantillonnage (ou "sample cone") est au contact direct du plasma et doit donc être refroidi par eau et être inerte chimiquement. Celui-ci est généralement en nickel ou en titane et est percé en son centre d'un trou de diamètre 1 mm.

Le second cône, cône écorcheur (ou "skimmer cone"), placé derrière le premier est également percé en son centre d'un trou de 0,7 mm. Entre les deux cônes une dépression assurée par un premier étage de vide (de l'ordre du millibar) crée un jet supersonique. L'expansion du gaz entre les deux cônes permet le refroidissement de celui-ci.

La géométrie des cônes joue un rôle très important et permet d'échantillonner dans la zone du plasma où la densité ionique est la plus importante et la densité d'oxydes la plus faible. Deux types d'interactions ont été décrits dans la littérature au niveau des cônes :

La formation d'une couche limite (ou "boundary layer") liée à la différence de température importante entre le plasma et le cône (Olivares et Houk, 1985) est observée au contact de la surface du premier cône. Cette zone est le siège d'une formation importante d'oxydes qui peut être réduite par l'utilisation d'une interface à géométrie adaptée. L'emploi d'un cône de large diamètre permet au gaz de percer cette couche et d'atteindre le second cône (Douglas et Kerr, 1981).

Cette zone est également le siège d'une interaction électrique entre le plasma et le cône. En effet, la plus grande mobilité des électrons par rapport aux cations génère un potentiel négatif à la surface du cône. Ce potentiel attire les cations et repousse les électrons. Le plasma acquiert donc un potentiel positif.

Le calcul du courant d'ions au niveau des cônes (Douglas et French, 1988) a permis de mettre en évidence que 99% des ions sont perdus au niveau de l'extraction (100 mA au niveau du premier cône et seulement 1 mA au niveau du second)

Le rapport des pressions avant et après le premier cône (1 bar / 1 mbar) est suffisant pour générer un jet supersonique. Ce jet supersonique génère deux zones de chocs (Choc de barreau et disque de Mach) qui sont le siège de collisions entre les différentes espèces du plasma. Les oxydes présents à ce niveau proviennent probablement du plasma ou de la couche limite à l'entrée du premier cône.

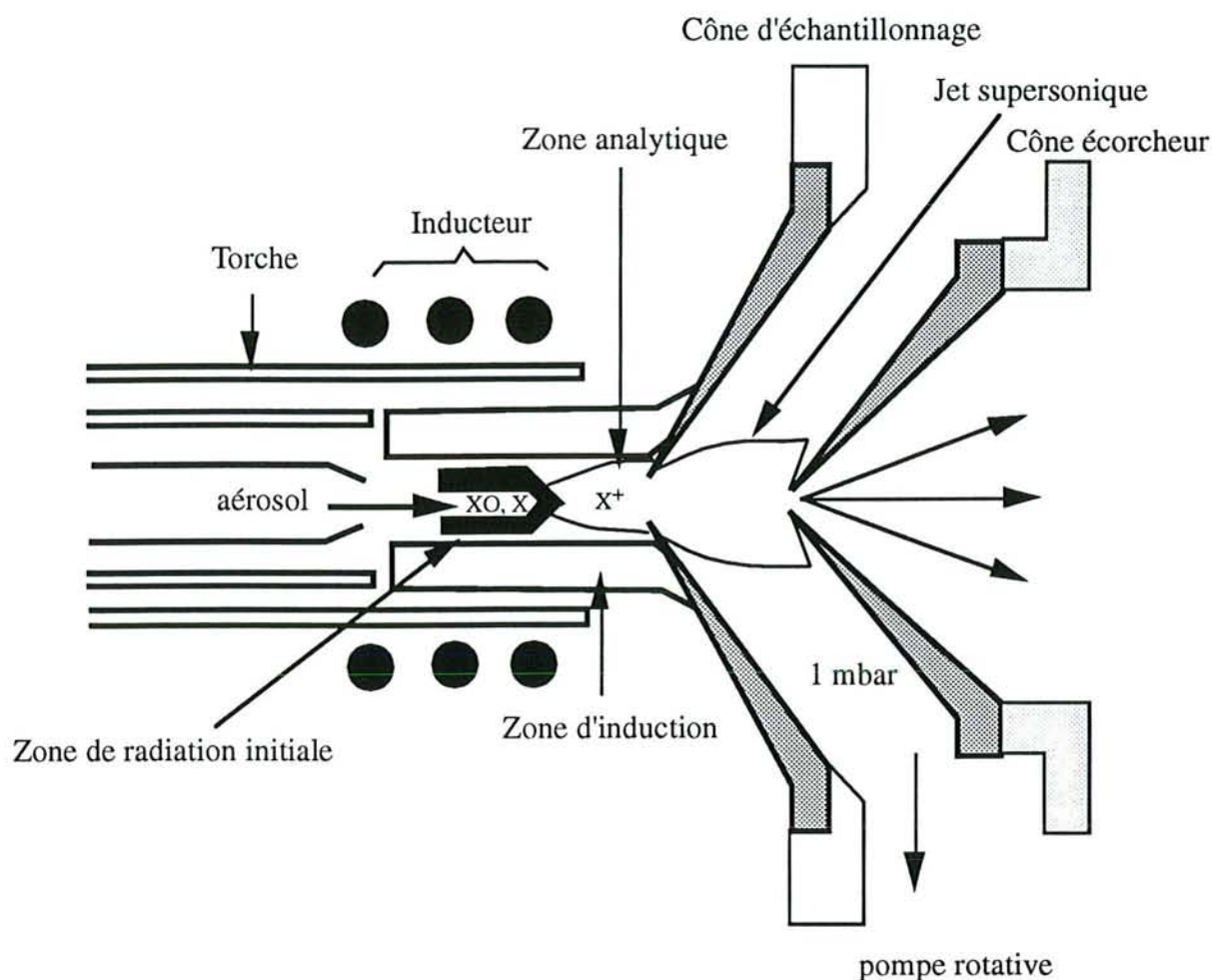


Figure I-4 : Interface d'extraction des ions en ICP-MS
Focalisation des ions

Derrière le deuxième cône, les ions, mélangés à une grande majorité d'électrons et d'espèces neutres divergent de façon importante en raison de phénomènes de diffraction. Ces cations sont séparés des espèces neutres par un système de focalisation par lentilles électrostatiques. Les espèces neutres sont aspirées par le système de pompage du vide. Un second étage de vide très poussé, derrière le deuxième cône, est fourni par un système de pompes à diffusion d'huile. L'énergie des ions provient du potentiel électrique du plasma et du mouvement dirigé issu du processus d'échantillonnage.

Le système de focalisation est composé d'un ensemble de lentilles électrostatiques, percées en leur centre et chargées d'un certain potentiel électrique, et d'un stoppeur de photons (figure I-5). En effet, le rayonnement très important issu du plasma perturbe la détection des ions et contribue à une augmentation du bruit de fond. Les photons heurtent la plaque métallique dans l'alignement du plasma, alors que les ions sont défocalisés puis refocalisés après le stoppeur de photons.

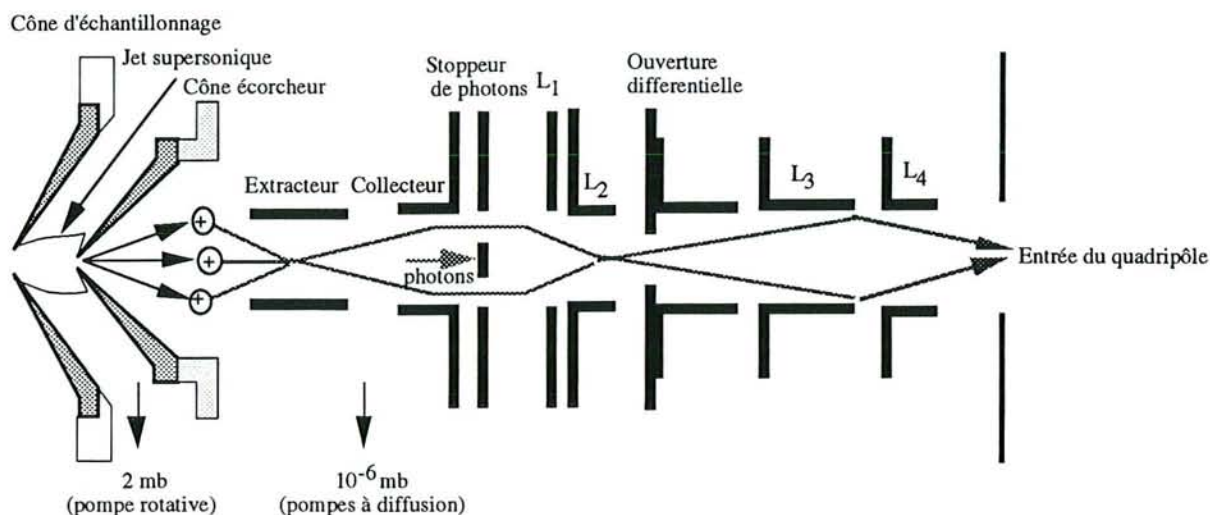


Figure I-5 : Géométrie des lentilles électrostatiques d'un ICP-MS

Les ions issus du système d'extraction sont munis d'un potentiel V_{initial} . Un potentiel élevé favorise le transfert des ions en augmentant l'énergie potentielle puis l'énergie cinétique de ceux-ci (les ions ne peuvent traverser que les lentilles dont le potentiel est inférieur).

Lorsque les tensions appliquées aux lentilles sont différentes, l'espace qui les sépare est le siège de zones équipotentielles qui focalisent les ions. Les ions sont successivement défocalisés avant le stoppeur de photons (par le collecteur), focalisés vers l'entrée de l'ouverture différentielle (par L_1 et L_2) et focalisés vers l'entrée du spectromètre (par L_3 et L_4). Les espèces qui arrivent au centre des lentilles ne sont pas déviées alors que celle issues de la périphérie des lentilles sont refocalisées vers le centre. La trajectoire des ions au sein des lentilles électrostatiques est gouvernée par la loi de Laplace, où n'apparaît pas la grandeur m/z (masse/charge), l'optimisation du potentiel des lentilles semble donc théoriquement uniforme quelque soit la masse de l'élément. Toutefois, la dynamique des gaz dans le plasma et le jet supersonique génèrent une énergie cinétique des ions qui dépend directement de la masse de l'élément ($E=1/2mv^2$) (Longerich *et al*, 1987). Par conséquent la trajectoire des ions varie en fonction de leur masse et l'optimisation n'est donc pas uniforme. Une optimisation du réglage des lentilles à partir d'un élément de masse moyenne permet de minimiser ce facteur.

Le courant d'ions au niveau des lentilles électrostatiques, n'est plus compensé par un courant d'électrons puisque ceux-ci sont repoussés par le potentiel des lentilles. La densité ionique restant très élevée, les effets de répulsion électrostatique seront sévères. Ces effets de répulsion électrostatique affectent d'avantage les éléments les plus légers (plus facilement déviés

de leurs trajectoires), et peuvent être à l'origine d'interférences non spectrales (chapitre II-2-3-2).

I-2-2-4 Le spectromètre de masse

Deux techniques peuvent être utilisées pour séparer les ions en fonction de leur rapport m/z : le secteur magnétique et le filtre de masse quadripolaire. Le premier mode de séparation est particulièrement utilisé en spectrométrie de masse organique ainsi que sur les ICP-MS haute résolution (Date et Gray, 1981). En effet, ce mode de séparation basé sur une séparation spatiale des ions grâce à des énergies cinétiques variables (dépendant de la masse de l'ion) présente une très bonne résolution et permet de s'affranchir dans le cadre d'un couplage ICP-MS de la plupart des interférences spectrales. Toutefois, la mise en oeuvre d'un secteur magnétique se heurte à plusieurs difficultés majeures et nécessite notamment un vide très poussé (10^{-9} mbar) et une accélération importante des ions. C'est pourquoi le couplage ICP-MS utilise généralement un filtre de masse quadripolaire beaucoup mieux adapté à la faible énergie des ions.

Le quadripôle se compose de deux paires de barres conductrices isolées, soumises à la superposition d'un champ électrique alternatif (radiofréquence) et d'un champ électrique continu (Figure I-6). Les barres opposées sont connectées entre elles. Lorsque la première paire est alimentée par un voltage continu positif et un voltage alternatif ($V_{dc}+V_{rf}$), l'autre paire est alimentée par le même voltage continu négatif et par un voltage alternatif en opposition de phase ($-(V_{rf}+V_{dc})$). Le champ formé entre ces barres fait osciller les ions et, en fonction des amplitudes respectives des tensions continues et alternatives, seul un rapport particulier m/z a une trajectoire stable. Les autres ions, ayant une trop grande amplitude d'oscillation, heurtent les barres, sont déchargés et aspirés par le système de vide.

Trajectoire des ions et diagramme de stabilité

Le potentiel V_{rf} dévie tous les ions dans une trajectoire oscillatoire. La paire de barres chargée d'un potentiel $+V_{dc}$ permet une trajectoire stable aux ions les plus lourds, alors que les ions les plus légers seront déviés. Au contraire, la paire chargée d'un potentiel $-V_{dc}$ permet une trajectoire stable aux ions les plus légers, alors que les plus lourds sont d'avantage attirés vers les barres. Dans le premier cas (tension continue positive), nous avons donc une "bande passante" pour les hautes masses, alors que dans le second cas (tension continue négative) "la bande passante" est pour les basses masses. Puisque les deux paires sont superposées et

agissent simultanément sur les ions, la résultante du filtre de basse masse et de haute masse aboutit à une trajectoire stable pour seulement un rapport m/z .

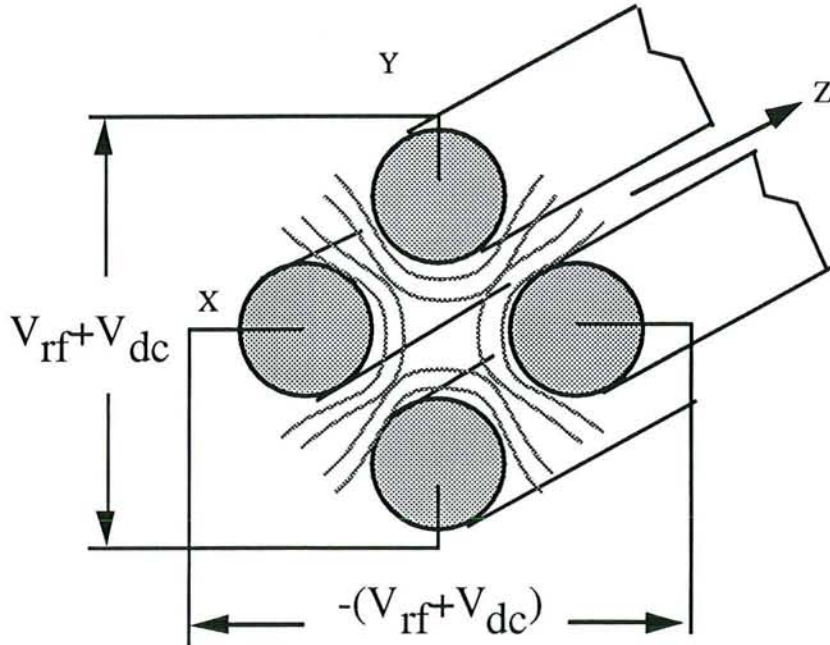


Figure I-6: Représentation schématique d'un filtre de masse quadripolaire

La trajectoire des ions au sein du quadripôle est parfaitement décrite par l'équation de Mathieu (Michaud-Poussel, 1989).

$$\frac{d^2U}{d^2E} + (a - 2q \cos 2E) = 0$$

Avec

$$a = a_x = -a_y = \frac{4 eU}{mw^2 r_0^2}$$

$$q = q_x = q_y = \frac{2eV}{mw^2 r_0^2}$$

$$E = \frac{1}{2} \omega t$$

V : amplitude de la tension de radiofréquence de fréquence f

U : tension continue

r_0 : rayon interne du quadripôle

m : masse de l'ion

e : charge électronique

ω : fréquence angulaire de la radiofréquence

t : temps

Cette équation conduit à deux classes de solutions : une à trajectoire instable et une autre à trajectoire stable. La représentation graphique de la plage de stabilité, représentée en figure I-6 est donnée pour w et r_0 fixés. Cette représentation fait apparaître que la stabilité d'une trajectoire d'un ion dans le quadripôle fait intervenir la tension continue u , la tension alternative V et le rapport m/z .

Le rapport $a/q = 2 U/V$ est indépendant de m/z . Par conséquent, pour des valeurs U , V , r_0 et w fixées, tous les points de fonctionnement de tous les ions sont situés sur la droite de pente a/q et passant par l'origine. Cette droite, appelée droite de fonctionnement ne dépend donc que des tensions continues et alternatives appliquées au quadripôle ($U/V = \text{constante}$). Lorsque les tensions augmentent, la droite de fonctionnement coupe des diagrammes de stabilité d'ions de plus en plus lourds. Si les tensions U et V sont sélectionnées de façon à obtenir une droite de fonctionnement qui coupe le diagramme de stabilité, toutes les masses comprises entre ces deux intersections auront une trajectoire stable et ne seront pas résolues. Pour améliorer la résolution du quadripôle, la droite de fonctionnement doit se rapprocher du sommet de la zone de stabilité des ions (Figure I-7). Ceci est réalisable en augmentant simplement le rapport U/V . Toutefois, l'augmentation de la résolution diminue le nombre d'ions sortant du quadripôle avec une trajectoire stable et diminue donc la sensibilité. L'optimisation du quadripôle doit donc aboutir au meilleur compromis entre la sensibilité et la résolution.

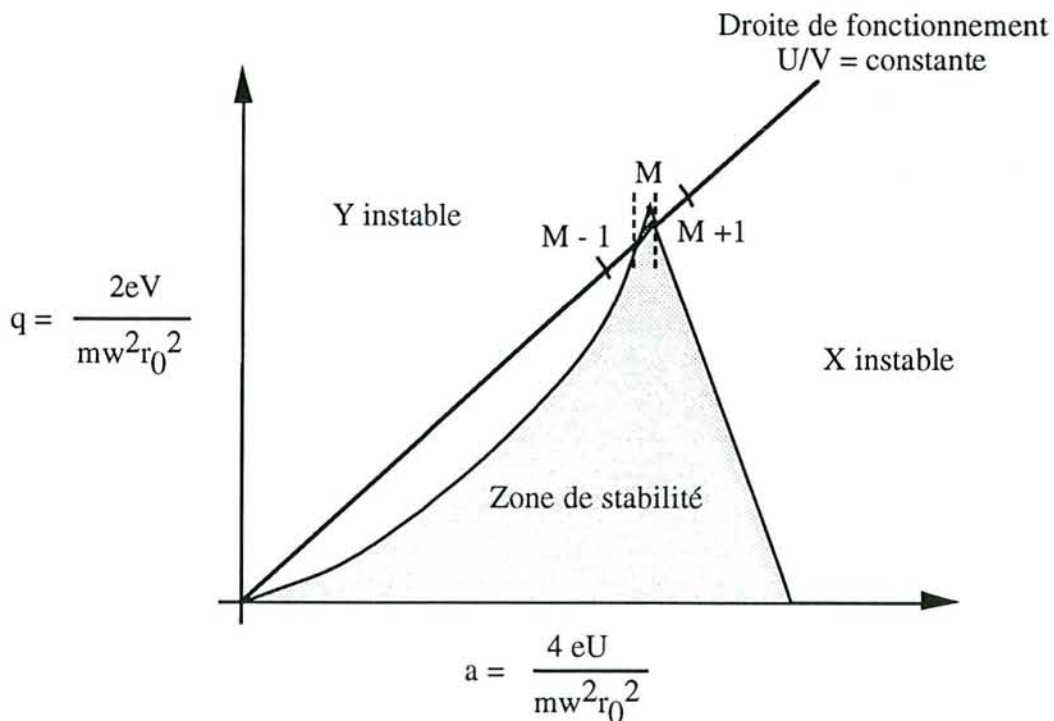


Figure I-7 : Diagramme de stabilité des ions transmis par un filtre quadripolaire.

Sur les ICP-MS actuels, le transfert des ions est amélioré de deux façons :

- le filtre de masse quadripolaire est plus efficace pour les ions de basse énergie cinétique. En effet, les ions ayant une énergie supérieure à 20 eV traversent le quadripôle très rapidement sans être déviés suffisamment. La superposition d'un courant continu (identique sur les quatre barres) aux courants U et V permet d'ajuster la vitesse et le temps de séjour des ions dans le quadripôle en accélérant les plus lents et en ralentissant les plus rapides.

- pour augmenter le transfert des ions, un préfiltre alimenté seulement par un courant alternatif est utilisé. La représentation graphique de l'équation de Matthieu (figure I-7) au niveau du préfiltre correspond à une droite de fonctionnement horizontale ($U=0$), c'est à dire à un filtre de très basse résolution. Les ions sont déviés par le courant rf mais oscillent beaucoup moins qu'au niveau du quadripôle et sont refocalisés vers le centre. De plus, le préfiltre permet de réduire les interférences dues aux champs électriques en bordure du quadripôle. En effet, à chaque extrémité du quadripôle, il existe une zone ayant un potentiel inférieur à celui du quadripôle. Les paramètres a et q sélectionnés pour avoir une trajectoire stable dans le quadripôle, sont trop faibles dans cette zone et les ions sont alors hors du diagramme de stabilité. La focalisation du préfiltre permet ainsi d'atténuer cette interférence.

Dans la pratique, la résolution du quadripôle est optimisée en faisant varier seulement la tension continue. Un spectre complet est obtenu en augmentant progressivement les tensions U et V en maintenant le rapport U/V constant (afin de garder une résolution homogène pour toutes les masses). Au contraire, une analyse en mode Single Ion monitoring (acquisition d'une seule masse au cours du temps) est obtenue en conservant les tensions U et V constantes. Il existe deux méthodes pour réaliser une analyse quantitative. La première consiste à sélectionner une zone de masse incluant les éléments à analyser, et à balayer ces masses de façon continue par variation des valeurs U et V (mode balayage ou "scanning"). La seconde consiste à faire varier les tensions à des valeurs prédéterminées afin de ne s'intéresser qu'à certaines masses (mode saut de pic ou "peak hopping").

Le filtre de masse quadripolaire agit donc comme un filtre séquentiel très rapide (quelques ms pour un spectre complet) et non un filtre simultané.

Détection des ions

Le détecteur le plus utilisé en ICP-MS est le multiplicateur d'électrons (Jarvis et al., 1989). Celui-ci se présente sous forme d'un cône dont l'entrée est reliée à une tension continue négative de -3000 volts et l'autre extrémité est reliée à la terre. Les ions positifs sont attirés vers le détecteur et heurtent la surface de ce dernier. Chaque ion qui heurte le détecteur arrache un électron qui parcourt le détecteur vers son extrémité à potentiel le plus bas. A chaque fois que cet électron heurte les parois du détecteur, il arrache d'autres électrons secondaires qui migrent également vers l'extrémité du détecteur. Un bruit de fond de 50 cps/s est observé en mode de fonctionnement, celui-ci est dû aux photons qui n'ont pas été arrêtés ainsi qu'aux ions qui passent exactement au centre du quadripôle et qui ne sont pas déviés. Une défocalisation partielle des ions par la lentille L₃ permet d'abaisser le nombre d'ions parvenant au détecteur et donc de décaler la gamme de linéarité du détecteur vers les fortes concentrations.

Le système de vide

Un vide graduel est utilisé pour éviter un surdimensionnement du système de pompage. Le premier étage de vide, entre les deux cônes, de 2 mbar environ est assuré par une pompe rotative. Le vide du spectromètre de masse est assuré par deux pompes à diffusion d'huile et une pompe rotative. Le vide ainsi obtenu, nécessaire pour le système de détection, est de 10⁻⁶ mbar.

I-2-2-5 Calibration et acquisition des données

Comme la plupart des techniques d'analyse instrumentale, l'ICP-MS ne peut pas donner une valeur absolue de concentration mais constitue une technique comparative. La quantification s'effectue par comparaison du signal de l'analyte avec celui d'une solution de concentration connue.

Un calibrage de masse doit être réalisé régulièrement afin de caler la séparation de masse du quadripôle sur les bonnes valeurs. Celui-ci est généralement réalisé à partir de l'acquisition de quelques éléments répartis sur toute la gamme de masse.

Le caractère transitoire du signal nécessite l'utilisation d'un analyseur multi-canaux qui capte le signal issu du détecteur avant de le transmettre au système informatique. 4096 canaux sont disponibles pour un spectre complet, représentant 10 à 15 canaux par pic de masse. Outre le nombre de canaux, les acquisitions sont caractérisées par le nombre de balayage (typiquement 20 à 100 balayages par acquisition) et la durée de balayage (quelques dizaines de millisecondes)

Tout comme en technique chromatographique, il est possible de réaliser les acquisitions en hauteur de pics ou en intégration de pic. L'acquisition en hauteur de pic collecte le signal de quelques points par isotope autour du sommet du pic. Si cette technique est plus rapide et plus sensible que l'intégration de pic, elle masque les pics non sélectionnés et ne permet pas de corriger les interférences spectrales. Enfin, il est possible de réaliser une acquisition au cours du temps sur un seul isotope. Ce mode d'acquisition est très utile dans les techniques de couplage chromatographiques.

Il est également possible de réaliser une analyse qualitative ou semi-quantitative, sans calibration externe (Amarasiriwardena *et al.*, 1990). Celle-ci, réalisée sans calibration préalable, prend en compte les énergies d'ionisation des éléments et permet d'obtenir des résultats avec une erreur relative de 20 à 30%.

Enfin, de par le principe de détection par masse, il est possible de réaliser des mesures de rapports isotopiques. Toutefois, les variations d'intensité du plasma ne permettent pas une précision supérieure à 1% dans des conditions normales d'utilisation (Ting et Janghorbani, 1988).

La sensibilité obtenue est très variable selon la configuration de l'appareil et l'élément dosé. Elle se situe généralement à des teneurs inférieures au microgramme par litre. La gamme de linéarité de 10^3 à 10^4 est doublée par l'utilisation de la défocalisation des ions qui permet de travailler avec des concentrations élevées. Tous ces paramètres seront détaillés dans le chapitre suivant.

Le principe d'ionisation, de focalisation et de détection des ions par ICP-MS est à l'origine d'un certain nombre d'interférences spectrales et non spectrales, qu'il est important de maîtriser afin de réaliser les analyses dans les meilleures conditions.

I-2-3 Sources d'interférences

I-2-3-1 Interférences spectrales

I-2-3-1-1 Origines

Les spectres en ICP-MS sont relativement simples puisqu'il existe seulement 211 masses atomiques pour tous les éléments de la classification périodique. Les interférences spectrales peuvent avoir plusieurs origines :

- gaz vecteur,
- matrice de l'échantillon,
- air ambiant,
- érosion des cônes,
- contamination par les réactifs...

Celles-ci peuvent être regroupées en 4 catégories :

Interférences isobariques

Il existe un type d'interférences spectrales commun à tous les spectromètres de masse atomique : les isobares. Les superpositions isobariques correspondent à deux éléments présentant un isotope de masse atomique commune, ou plus précisément de masses atomiques très voisines non discernables avec la résolution de l'ICP-MS. Ces interférences peuvent être plus ou moins sérieuses mais interdisent rarement une détermination. En effet, tous les éléments ont au moins un isotope non interféré par un isobare à l'exception de l'indium (^{115}In interféré par ^{115}Sn et ^{113}In par ^{113}Cd). La plus gênante de ces interférences est, pour le dosage du calcium, la superposition du pic de ^{40}Ar sur ^{40}Ca (isotope le plus abondant du calcium), toutefois la détermination du calcium reste possible à partir des autres isotopes avec toutefois une perte de sensibilité.

Polymères atomiques

Ce sont les interférences les plus nombreuses à l'origine des principales difficultés analytiques en ICP-MS. Il s'agit de superposition de pics, dues à des fragments moléculaires provenant du gaz porteur ou de la matrice, présents ou formés en même temps que les oxydes.

Le plasma contient une population d'espèces neutres et d'ions apportés par le gaz porteur ou la matrice de l'échantillon à des teneurs très supérieures à l'analyte. Il apparaît donc inévitable que toutes ces recombinaisons entre les espèces majeures même à faible taux

engendrent des interférences spectrales plus ou moins sérieuses. Les recombinaisons se forment principalement au niveau de l'interface tout comme les oxydes. Elles sont liées, soit à des phénomènes de condensation dans la chambre d'expansion, soit à des collisions à proximité immédiate des parois de l'interface (Gray, 1985 et Wilson *et al.*, 1987).

Les recombinaisons les plus fréquemment rencontrées sont celles liées à la présence des espèces Ar, O et H de loin les plus abondantes dans le plasma (Tableau I-2).

De même la présence d'impuretés dans le gaz (Kr, Xe...) ou la présence d'acide dans l'échantillon génère des interférences spectrales en apportant N, Cl, S...

Le tableau I-3 présente les interférences spectrales ainsi que les éléments interférés pour différents acides utilisés. HNO₃ est l'acide générant le moins d'interférences spectrales, de plus l'énergie d'ionisation élevée de ses éléments et sa faible masse moléculaire permet de minimiser les effets de matrice (cf chapitre suivant).

| Masse | Polymère | Élément interféré | Abondance naturelle (%) |
|-------|--|-------------------|-------------------------|
| 19 | $^1\text{H}_3^16\text{O}^+$ | F | 100 |
| 28 | $^{14}\text{N}_2^+$ | Si | 92,2 |
| 29 | $^{14}\text{N}_2\text{H}^+$ | Si | 4,7 |
| 30 | $^{14}\text{NO}^+$ | Si | 3,1 |
| 31 | $^{14}\text{NOH}^+$, $^{15}\text{NO}^+$ | P | 100 |
| 32 | $^{16}\text{O}_2^+$ | S | 95,0 |
| 33 | $^{16}\text{O}^2\text{H}^+$ | S | 0,7 |
| 34 | $^{16}\text{O}^{18}\text{O}^+$ | S | 4,2 |
| 35 | $^{16}\text{O}^{18}\text{OH}^+$ | Cl | 75,4 |
| 36 | $^{36}\text{Ar}^+$ | S | 0,1 |
| 37 | $^{36}\text{ArH}^+$ | Cl | 24,6 |
| 39 | $^{38}\text{ArH}^+$ | K | 99,6 |
| 40 | $^{40}\text{Ar}^+$ | Ca | 96,9 |
| 44 | $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$ | Ca | 2,1 |
| 46 | $^{14}\text{N}^{16}\text{O}_2^+$ | Ti | 7,95 |
| 52 | $^{36}\text{ArO}^+$ | Cr | 83,7 |
| 54 | $^{40}\text{ArN}^+$ | Cr Fe | 2,4 5,9 |
| 56 | $^{40}\text{ArO}^+$ | Fe | 91,5 |
| 57 | $^{40}\text{ArOH}^+$ | Fe | 2,2 |
| 76 | $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ | Se | 9,1 |
| 78 | $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ | Se | 23,6 |
| 80 | $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$ | Se | 49,9 |

Tableau I-2 : Interférences spectrales indépendantes de la matrice

Tout autre élément constituant la matrice de l'échantillon peut générer des interférences spectrales qu'il est nécessaire de maîtriser au moment de l'analyse. Puisque les atomes les plus abondants dans le plasma ont une masse atomique inférieure à 40, aucune interférence notable ne sera observée pour des masses supérieures à 80.

S'il apparaît facile de déterminer le risque de formation de polymères atomiques en fonction de la matrice, il apparaît beaucoup plus difficile de prévoir l'intensité de ces interférences. Celles-ci peuvent être déterminées expérimentalement dans des conditions précises d'utilisation de l'appareil.

| Acide | Masse | Polymère | Elément interféré | Abondance naturelle (%) |
|--------------------------------|-------|--|-------------------|-------------------------|
| HNO ₃ | 28 | ¹⁴ N ₂ ⁺ | Si | 92,1 |
| | 29 | ¹⁴ N ₂ H ⁺ | Si | 4,7 |
| | 30 | ¹⁴ NO ⁺ | Si | 3,1 |
| | 31 | ¹⁴ NOH ⁺ , ¹⁵ NO ⁺ | P | 100 |
| HCl | 54 | ⁴⁰ Ar ¹⁴ N ⁺ | Cr, Fe | 2,3 5,9 |
| HClO ₄ | 51 | ³⁵ ClO ⁺ | V | 0,6 20,2 |
| | 52 | ³⁵ ClOH ⁺ | Cr | 27,4 |
| | 53 | ³⁷ ClO ⁺ | Cr | 36,5 |
| | 54 | ³⁷ ClOH ⁺ | Cr, Fe | 2,4 5,9 |
| | 70 | ³⁵ Cl ³⁵ Cl ⁺ | Zn, Ge | 0,6 20,2 |
| | 72 | ³⁵ Cl ³⁷ Cl ⁺ | Ge | 27,4 |
| | 74 | ³⁷ Cl ³⁷ Cl ⁺ | Ge | 36,5 |
| | 75 | ⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ | As | 100 |
| | 77 | ⁴⁰ Ar ³⁷ Cl ⁺ | Se | 7,5 |
| H ₂ SO ₄ | 48 | ³² SO ⁺ | Ti | 73,4 |
| | 49 | ³² SOH ⁺ | Ti | 5,5 |
| | 50 | ³⁴ SO ⁺ | Ti, Cr | 5,4 4,3 |
| | 51 | ³⁴ SOH ⁺ | V | 99,7 |
| | 64 | ³² SO ₂ ⁺ | Zn | 48,8 1,1 |
| | 65 | ³² SO ₂ H ⁺ | Cu | 30,9 |
| | 66 | ³⁴ SO ₂ ⁺ | Zn | 27,8 |
| | 67 | ³⁴ SO ₂ H ⁺ | Zn | 4,1 |

Tableau I-3 : Interférences spectrales dues aux acides

Oxydes

L'évaluation de la formation d'oxydes est généralement exprimée par le rapport MO⁺/M⁺. Celui-ci n'excède jamais 5% et se situe généralement à des valeurs inférieures à 2%. Selon Gray et William (1987), la formation d'oxydes réfractaires se produit principalement dans la chambre d'expansion. Dans des conditions normales d'utilisation, la dissociation moléculaire de la solution se produit graduellement le long de l'axe de la torche pour être totale au point le plus chaud. Au sein du plasma, il existe un excès d'atomes d'oxygène dû à la

dissociation de la vapeur d'eau. Ces atomes d'oxygènes peuvent se recombinaer préférentiellement avec les éléments réfractaires (ayant des énergies de liaison oxygène élevées: La, Th, U...) à hauteur de 1% de l'analyte dans des conditions optimales.

Outre l'énergie de liaison oxygène de l'analyte, plusieurs paramètres agissent sur le taux de formation d'oxydes :

- débit du gaz vecteur : il s'agit du paramètre le plus important puisque c'est celui qui détermine le point de dissociation moléculaire total le long de l'axe de la torche. Si celui-ci est trop important le temps de séjour au point le plus chaud de la torche sera trop court et la présence d'oxydes sera liée à cette dissociation incomplète.

- puissance incidente du générateur : Celle-ci joue également un rôle important dans la formation d'oxydes, en effet, une puissance trop faible entraîne une baisse de température et, par la même une baisse d'efficacité de dissociation.

- le mode d'introduction de l'échantillon : toute introduction d'échantillon permettant une baisse de la population d'atomes d'oxygène (E.T.V., Laser...) réduit également la formation d'oxydes.

- température de la chambre de nébulisation : L'emploi d'une chambre réfrigérée permet une plus faible évaporation de l'eau sur les parois et donc une baisse de formation d'oxydes. De plus, selon Hutton et Eaton (1988), on obtient ainsi une plus grande stabilité qui permet une correction plus facile des interférences par le calcul.

Doubles ionisations.

Pour certains éléments, une double ionisation peut être observée à la masse $M/2$. Ce phénomène se produit pour des éléments présentant une énergie de deuxième ionisation inférieure ou de l'ordre de l'énergie de première ionisation de l'argon (15,76 eV) (Tableau I-4). Toutefois, Gray (1986) observe une double ionisation de l'argon sur la masse 20 difficile à quantifier en raison de la présence des espèces $^1\text{H}_2^{18}\text{O}^+$, $^2\text{H}_2^{16}\text{O}^+$.

Comme pour les oxydes, la formation des espèces doublement chargées dépend des conditions d'utilisation de la torche et en particulier du débit de gaz porteur.

La thermo-ionisation au sein du plasma ne semble pas être le seul phénomène à l'origine de la formation de ces espèces. En effet, selon Gray (1985), la différence entre ces espèces calculées et observées est liée à une double ionisation qui se produit par décharge au niveau de l'interface.

Ces espèces doublement chargées engendrent peu d'interférences sérieuses sauf dans le cas de matrice de faible énergie de deuxième ionisation.

Le taux de double ionisation est exprimé comme pour les oxydes par le rapport M^{++}/M^+ , mais une certaine imprécision est observée en raison de la discrimination de masse. C'est pourquoi Gray (1986) propose de faire le rapport M^{++} à un étalon interne monoisotopique totalement ionisé et de masse assez proche.

| Energie d'ionisation (eV) | Energie de première ionisation | Energie de deuxième ionisation |
|---------------------------|--|------------------------------------|
| <7 | Li, Na, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Ga, Rb, Sr Y, Zr, Nb, In, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Pm Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu Hf, Tl, Ra, Ac, Th, U | |
| 7 - 8 | Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ge, Mo, Tc, Ru Rh, Ag, Sn, Sb, Ta, W, Re, Pb, Bi, | |
| 8 - 9 | B, Si, Pd, Cd, Os, Ir, Pt Po | |
| 9 - 10 | Be, Zn, As, Se, Te, Au | |
| 10 - 11 | P, S, I, Hg, Rn | Ba, Ce, Pr, Nd, Ra |
| 11 - 12 | C, Br | Ca, Sr, La, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er |
| 12 - 13 | Xe | Sc, Y, Gd, Tm, Yb, Th, U, Ac |
| 13 - 14 | H, O, Cl, Kr, | Ti, Zr, Lu |
| 14 - 15 | N | V, Nb, Hf |
| 15 - 16 | Ar | Mg, Mn, Ge, Pb |
| > 16 | He, F, Ne | tous les autres éléments |

Tableau I-4 : Energies de première et de deuxième ionisation des éléments

I-2-3-1-2 Corrections

Corrections internes

Acquisition sur un autre isotope

La correction la plus simple dans le cas d'interférences spectrales est de réaliser l'acquisition à partir d'un isotope non interféré. Toutefois, cette technique n'est pas applicable pour des éléments mono-isotopiques ou des isotopes très peu abondants.

Corrections par le calcul

Il est généralement possible de déduire la contribution d'un interférent (polymère, oxyde, ou double charge) sur le pic de l'analyte avec une bonne précision. Par différence, on peut obtenir l'intensité du pic de l'analyte et par la même sa concentration. Cette correction ne peut s'appliquer que si le signal de l'analyte est au moins du même ordre de grandeur que l'interférence (Date et al., 1987).

Corrections externes

Extraction Liquide-Solide

La préparation chimique d'échantillon la plus utilisée pour se soustraire aux interférences spectrales et non spectrales est la concentration sur résines chélatantes suivie d'une élution. Cette préparation permet également d'augmenter la sensibilité de la technique grâce à un facteur de concentration important.

Beauchemin et al. (1988) concentrent quelques éléments d'une eau de mer 50 fois sur de la 8 hydroxyquinoline (I-8HOQ) immobilisée sur silice. Les analyses, effectuées par dilution isotopique montrent de bons résultats sauf pour le Molybdène. Mac Laren et al. (1985) emploient sur le même échantillon un protocole de concentration similaire mais réalisent les analyses par ajouts dosés. Ils obtiennent des limites de détection de 0,2 à 2 ng/l. Toutefois, l'élution par 1 M HCl / 0,1 M HNO₃ engendre des interférences spectrales sur certains analytes (Exemple : ⁵⁹Co / ²⁴Mg³⁵Cl). Heithmar et al. (1990) automatisent ce prétraitement chimique, en ajoutant 2 étalons internes et dosent Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Pb. L'élution est réalisée en milieu nitrique 1M. Les limites de détections obtenues sont limitées par la pureté des réactifs. Gregoire (1990) utilise une résine échangeuse de cations Dowex 50XW-X8, puis dose le bore par dilution isotopique. Il obtient 3% de précision et une limite de détection de 0,15 µg/l.

Van Berkel *et al.* (1988) réalisent une étude critique de la préconcentration d'eau de mer sur résine chélatante et insistent sur l'importance du pH, des conditions d'élution et de la quantité de résine utilisée. Plantz *et al.* (1989) emploient un protocole légèrement différent puisqu'ils complexent préalablement les métaux avec le DTC (bis (Carboxyméthyl)DiThiocarbamate).

Extraction Liquide-Liquide

Shabani *et al.* (1990) décrivent une méthode de concentration des terres rares de l'eau de mer par extraction avec un solvant. Grâce à un mélange de bis (2-éthylhexyl) hydrogène phosphate (H.D.E.H.P) et de 2-éthyl hexyl dihydrogène phosphate (H₂.M.E.H.P) dans de l'heptane, ils concentrent 200 fois les terres rares puis les transfèrent en solution aqueuse par stripping en milieu acide. Les effets de matrice et la contamination de l'échantillon sont négligeables. Les limites de détection obtenues sont de l'ordre du ng/l et la comparaison des résultats avec ceux obtenus par dilution isotopique (ID-MS) ont permis de valider ce protocole. Deux standards internes ont été utilisés afin de contrôler ces pertes lors des étapes de concentrations, et de corriger les effets de matrice.

Chromatographie Liquide Haute Performance : HPLC

La chromatographie liquide haute performance couplé à l'ICP-MS est surtout utilisée pour des travaux de spéciation (Lespes *et al.* 1992) en particulier pour séparer les formes organo-métalliques. Toutefois, Sheppard *et al.* (1990) utilisent la chromatographie ionique pour réduire les interférences spectrales de ⁴⁰Ar³⁵Cl sur ⁷⁵As. Ils obtiennent ainsi sur des urines une limite de détection de l'ordre du µg/l pour différentes espèces d'arsenic.

Polarographie impulsionnelle

Cette technique de concentration est déjà très utilisée avec succès en couplage avec l'ICP-AES mais beaucoup plus rarement avec l'ICP-MS.

Pretty *et al.* (1990) utilisent l'ASV (Anodic Stripping Voltametry) afin de réduire les interférences non spécifiques dans une matrice sodium. En effet, l'analyte se dépose sélectivement sur l'électrode alors que les éléments de la matrice restent en solution. Il faut pour cela que les potentiels d'oxydoréduction de l'analyte et de la matrice soient suffisamment différents. De plus, seules les formes dissoutes ou très labiles sont dosables.

Les résultats montrent que cette technique permet, pour quelques éléments, de réduire considérablement les interférences spectrales et non spectrales pour un coût très modique.

Electro Thermal Vaporisation : E.T.V.

La technique de vaporisation électrothermique discontinue est employée depuis 1974 couplée à l'ICP-AES. L'échantillon (quelques microlitres) est introduit dans un four de graphite qui subit un échauffement progressif jusqu'à la température d'atomisation de l'analyte. Les premières étapes de chauffage (désolvation, minéralisation) permettent d'éliminer au moins partiellement la matrice (eau, matière organique et éléments minéraux plus volatils que l'analyte).

Le couplage ETV/ICP-MS présente de nombreux avantages décrits par différents auteurs (Parck et Hall, 1987 ; Hall et Pelchat, 1988 ; Shen *et al.*, 1990) :

- une sensibilité accrue grâce à une meilleure efficacité de transport : 60 à 80 % de l'analyte contre seulement 1 à 5 % en nébulisation pneumatique (cette efficacité peut encore être accrue par l'ajout de modificateurs de matrice (Hall et Pelchat, 1988).
- la réduction de formation d'oxydes et d'hydroxydes grâce à la désolvation préalable de l'échantillon.
- la réduction d'espèces moléculaires.
- la possibilité d'analyser des échantillons dans des matrices organiques.
- la faible prise d'essai nécessaire pour une analyse (1 à 10 µl).

Grâce à l'élévation graduelle de la température, il est possible de bien séparer l'analyte de la matrice et d'éviter ainsi de nombreuses interférences spectrales :

- les interférences ArO, ArOH, seront considérablement atténuées par la désolvation de l'échantillon.
- les recombinaisons polyatomiques sont également réduites (CaO, CaOH, ArNa...).
- enfin les interférences isobariques peuvent également être supprimées si l'interfèrent présente un point d'ébullition inférieur à l'analyte.

Hall *et al.* (1988) ont comparé l'efficacité de l'ETV et du DSID (Direct Sample Insertion Device) et note des performances comparables pour les deux techniques. Cette dernière technique consiste en une boucle (généralement en tungstène) placée dans l'alignement de la torche. Les gradients de température sont obtenus par une translation de cette boucle vers le plasma.

Génération d'hydrures

La génération d'hydrures peut être utilisée avant analyse par ICP-MS (Janghorbani et Ting, 1989). Celle-ci est particulièrement intéressante pour le dosage de As et Se afin de réduire les interférences spectrales liées aux chlorures.

Désolvation cryogénique

La désolvation cryogénique a été récemment utilisée par Alves *et al.* (1992) pour éliminer la vapeur d'eau et réduire les interférences spectrales liées à la formation d'oxydes et d'hydroxydes.

Emploi d'un solvant ou d'un gaz complémentaire

Evans et Ebdon (1990) proposent l'ajout de petites quantités de solvants organiques (propanol) ou de gaz (N_2 ou O_2) pour réduire les interférences polyatomiques sur ^{75}As , ^{77}Se et ^{78}Se . En effet, l'introduction de solvants organiques ou d'un gaz étranger réduit la température d'ionisation et augmente la cinétique de formation des polymères. D'autre part il est possible qu'un phénomène de compétition ($ArCl$, Ar_2 / ArC ArO) soit favorable à la diminution des interférences concernant l'arsenic et le sélénium.

Changement de gaz vecteur

Koppennal et Quinton (1988) proposent le remplacement de l'argon comme gaz vecteur du plasma par l'hélium afin de supprimer les interférences spectrales $^{36}Ar^+$, $^{38}Ar^+$, $^{40}Ar^+$, ArN^+ , ArO , $ArCl^+$... rendant ainsi le potassium et le calcium facilement dosable et supprimant les interférences sur V, Fe, As, Se. De plus cette opération facilite l'ionisation d'éléments à énergie élevée : F, Cl, Br, I, Ru...

Malheureusement, la réalisation de ce développement se heurte à l'existence d'arc entre le plasma et le cône d'échantillonnage entraînant un bruit de fond élevé et la dégradation rapide du cône.

I-2-3-2 Interférences non spectrales

I-2-3-2-1 Origines

L'effet de matrice en ICP-MS a été très étudié par de nombreux auteurs (Gray et Date, 1983 ; Date et Gray, 1983 ; Wilson et al. ; 1987, Pretty et al., 1990). Ces interférences sont liées à la présence en forte concentration d'éléments concomitants entraînant une variation du signal de l'analyte.

De nombreuses théories ont été avancées pour expliquer ce phénomène. Celles-ci peuvent être regroupées en trois catégories selon leur localisation :

- *Effet de transport* : cet effet lié à la technique d'introduction de l'échantillon dans le plasma est dû à la viscosité de l'échantillon ou à la cristallisation de la matrice au sein du nébuliseur entraînant un colmatage progressif de celui-ci.

- *Interférences d'ionisation* : ces interférences concernent toutes les modifications d'équilibre du plasma liées à l'introduction d'éléments en forte concentration.

- *Interférences d'échantillonnage* : ces interférences sont localisées au niveau de l'interface (cônes et lentilles). Une forte densité ionique au niveau de l'interface engendre des forces de répulsion (type force de coulomb), qui affectent préférentiellement les ions les plus légers.

Les deux premiers mécanismes ont déjà été décrits et étudiés en ICP-AES, mais le troisième est spécifique à l'ICP-MS.

D'un point de vue expérimental, de nombreux travaux ont été réalisés afin d'évaluer et de quantifier ce type d'interférences. De nombreux auteurs ne notent aucun effet dépresseur pour une matrice sodium à 500 mg/l (Gray et Date, 1983 ; Date et al., 1987 ; Date et al., 1988 ; Longerich et al., 1987). Garbarino et Taylor (1987) remarquent pourtant une atténuation du signal de 10% en moyenne dans la même matrice à 100 mg/l. A 1 g/l, certains auteurs observent une dépression du signal de 20 à 30 % (Date et al., 1987 ; Date et al., 1988 et Mc Laren et al., 1987) alors que Wilson (1987) ne note qu'une baisse de la stabilité qu'il attribue à un encrassement du nébuliseur.

Ces effets sont beaucoup plus sérieux dans des matrices métalliques. Des teneurs en fer de 50 mg/l suffisent pour abaisser le signal du zirconium de 20% (Longerich et al., 1990).

Des travaux ont été réalisés pour étudier l'importance des caractéristiques de la matrice et de l'analyte sur l'effet de matrice. Celui-ci dépend principalement de la masse atomique et de l'énergie d'ionisation de la matrice et de l'analyte.

Selon Hall et Pelchat (1990) l'effet dépresseur croît avec la masse atomique de la matrice. Pour les matrices les plus légères, ils notent même une légère augmentation du signal,

alors que 90% de celui-ci a disparu dans une matrice uranium. Jiansheng *et al.* (1990) ont pu faire les mêmes observations. Ce dernier avance que la forte densité ionique engendre des forces de répulsion qui affectent d'avantage les ions les plus légers. Par conséquent, les matrices les plus lourdes perturbent et dominent l'espace au niveau du cône d'écrêtage (phénomène de discrimination de masse).

Olivares et Houk (1986) ont mis en évidence l'importance de l'énergie d'ionisation de la matrice. Ils ont étudié l'effet dépresseur de cinq sels (NH_4Cl , NH_4Br , NH_4I , MgCl_2 , et NaCl) sur le signal du cobalt. Ils observent un effet dépresseur d'autant plus important que l'énergie d'ionisation de la matrice est faible et attribuent cette atténuation du signal à un excès d'électrons dans le plasma qui favorise la réaction : $\text{M} \rightleftharpoons \text{M}^+ + \text{e}^-$ dans le sens de la formation de l'espèce neutre. D'autre part à concentration égale, ils observent un pic d' Ar^+ davantage atténué dans les matrices facilement ionisables. Enfin ils n'observent pas de variation d'efficacité de nébulisation même avec des matrices très concentrées.

Selon Date et Gray (1983), la volatilité de la matrice joue également un rôle important. Ils observent une condensation d'oxydes réfractaires sur les cônes d'échantillonnage avec certaines matrices (ZrO_2 , U_3O_8 , ThO_2).

Les caractéristiques de l'analyte, et en particulier sa masse atomique et énergie d'ionisation jouent également un rôle important dans leur dépression. De nombreux auteurs ont observé une atténuation plus importante pour les éléments les plus légers (Pretty *et al.*, 1990 ; Hall et Pelchat, 1990 et Vaughan et Horlick, 1989). Gregoire (1988) observe avec une matrice potassium une dépression (dès 50 mg/l) qui croît avec la masse atomique de l'analyte. Selon Pretty *et al.* (1990), il s'agit du même phénomène de discrimination de masse décrit précédemment. Enfin l'énergie d'ionisation de l'analyte joue également un rôle important. Selon Gray et Date (1983), les éléments possédant une énergie d'ionisation supérieure à celle de la matrice sont d'avantage déprimés en raison du phénomène de compétition.

En résumé, le facteur masse atomique (de la matrice et de l'analyte) se manifestera principalement au niveau de l'interface (phénomène de discrimination de masse) alors que le facteur énergie d'ionisation entraînera une modification d'équilibre au niveau du plasma. Les conditions les plus défavorables étant un analyte de faible masse atomique et d'énergie d'ionisation élevée dans une matrice de masse atomique élevée et de faible énergie d'ionisation.

I-2-3-2-2 Corrections

Corrections internes

Le remède le plus simple est sans aucun doute la dilution lorsque la sensibilité n'est pas un facteur primordial. Lorsque celle-ci n'est pas possible, il existe différentes alternatives pour corriger ou prendre en compte l'effet dépresseur.

Standards internes

L'emploi de standards internes est une démarche très utilisée pour corriger les problèmes de dérive au cours du temps, mais également très utile pour corriger l'effet de matrice (Doherty, 1989). Wang *et al.* (1990) notent une bonne correction de l'effet dépresseur du baryum dans une matrice cobalt, alors que celui-ci n'est pas corrigé dans une matrice plomb. Vaughan et Horlick (1989) obtiennent une bonne correction dans une matrice fer en combinant des standards internes ayant des masses proches des analytes et un débit de nébulisation réduit. Hall *et al.* (1990) obtiennent également une bonne correction sur les matrices Na, Mg, Ca, K, Ti, Mn, Fe, et Pb mais pas avec une matrice Al. Olivares et Houk (1983) insistent sur l'importance du choix de standard interne qui doit avoir des caractéristiques (énergie d'ionisation, masse atomique) proche de l'analyte. Selon Hutton et Eaton (1988), les standards internes sont également un remède efficace pour les effets dépresseurs liés à la présence d'oxydes réfractaires.

Ajouts dosés

Garbarino et Taylor (1987) et Longerich *et al.* (1990) proposent la technique des ajouts dosés pour corriger l'effet dépresseur. Cette technique, si elle donne de bons résultats, apparaît toutefois lourde à mettre en oeuvre mais semble incontournable.

Dilution isotopique

Mac Laren *et al.* (1987) appliquent la technique de dilution isotopique au dosage d'éléments traces dans des sédiments marins. Ils obtiennent sur des matériaux de référence des résultats d'une très bonne précision en dépit d'une matrice chargée. Garbarino et Taylor (1987) expliquent que les différents isotopes sont affectés de la même façon, et jouent un rôle analogue à des standards internes.

Cette technique, particulièrement séduisante, est cependant lourde à mettre en oeuvre ; de plus, les éléments monoisotopiques ne sont pas dosables. Gregoire (1987) signale une discrimination de masse sur les différents isotopes qui biaise les résultats.

Variation du débit de nébulisation

Selon Vaughan et Horlick (1989), l'effet dépresseur du fer peut être atténué par une légère baisse du débit de gaz de nébulisation. Ainsi dans une matrice fer à 100 mg/l, la dépression observée est de 20 % pour un débit de gaz optimisé (1,15 l/mn) alors qu'en baissant ce débit à 1,05 l/mn on supprime ce phénomène. Hall et Pelchat (1990) obtiennent des résultats analogues dans diverses matrices (Na, Mg, Al, K, Ca, Mn et Fe) en baissant le débit de 1,22 à 1,06 l/mn. Ceci s'explique par un temps de séjour dans le plasma plus long qui se traduit par une efficacité d'ionisation accrue (l'efficacité d'ionisation peut également être accrue par une augmentation de la puissance incidente).

Affinement du réglage des lentilles

L'impact du réglage des lentilles (sur un témoin ou dans la matrice) sur la correction de l'effet dépresseur a été décrit par Jiansheng et al. (1990) sur des matrices cobalt, plomb et sur une eau de mer synthétique. Ils obtiennent une meilleure correction sur une matrice lourde (discrimination de masse partiellement corrigée). Dans une matrice eau de mer, les auteurs obtiennent une meilleure correction pour les analytes les plus légers (respectivement 10, 5 et 0 % pour Co, B, et Pb).

Corrections externes

Les remèdes externes pour corriger les interférences spectrales peuvent être classés en deux catégories :

- utilisation d'un système d'introduction des échantillons alternatif,
- préparation chimique de l'échantillon (résine, extraction, HPLC...).

Système d'introduction alternatif

Electro Thermal Vaporization : E.T.V.

Le principe de l'E.T.V. a déjà été décrit précédemment (paragraphe I-2-3-1-2). Ce système apparaît particulièrement adapté pour réduire les effets de matrice grâce à la séparation par un gradient de température entre l'analyte et la matrice. En effet, lorsque la matrice présente une température d'ébullition inférieure à celle de l'analyte, celle-ci pourra, grâce à une programmation adéquate être éliminée avant la vaporisation de l'analyte.

Parck et Hall (1987) obtiennent de très bons résultats pour le dosage de molybdène dans une matrice à 7 % de sodium et potassium.

Cette technique nécessite cependant une optimisation assez longue (réglage des débits de gaz, de la puissance incidente, choix du gaz auxiliaire, choix du filament, détermination du programme de température, emploi d'un modificateur de matrice). De plus cette technique ne s'applique que si l'analyte présente une température d'ébullition inférieure à la matrice.

Flow Injection Analysis : F.I.A.

Le couplage F.I.A./ICP-MS est particulièrement adapté à l'analyse dans des matrices très minéralisées, et permet de réduire la quantité de matière introduite dans le plasma. Ceci évite les prétraitements longs et souvent sources de contaminations, et permet d'analyser les échantillons sans dilution préalable et en très petit volume (évitant ainsi une perte de sensibilité).

Dean et al. (1988) ont étudié les caractéristiques d'un tel système appliqué à des matrices visqueuses ou très minéralisées. Ils observent un effet dépresseur qui atteint 80% sur une matrice de NaCl à 100 g/l, mais notent cependant une bonne reproductibilité de l'analyse sans bouchage ni dérive dû à un encrassement de l'interface. La viscosité de l'échantillon engendre également un effet dépresseur en raison de la baisse d'efficacité du transport qui passe de 1,8% dans un témoin d'eau ultra-pure, à 1,5 dans une matrice glycérol à 20 %.

Hutton et Eaton (1988) obtiennent également une bonne stabilité de la réponse dans une matrice réfractaire (Al_2O_3) pendant trois heures. Ils appliquent cette technique à des dosages de terres rares (avec standard interne) dans des saumures qu'ils diluent dix fois, et obtiennent des résultats en accord avec ceux obtenus par activation neutronique.

Jiansheng et al. (1990) comparent l'effet dépresseur dans une matrice à 1g/l de sodium avec nébulisation pneumatique et F.I.A.. Ils obtiennent des résultats comparables avec les deux techniques.

Le système F.I.A. permet donc l'analyse directe d'échantillons très minéralisés (permettant ainsi de garder une très bonne sensibilité) mais nécessite tout de même l'emploi de standards internes ou un étalonnage dans une matrice analogue pour corriger l'effet dépresseur.

Préparation des échantillons

Les techniques de préparations d'échantillons (extractions, passage sur résines...) décrites précédemment pour corriger les interférences spectrales permettent également de s'affranchir des effets de matrice (Beauchemin et al., 1988 ; McLaren et al., 1987 ; Heithmar et al. 1990).

Attaque directe du solide

Les protocoles précédemment décrits s'appliquent à l'analyse de l'eau. Il existe néanmoins deux techniques d'attaque directe de solide développées à ce jour en ICP-MS : l'ablation laser et la nébulisation par arc et permettant de s'affranchir de certaines interférences (Jarvis et al., 1992).

L'évolution technique de l'ICP-MS a été possible grâce aux apports de deux technologies éprouvées: la spectrométrie d'émission optique et la spectrométrie de masse quadripolaire. Cette technique apparaît très performante pour l'analyse d'éléments trace mais, comme toute technique d'analyse, est sujette à des interférences. Celles-ci, regroupées en interférences spectrales et interférences non spectrales (ou effet de matrice), peuvent être généralement surmontées par une préparation adéquat de l'échantillon ou de l'ICP-MS (couplages, réglages...).

La seconde partie de ce chapitre présente le matériel utilisé et les résultats de l'optimisation de la technique et des conditions de prélèvements et de conservation des échantillons. Après cette mise au point, les performances et limites de cette technique seront étudiées par comparaison des résultats avec ceux obtenus par d'autres techniques, analyses de matériaux de références et étude des effets de matrices.

I-3 MATERIELS ET METHODES

I-3-1 Matériels

I-3-1-1 ICP-MS

L'appareil utilisé pour ces travaux est un ICP-MS Plasmaquad PQ2⁺ de VG elemental (Ion Path, Road Three, Winsford, Cheshire, CW7 3BX, UK).

Cet appareil, reçu au laboratoire en 1989, est équipé d'une pompe péristaltique Gilson pour acheminer l'échantillon jusqu'au plasma. Il est équipé dans sa version de base d'un nébuliseur concentrique Meinhardt type "c", d'une chambre de nébulisation de Scott et d'une torche "Fassell" en quartz. La puissance est fournie par un générateur Henry de 27,12 MHz, fournissant une puissance incidente jusqu'à 2000W et une puissance réfléchie inférieure à 5 W. L'interface se compose de deux cônes en nickel percés en leur centre d'un trou respectivement de 1 mm et 0,7 mm. Les lentilles électrostatiques sont agencées selon la figure I-4.

Le spectromètre de masse est composé de 4 barres de molybdène de 23 cm, placées sous un vide de 10⁻⁶ mbar grâce à une pompe rotative et deux pompes à diffusion d'huile. Le détecteur utilisé est un multiplicateur d'électrons de type Channeltron (marque Galileo).

L'ensemble du système est piloté par un système informatique "Compaq 386". L'appareil étant sensible aux écarts de température, le laboratoire est climatisé à 20°C +/- 2°C.

L'alimentation en gaz est réalisée à partir d'argon en bouteilles pur à 99,9995%.

I-3-1-2 Etalons

Les solutions étalons utilisées pour la mise au point analytique sont des solutions mères en ampoules ou des solutions prêtes à l'emploi de 1 g/l fournies par Merck ou Spin et conservées en chambre froide. L'eau utilisée pour réaliser les étalons est une eau ultra-pure Milli-Q (Millipore) présentant une résistivité supérieure à 10¹⁸ MΩ.cm⁻¹). Cette eau est obtenue par passage successif sur cartouche super-C (pour éliminer la matière organique), cartouches Ion-Ex (pour la déionisation) et cartouche Organex Q (pour éliminer les traces de matière organique).

I-3-2 Méthodes

I-3-2-1 Préparation des échantillons

Les étalons sont préparés à partir des solutions mères par dilution successive dans de l'eau milli-Q jusqu'à la concentration désirée. Ces dilutions sont effectuées avec des micropipettes dans des fioles (de 50 ml à 1l), ou à l'aide d'un diluteur automatique Gilson. Les

solutions sont immédiatement acidifiées en milieu nitrique à 1% (acide nitrique 69% Normapur Merck) et renouvelées quotidiennement. Les solutions sont préparées dans des flacons en polyéthylène préalablement lavés à l'acide nitrique 1M et rincés à l'eau milli-Q. La mise au point de ce protocole est détaillé dans le chapitre suivant.

I-3-2-2 Méthodes d'analyses

Après mise en route de l'ICP-MS, une demi-heure environ est nécessaire pour atteindre un bon équilibre entre les différents étages de vide.

Après avoir choisi les isotopes sur lesquels l'analyse doit être réalisée, une courbe de calibration est effectuée pour chaque élément à doser à partir d'un blanc d'eau ultra-pure acidifiée, et de deux étalons (généralement 50 et 100 µg/l). Les dosages sont acceptés lorsque l'étalonnage présente un coefficient de corrélation supérieur à 0,997.

L'analyse quantitative peut être réalisée à partir d'une mesure d'intégration de pic ou d'une mesure en hauteur de pic. Cette dernière méthode a été retenue car elle permet d'obtenir une meilleure sensibilité et une mesure plus rapide. Toutefois, contrairement à l'analyse en intégration de pic (où une large gamme de masses atomiques peut être balayée), l'analyse en hauteur de pic ne permet pas de visualiser les interférences spectrales. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau I-5.

I-4 OPTIMISATION DE LA TECHNIQUE

Dans un premier temps, il est important d'optimiser les nombreux paramètres de l'ICP-MS responsables de la qualité de l'analyse. Il s'agit essentiellement de paramètres spécifiques à la nébulisation et à l'ionisation de l'échantillon. Après avoir déterminé les conditions optimales de fonctionnement, nous nous sommes intéressés au conditionnement de l'échantillon.

I-4-1 Optimisation de l'ionisation

Au cours de l'optimisation de l'ionisation, nous nous sommes intéressés au choix du mode de nébulisation, ainsi qu'à l'optimisation du débit de gaz de nébulisation. Celui-ci constitue un facteur primordial puisqu'il est responsable du temps de séjour de l'échantillon dans le plasma.

La puissance incidente du générateur n'a pas été optimisée puisque de nombreux auteurs reportent une efficacité maximale d'ionisation pour une puissance d'environ 1300 W (Date et Gray, 1989 ; Houk, 1992 ; Michaud-Poussel, 1989)

| TORCHE PLASMA | | | |
|-----------------------------|-----------------------|------------------------|----------|
| Générateur Rf | 27,12 MHz | | |
| Puissance R.f. | 1,3 KW | | |
| Puissance réfléchie | < 5 W | | |
| Nébuliseur | Meinhardt C | | |
| Distance au cône | 12 mm | | |
| Chambre de nébulisation | refroidie par eau | | |
| INTERFACE | | | |
| sampler cône | nickel orifice 1,00mm | | |
| skimmer cône | nickel orifice 0,70mm | | |
| Lentilles | | | |
| extraction | -190 V | | |
| collecteur | 0 V | | |
| L 1 | 0 V | | |
| L 2 | -30 V | | |
| L 3 | 0 V | | |
| L 4 | - 50 V | | |
| pression | 2 mbar | | |
| SPECTROMETRE DE MASSE | | | |
| Pression | $2 * 10^{-6}$ mbar | | |
| Détecteur | channeltron | | |
| CONDITIONS D'ANALYSE | | | |
| ANALYSES SEMI-QUANTITATIVES | | ANALYSES QUANTITATIVES | |
| masses balayées | 5-248 | Mode sauts de pics | |
| nombre de balayages | 100 | nombre de balayages | 40 |
| durée d'un balayage | 320 ms | durée d'un balayage | 20 ms |
| MultiChannel | 4096 | 11 points / pic | |
| Scanning | | | |
| Détection | Dual (PC+EDR) | Détection | PC + EDR |

Tableau 1-5 : Instrumentation et conditions opératoires.

I-4-1-1 Choix de la nébulisation

Deux modes de nébulisation, décrits dans le chapitre I-2-2-2, ont été testés : La nébulisation à flux coaxiaux de type "Meinhardt" et la nébulisation à flux croisés de type "V'Groove". Si la nébulisation par "Meinhardt" est généralement reconnue pour fournir un aérosol homogène et très fin, il nous a semblé intéressant de la comparer à une nébulisation à flux croisés beaucoup moins sensible aux effets de matrice.

L'étude des performances de ces deux nébuliseurs prend en compte d'une part la sensibilité et la stabilité du signal et d'autre part l'effet de mémoire ou la durée nécessaire pour obtenir une décontamination totale lorsque la solution est remplacée par un blanc. Cet effet de

mémoire est dû à la volatilisation des éléments à partir des parois de la chambre de nébulisation et de la torche.

La stabilité du signal a été estimée en réalisant un dosage de trois éléments (100 µg/l) en continu pendant 10 minutes, avec une analyse toutes les 30 secondes. Le cobalt, le plomb et l'uranium ont été choisis pour leur masses atomiques très différentes (respectivement 59, 208 et 238) et des températures de volatilisation très variables. La limite de détection obtenue avec les deux modes de nébulisation correspond à la concentration produisant un signal égal à trois fois la valeur du bruit de fond

Les résultats de stabilité et de sensibilité obtenus pour les deux modes de nébulisation sont représentés dans le tableau I-6.

| Nébuliseur | Elément | Stabilité coefficient de variation (%) | Limite de détection (µg/l) |
|------------------------------|---------|---|-------------------------------|
| Meinhardt (flux coaxiaux) | Co | 2,1 | 0,11 |
| | Pb | 3,5 | 0,04 |
| | U | 2,4 | 0,02 |
| V'Groove (flux croisés) | Co | 4,1 | 0,13 |
| | Pb | 3,7 | 0,05 |
| | U | 2,6 | 0,02 |

Tableau I-6 : Comparaison de la stabilité du signal et de la sensibilité obtenue par nébulisation à flux coaxiaux et nébulisation à flux croisés.

Les deux modes de nébulisation permettent d'obtenir une très bonne sensibilité avec les deux modes de nébulisation. La qualité de l'aérosol formé par les deux modes de nébulisation permet d'obtenir des coefficients de variations inférieurs à 5 %. La nébulisation Meinhardt n'améliore pas significativement la stabilité du signal.

L'effet de mémoire des deux systèmes de nébulisation est estimé en observant la décontamination des trois éléments lorsqu'une solution étalon à 100 µg/l est remplacée par un blanc d'eau ultra-pure acidifié (1% HNO₃) (Figures I-8, I-9 et I-10).

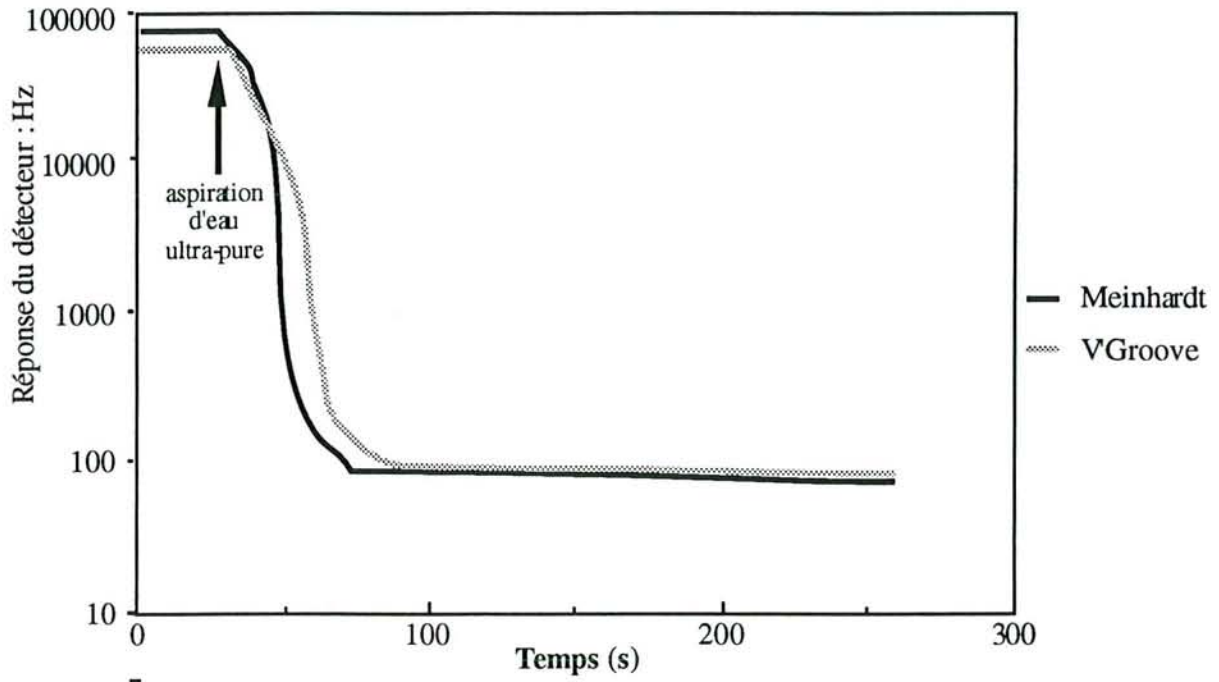


Figure I-8 : Effet de mémoire du cobalt avec nébulisation à flux coaxiaux (Meinhardt) et nébulisation à flux croisés (V'Groove)

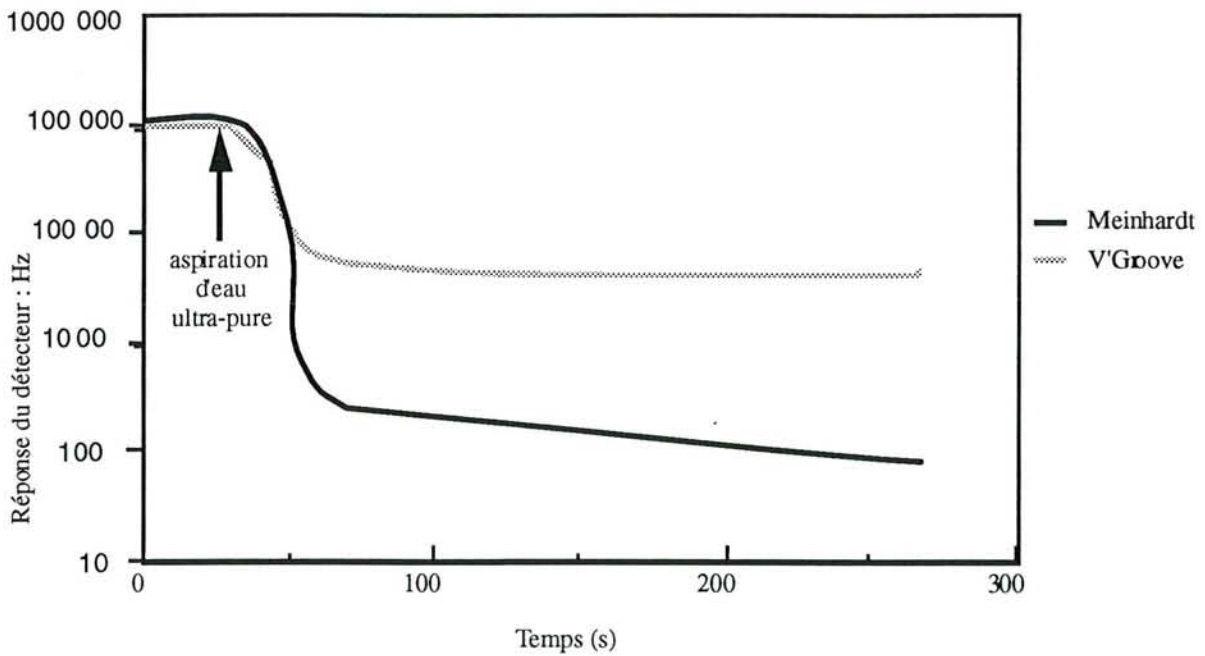


Figure I-9 : Effet de mémoire du plomb avec nébulisation à flux coaxiaux (Meinhardt) et nébulisation à flux croisés (V'Groove)

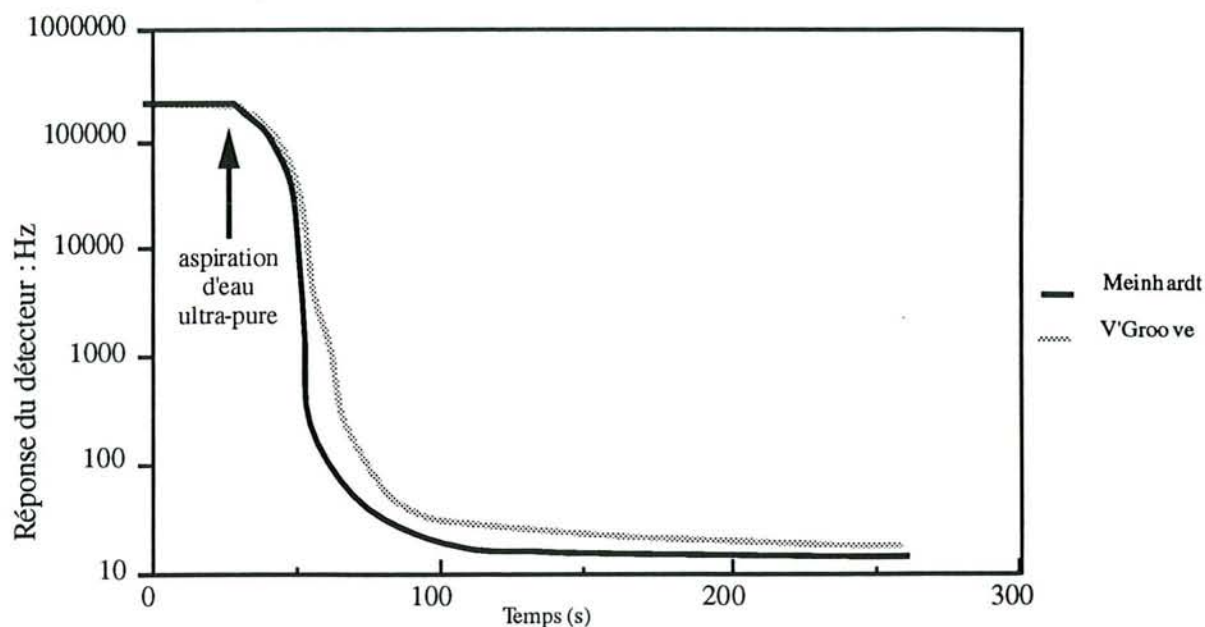


Figure I-10 : Effet de mémoire de l'uranium avec nébulisation à flux coaxiaux (Meinhardt) et nébulisation à flux croisés (V'Groove)

La décontamination du plomb, par contre, est beaucoup plus lente, surtout en nébulisation à flux croisés où 5 minutes de rinçage ne suffisent pas à obtenir une décontamination supérieure à 99 %. La nébulisation à flux croisés apparaît légèrement plus efficace dans la première phase de décontamination (99% d'élimination en 30 secondes), mais le retour à la ligne de base n'est pas atteint en 5 minutes.

Le comportement particulier du plomb s'explique par son caractère très volatil. En effet, selon Date et Gray (1989), l'effet de mémoire observé en ICP-MS est en grande partie dû à la volatilisation de l'élément depuis les parois de la chambre de nébulisation et de la torche. La médiocre décontamination obtenue en nébulisation à flux croisés s'explique par la grande porosité du téflon qui constitue le nébuliseur et la chambre de nébulisation. Le verre borosilicaté utilisé en nébulisation à flux coaxiaux est beaucoup moins poreux et donc moins favorable à une adsorption de l'analyte sur les parois. Des résultats analogues ont été observés par Jarvis *et al.*, (1992). La porosité du téflon peut être limitée par l'utilisation d'un surfactant, comme le triton (Campbell et Delves, 1989), mais celui-ci constitue une source de contamination supplémentaire. De plus si la nébulisation par V' Groove permet de limiter les phénomènes de précipitation dans le nébuliseur, elle ne permet pas pour autant de s'affranchir des autres sources d'effet de matrice (baisse d'ionisation, répulsion électrostatique dans l'interface...)

La nébulisation à flux coaxiaux par Meinhardt a donc été retenue pour la suite des travaux. Des blancs ont été réalisés après chaque dosage d'échantillons fortement concentrés afin de vérifier la décontamination de la verrerie.

I-4-1-2 Optimisation du débit de gaz de nébulisation

Le débit de gaz de nébulisation est un facteur très important pour obtenir une réponse maximale du signal et une formation minimale d'oxydes et d'espèces doublement chargées. En effet, celui-ci détermine le point de dissociation moléculaire le long de l'axe de la torche. Un débit suffisamment faible est nécessaire pour obtenir une dissociation complète des espèces moléculaires dans le plasma : au contraire un trop faible débit favorisera la formation d'espèces doublement chargées en raison d'un temps de séjour trop long dans le plasma. L'incidence des débits de gaz (nébulisation, auxiliaire et porteur) sur le signal de l'analyte et sur la formation d'interférences spectrales (oxydes, espèces doublement chargées) a été étudiée.

La puissance incidente du générateur a été fixée à 1300 W, puissance considérée par de nombreux auteurs (Gray et Williams, 1987 ; Michaud-Poussel, 1989) comme la plus adaptée à une réponse optimale. Une puissance inférieure ne permet pas une dissociation complète des espèces, alors qu'une puissance trop élevée génère un grand nombre d'interférences spectrales (principalement des espèces doublement chargées). De plus Gray (1975) observe une augmentation importante du bruit de fond pour des puissances incidentes supérieures à 1400 W.

L'optimisation du gaz de nébulisation est réalisée en observant, pour des débits de nébulisation variable, d'une part le signal de divers éléments (de masse atomique différente), et d'autre part le signal de différentes interférences spectrales (oxydes et espèces doublement chargées). Cette optimisation est spécifique à chaque nébuliseur et doit être renouvelée si le dernier est changé

La figure I-11 représente le signal de 3 éléments à des débits de nébulisation variant de 0,6 à 1 l/mn. Quelque soit l'élément étudié, la réponse maximale est observée pour un débit de nébulisation de 0,75 à 0,8 l/mn. Pour des valeurs inférieures à 0,7 l/mn ou supérieures à 0,9 l/mn, le signal chute très rapidement. Le faible signal observé pour le béryllium par rapport aux deux autres éléments est dû à une faible masse atomique (la discrimination de masse dans le quadripôle favorise les éléments les plus lourds) et à une énergie d'ionisation relativement élevée (9,3 eV).

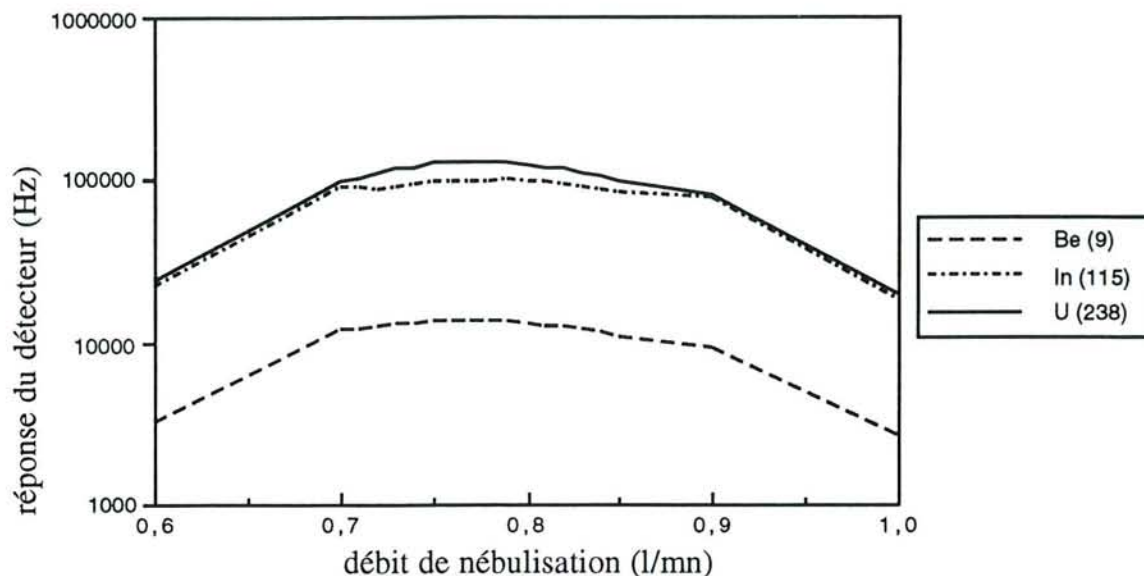


Figure I-11 : Evolution normalisée (100% d'abondance naturelle) du signal du béryllium , de l'indium et de l'uranium en fonction du débit de gaz de nébulisation.

L'incidence du débit de nébulisation sur la formation d'oxydes et sur la formation d'espèces doublement chargées est représentée sur la figure I-12 dans le cas du baryum.

Pour un débit de nébulisation inférieur à 0,78 l/mn, la formation d'oxydes et d'espèces doublement chargées reste minimale. Un faible débit de nébulisation favorise une dissociation totale des oxydes dans le plasma. Au contraire, un débit de nébulisation élevé favorise la présence d'oxydes en abaissant la température du plasma et en diminuant le temps de séjour des éléments dans le plasma (Gray et Williams, 1987). La présence d'oxydes pour de faibles débits de nébulisation est principalement due à une recombinaison des espèces derrière le plasma.

L'augmentation du taux d'espèces doublement ionisées pour un débit de nébulisation croissant paraît plus surprenante. En effet, un faible débit de nébulisation augmente l'efficacité d'ionisation des éléments et devrait donc augmenter le taux d'espèces doublement chargées. Selon Gray (1992), un débit de nébulisation élevé peut favoriser la présence d'espèces doublement chargées par une modification du potentiel plasma. De plus la baisse de signal de l'analyte pour des débits élevés (Figure I-11) favorise également l'augmentation du rapport M^{++}/M^{+} .

Un débit de nébulisation fixé à 0,76 l/mn a été retenu pour la suite de nos travaux car il permet d'obtenir un signal maximal de l'analyte et un taux minimal d'espèces doublement ionisées et d'oxydes.

L'incidence du débit du gaz porteur et du débit de gaz auxiliaire sur l'intensité du signal a été également étudiée mais celle-ci est très faible. Les valeurs préconisées par le constructeur ont donc été retenues soit 0,9 l/mn pour le gaz auxiliaire et 14 l/mn pour le gaz porteur.

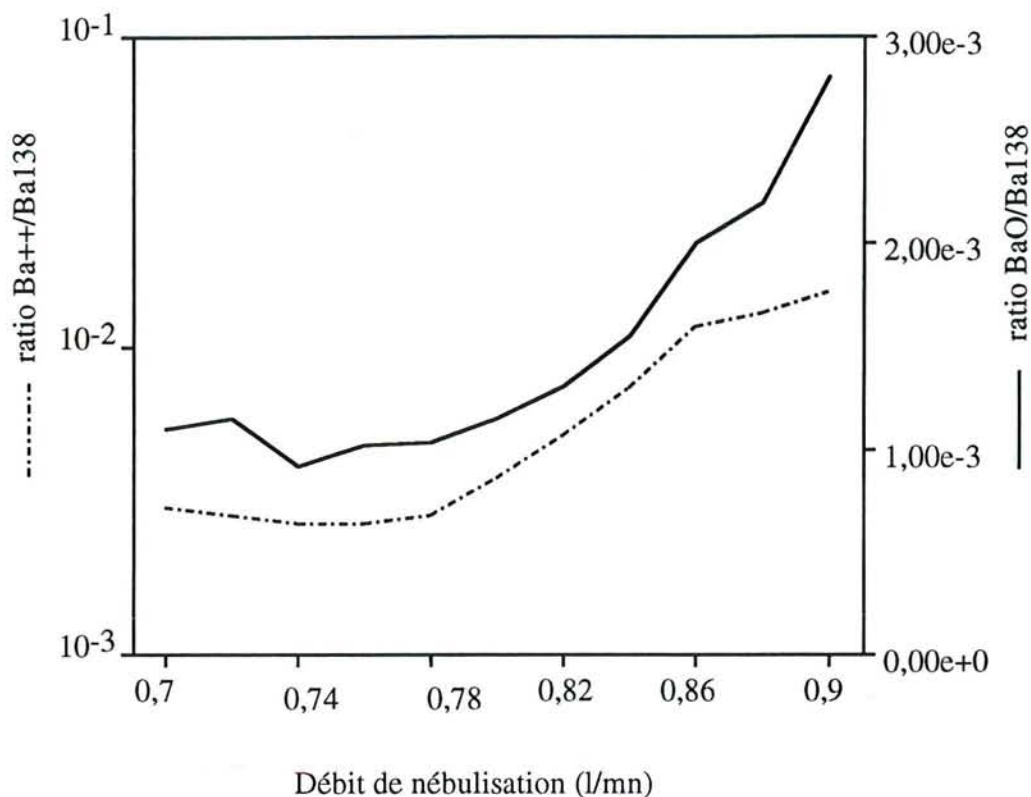


Figure I-12 : Incidence du débit de nébulisation sur la formation d'oxydes et d'espèces doublement chargées

I-4-2 Optimisation du transfert et de la détection des ions

Le transfert des ions au sein de l'interface est optimisé en réglant les tensions appliquées aux différentes lentilles de façon à obtenir une réponse maximale pour un élément de masse moyenne. Il est important de choisir un élément de masse moyenne en raison de la discrimination de masse dans l'interface et d'une optimisation légèrement différente pour les éléments les plus lourds ou les plus légers. Les valeurs de tensions obtenues pour une réponse maximale de $^{115}\text{In}^+$ sont représentées dans le tableau I-7.

La tension continue appliquée au spectromètre de masse et la résolution sont également optimisées afin d'avoir un signal le plus important possible en conservant une résolution suffisante pour séparer deux éléments de masse M et $M+1$.

| Lentille | Tension |
|------------|---------|
| extraction | -190 V |
| collecteur | 0 V |
| L 1 | 0 V |
| L 2 | -30 V |
| L 3 | 0 V |
| L 4 | - 50 V |

Tableau I-7 : Valeurs des tensions appliquées aux lentilles électrostatiques optimisées pour un signal maximal de $^{115}\text{In}^+$.

I-4-3 Optimisation des conditions de prélèvement

L'évolution des techniques analytiques au cours des dernières années a permis de montrer l'importance d'une nouvelle source d'erreur : le prélèvement. De nombreux auteurs ont étudié l'importance du type de flacons, des conditions de lavage et des conditions de conservation des échantillons.

Selon Moody et Lindstrom (1977), les flacons en verre (pyrex ou borosilicaté), en polyéthylène ou en téflon sont adaptés à la collection d'échantillons pour l'analyse d'éléments minéraux en traces alors que les flacons en PVC sont à proscrire. Montiel *et al.* (1981) et Husson (1976) préconisent également l'utilisation de flacons en verre ou en polyéthylène.

De nombreux protocoles de lavage, tous basés sur un lavage acide suivi d'un rinçage à l'eau déminéralisée ont été proposés (Batley et Gardner, 1977 ; Laxen et Chandler, 1982). Tous les auteurs s'accordent sur la nécessité de conserver les échantillons en milieu acide afin de limiter les phénomènes d'adsorption sur les parois (Montiel *et al.*, 1981 ; Benes et Steines 1974 ; Husson, 1976).

La mise au point des techniques de prélèvements et de conservation des échantillons a consisté dans un premier temps à étudier les phénomènes d'adsorption et de contamination par différents flacons, puis à mettre au point une technique de lavage des flacons. Enfin l'incidence des délais d'acidification a été étudiée.

Choix des flacons de prélèvements.

Le relargage de micropolluants minéraux par les flacons a été étudié à partir de 3 séries de 10 flacons en verre borosilicaté, en polyéthylène lavable (Kartell), et en polystyrène (Labo Express Service). Chaque flacon a été lavé préalablement à l'acide nitrique 1M et rincé trois fois avec de l'eau millipore ($10^{18} \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$). Ces flacons sont ensuite remplis d'eau millipore acidifiée (1% HNO_3), refermés et stockés en chambre froide pendant une semaine puis analysés.

Douze éléments minéraux ont pu être mis en évidence par analyse semi-quantitative (Li, B, Na, Mg, Al, Br, Sr, Cd, I, Ba, Hg et Pb). Ces éléments ont ensuite été dosés de façon précise par calibration externe. Des tests statistiques (test t de Student au risque de 1 %) ont été réalisés afin de mettre en évidence l'incidence du flaconnage sur la présence de ces éléments. Parmi ces douze éléments, 5 seulement ont des concentrations significativement différentes en fonction du type de flacon utilisé pour la conservation. Les résultats sont représentés dans le tableau I-8.

| | Verre (V) | | PolyStyrène (PS) | | PolyÉthylène (PE) | | Test t de student | | |
|----|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|----------|-----------|
| | moyenne | écart-type | moyenne | écart-type | moyenne | écart-type | V / P.S. | V / P.E. | P.S/ P.E. |
| | ($\mu\text{g/l}$) | ($\mu\text{g/l}$) | ($\mu\text{g/l}$) | ($\mu\text{g/l}$) | ($\mu\text{g/l}$) | ($\mu\text{g/l}$) | | | |
| Na | 340 | 170 | 63 | 5 | 68 | 11 | + | + | - |
| Mg | 6,6 | 4,9 | 0,9 | 0,4 | 1,0 | 0,5 | + | + | - |
| Sr | 0,3 | 0,2 | 0,04 | 0,02 | 0,06 | 0,13 | + | + | - |
| Ba | 0,4 | 0,13 | 0,3 | 0,25 | 0,11 | 0,10 | - | + | + |
| Pb | 0,15 | 0,08 | 2,2 | 1,9 | 0,20 | 0,14 | + | - | + |

Tableau I-8 : Relargage d'éléments minéraux par différents types de flacons. (+) significatif avec un risque d'erreur de 1%, (-) non significatif avec un risque d'erreur de 1%.

Les flacons de verre, même préalablement rincés à l'acide nitrique, contaminent les échantillons de façon significative en sodium, magnésium, strontium et baryum. Cette contamination est probablement liée à la structure du verre borosilicaté. Les flacons en polystyrène relarguent des quantités importantes de plomb (plusieurs $\mu\text{g/l}$), probablement issus de la composition même du plastique, et des quantités beaucoup plus faibles de baryum. Enfin les flacons en polyéthylène semblent être les plus inertes et aucune contamination en éléments minéraux n'a pu être mise en évidence avec ce matériau. Le relargage d'éléments minéraux par les différents matériaux est probablement favorisé par l'acidification des flacons qui altère les parois (Batley et Gardner, 1977).

Etude des conditions de conservation

Les conditions de conservation étudiées sont la durée et la température de conservation. Une eau de minéralisation moyenne (réseau de distribution publique) et une eau ultra-pure (eau millipore) ont été utilisées pour réaliser ces expérimentations. Ces eaux ont été acidifiées (1% HNO₃) et dopées en yttrium, césium, thallium et uranium à raison de 50 µg/l. Ces éléments ont été choisis car ils sont absents ou en très faibles teneurs dans ces eaux. Ces solutions sont ensuite stockées dans des flacons de polyéthylène (préalablement lavés à l'acide nitrique 1M).

Six séries de flacons sont placées à 4°C à l'obscurité, alors que six autres séries sont conservées à 22°C, également à l'obscurité. Chaque série comporte trois flacons d'eau de distribution publique et trois flacons d'eau millipore, dopées et acidifiées. Une série de flacon est analysée par ICP-MS (pour les quatre éléments) pour chaque durée de conservation : 1, 2, 3, 4 et 8 semaines. Un témoin est également analysé à J₀ au moment de la préparation des échantillons. Les résultats des différents traitements effectués sont représentés dans la figure I-13.

Les tests statistiques (test t de Student au risque de 1%) réalisés en série appariées sur ces résultats ont montré que :

- la température de conservation des échantillons ne modifie pas significativement les teneurs mesurées pour les différents éléments.

- les teneurs mesurées dans l'eau du réseau et dans l'eau ultra-pure ne sont pas non plus significativement différentes.

- les teneurs mesurées ne sont pas non plus significativement différentes d'un élément à l'autre. On peut noter, toutefois, des teneurs en Y et Cs légèrement plus élevées en eau du réseau de distribution probablement en raison des teneurs initiales de l'eau avant dopage (respectivement 0,4 et 0,3 µg/l).

Pour étudier l'influence de la durée de conservation de l'échantillon sur le dosage d'éléments traces, le test de Student (au risque de 1%) en série appariée a été également utilisé. Les résultats des deux types d'eau et des deux températures ont été regroupés (ces paramètres étant sans incidence sur le dosage) afin d'augmenter le degré de liberté du test statistique.

Après un temps de conservation égal ou supérieur à 14 jours une baisse significative des teneurs dosées est enregistrée (Figure I-14). Toutefois, la baisse des teneurs enregistrée reste très faible et ne dépasse pas 3 % pour une durée de conservation de deux mois.

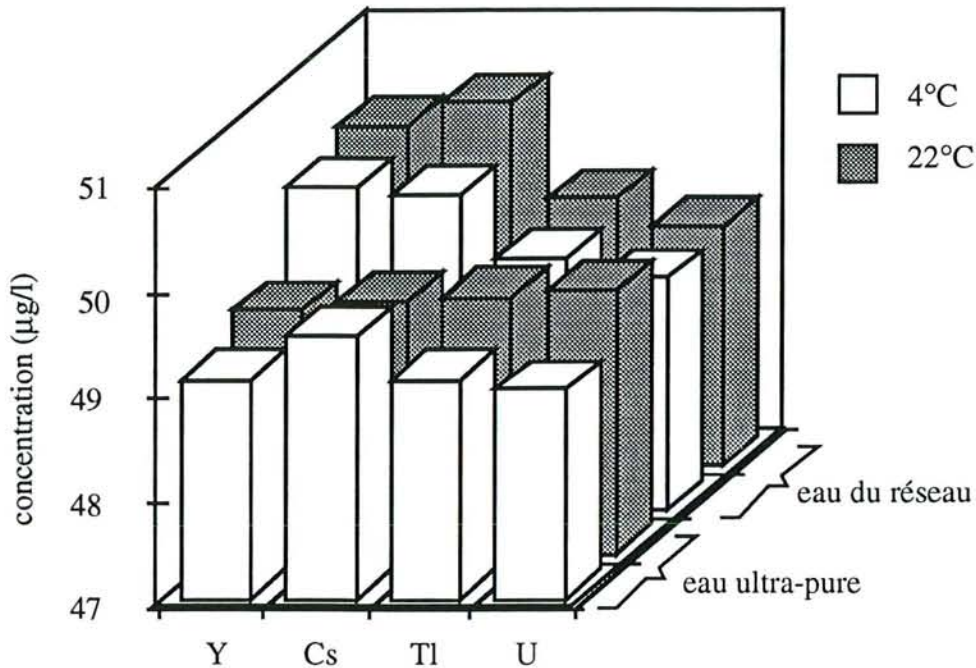


Figure I-13 : Impact de la température et de la minéralisation de l'eau sur le dosage d'éléments traces. Chaque histogramme représente une moyenne effectuée sur 18 valeurs : (3 répétitions x 6 temps de conservation)

Dans notre étude, la température de conservation et la minéralisation de l'eau n'influent pas sur l'adsorption des différents éléments. Ces résultats divergent de ceux obtenus par Husson (1976), avec une eau de réseau stockée à 4°C et à 22°C. En effet, celui-ci signale une adsorption beaucoup plus importante avec une eau stockée à 4°C. et observe des pertes plus importantes dans une eau de réseau que dans une eau déminéralisée. Cette divergence de résultats est probablement due au fait que l'auteur ait choisi de réaliser ces expériences dans une eau non acidifiée, à pH 6,7, alors que notre eau de travail acidifiée à 1% HNO₃ a un pH voisin de 0. Les parois des flacons, non saturées par les protons sont alors plus à même d'adsorber les éléments minéraux.

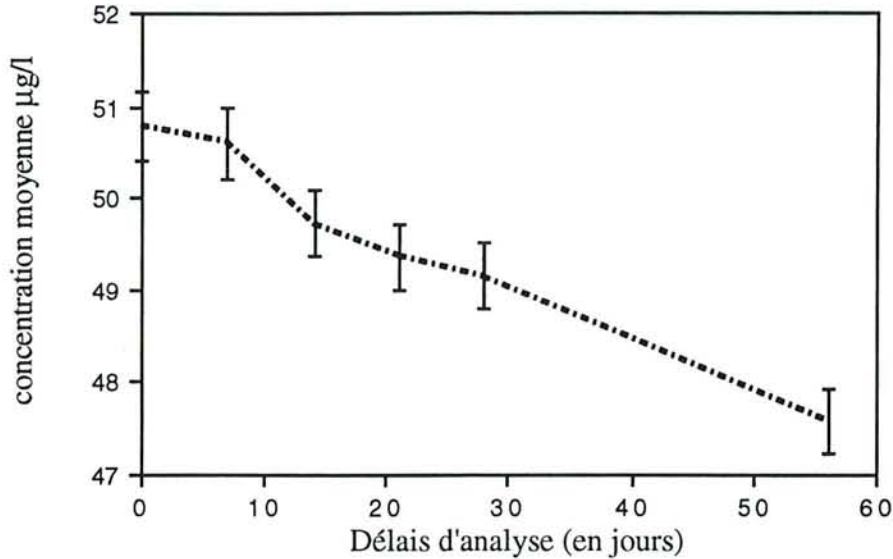


Figure I-14 : Influence des délais de conservation sur l'adsorption d'éléments minéraux sur les parois d'un flacon de polyéthylène. Chaque point représente une valeur moyenne de 48 mesures (3 répétitions x 2 eaux x 2 températures x 4 éléments)

Détermination de la technique de lavage des flacons.

Quatre techniques de lavage des flacons en milieu acide ont été testées. Ces techniques, plus ou moins complexes proposées dans la littérature (Batley et Gardner, 1977 ; Montiel *et al.*, 1981 ; Brzezinska et Van Loon, 1988 ; Husson, 1976) ont été testées de la façon suivante :

Quatre lots de 10 flacons sont "pollués" par une eau superficielle puis lavés selon les protocoles décrits ci-dessous :

- protocole A : HNO₃ 1 M pendant 24 heures + 3 rinçages eau millipore
- protocole B : HNO₃ 5 M pendant 24 heures + rinçage eau du robinet + HNO₃ 3 M pendant 24 heures+ 3 rinçages eau millipore
- protocole C : HCl 2 M pendant 48 heures + HNO₃ 5 M pendant 72 heures + 3 rinçages eau millipore
- protocole D : HNO₃ 1 M pendant 24 heures + 3 rinçages eau millipore

Ces flacons sont ensuite remplis d'eau millipore acidifiée puis analysés par ICP-MS.

Les résultats (Tableau I-9) montrent une bonne efficacité de lavage des 4 protocoles et ne met pas en évidence de différence significative entre ces méthodes. Le protocole de lavage avec HNO₃ 1M puis rinçage à l'eau millipore sera adopté en raison de sa simplicité de mise en oeuvre.

| | protocole A | | protocole B | | protocole C | | protocole D | |
|---------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|
| | moyenne | écart-type | moyenne | écart-type | moyenne | écart-type | moyenne | écart-type |
| Li µg/l | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,3 | 0,2 |
| B µg/l | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,2 |
| Na µg/l | 74 | 5 | 77 | 10 | 82 | 10 | 76 | 10 |
| Mg µg/l | 2,1 | 1 | 2,2 | 0,8 | 2,4 | 1,3 | 1,8 | 1 |
| I µg/l | 0,2 | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,1 | 0,1 | 0,2 | 0,1 |
| Pb µg/l | 0,05 | 0,0,5 | 0,03 | 0,05 | 0,04 | 0,05 | 0,04 | 0,03 |

Tableau I-9 : Efficacité comparée de quatre protocoles de lavage des flacons :

Importance de l'acidification.

L'influence de l'acidification de l'échantillon sur le dosage d'éléments métalliques a été évalué à partir d'une eau de réseau et d'une eau millipore dopée en éléments minéraux. Trois eaux de réseaux et trois eaux millipore dopées à raison de 100 µg/l de divers éléments ont été analysées par ICP-MS avant et après acidification. Les résultats (Tableau I-10) mettent en évidence l'importance de la minéralisation de l'eau sur la perte d'éléments métalliques par adsorption. Pour une eau minéralisée (eau du réseau), aucune baisse des teneurs n'est enregistrée si l'échantillon n'est pas acidifié. Au contraire pour une eau millipore dopée, une adsorption des éléments métalliques de 40% en moyenne est enregistrée. Cette adsorption est totalement réversible puisque, après réacidification, la concentration initiale est retrouvée. Ces résultats, sont différents de ceux obtenus par Husson (1976), qui observe une adsorption supérieure pour une eau de réseau par rapport à une eau déminéralisée, mais peuvent s'expliquer par un phénomène de compétition entre les éléments traces et les éléments majeurs. Cette compétition favorisera l'adsorption d'éléments majeurs sur les sites de la paroi du flacon et limite donc la perte par adsorption d'éléments traces.

Ces expériences montrent l'importance de l'acidification des échantillons pour un dosage correct, mais celui-ci n'est pas toujours réalisable *in situ*.

| | | Concentration initiale ($\mu\text{g/l}$) | Concentration échantillon non acidifié ($\mu\text{g/l}$) | Concentration échantillon acidifié ($\mu\text{g/l}$) |
|------------------------|----|---|--|--|
| Eau millipore dopée | Al | 100 | 59 | 98 |
| | Sr | 100 | 65 | 101 |
| | Ba | 100 | 62 | 100 |
| | Pb | 100 | 64 | 102 |
| Eau de réseau | Al | 17 | 17 | 17 |
| | Sr | 120 | 122 | 121 |
| | Ba | 30 | 29 | 30 |
| | Pb | 6 | 6 | 6 |

Tableau I-10 : Influence de l'acidification des échantillons sur le dosage d'éléments minéraux.

Une dernière série d'expérience a été réalisée afin d'étudier l'influence du retard d'acidification sur le dosage des éléments minéraux. Ces essais ont été réalisés à partir d'une eau millipore dopée et d'une eau de réseau de distribution acidifiées à des délais plus ou moins longs après le prélèvement. Les analyses ont été ensuite réalisées par ICP-MS (Tableau I-11).

| | | T 0 | T 1 heure | T 4 heures | T 24 heures | T 72 heures |
|--|----|-----|-----------|------------|-------------|-------------|
| Eau de réseau | Sr | 209 | 216 | 213 | 207 | 213 |
| | Ba | 30 | 31 | 31 | 30 | 31 |
| | Pb | 2,9 | 2,8 | 2,8 | 3 | 2,9 |
| Eau millipore dopée 100 $\mu\text{g/l}$ | Sr | 101 | 100 | 98 | 100 | 102 |
| | Ba | 98 | 102 | 102 | 102 | 98 |
| | Pb | 99 | 103 | 102 | 100 | 98 |

Tableau I-11 : Influence du retard d'acidification sur le dosage d'éléments minéraux.

Les résultats montrent que, quelque soit le retard d'acidification, la concentration mesurée est constante. Aucune adsorption irréversible n'a été observée.

Résumé des conditions de prélèvement et de conservation des échantillons.

Ces expériences sur les conditions de prélèvements et de conservation des échantillons ont mis en évidence l'importance de cette première étape de l'analyse. Les flacons retenus pour notre étude sont en polyéthylène et sont nettoyés selon le protocole suivant : HNO_3 1 M pendant 24 heures puis 3 rinçages à l'eau millipore. Les échantillons seront acidifiés (1% HNO_3) dans les heures qui suivent le prélèvement puis stockés en chambre froide ou à

température ambiante. Les analyses seront réalisées le plus rapidement possible, et dans tous les cas dans la semaine qui suit le prélèvement.

Après avoir réalisé la mise au point des conditions opératoires de l'ICP-MS et abordé les conditions de prélèvements et de conservations des échantillons les mieux adaptés, nous nous sommes intéressés aux performances et limites de cette technique. Pour ce faire les paramètres globaux ont été estimés (limite de détection, précision, reproductibilité...), puis une comparaison des résultats avec ceux obtenus par d'autres techniques analytiques a été réalisée. Enfin une étude spécifique sur les effets de matrice nous a permis d'évaluer le risque d'interférences en fonction de la matrice et de l'analyte étudiés.

I-5 ETUDE DES SPECIFICATIONS DE L'ICP-MS

I-5-1 Etudes sur eaux synthétiques

I-5-1-1 Sensibilité

La limite de détection, dans des conditions de fonctionnement optimisées, a été estimée à partir d'une trentaine d'éléments de masse atomique et d'énergie d'ionisation très variable (Figure I-15). Celle-ci est calculée comme étant la concentration correspondant à un signal égal à trois fois celui du bruit de fond obtenu à partir d'une solution d'eau ultra-pure. Le signal a été obtenu par acquisition en mode saut de pic avec un temps d'analyse d'environ 30 secondes par pic.

La limite de détection obtenue est généralement inférieure à 1 µg/l, à l'exception de Na, Mg, Cl et Ca. La limite de détection très élevée du chlore, s'explique par son énergie d'ionisation élevée (13 eV), qui permet une ionisation de l'élément de 0,9 % seulement (Jarvis *et al.*, 1992). De même, la mauvaise sensibilité du brome, de l'iode et du mercure est imputable à leur mauvaise ionisation dans le plasma. Pour le sodium, le magnésium et le calcium, la sensibilité obtenue dépend étroitement de la contamination par l'eau millipore. Les éléments les plus légers présentent une sensibilité inférieure aux éléments les plus lourds en raison de la discrimination de masse dans le quadripôle qui favorise les éléments les plus lourds. Enfin les disparités de sensibilité entre des éléments de masse et d'énergie d'ionisation proches peuvent être imputables à des abondances naturelles variables. En effet, un élément monoisotopique présentera une meilleure sensibilité qu'un élément dont le signal est réparti sur plusieurs isotopes. Les limites de détection obtenues sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par Jarvis *et al.* (1992) et Date et Gray (1989).

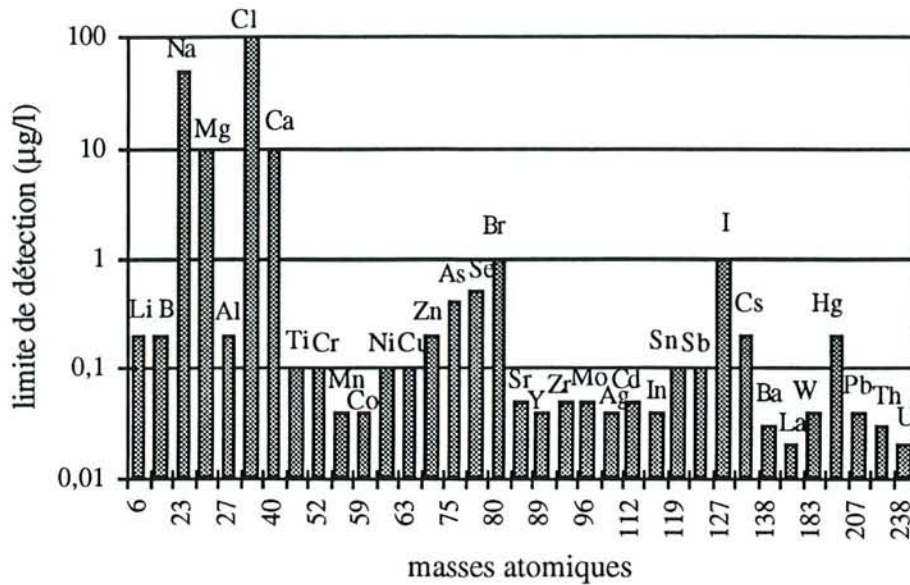


Figure I-15 : Seuils de détection obtenus par ICP-MS pour différents éléments.

Pour déterminer la plus faible concentration mesurable, la notion de limite de détection n'est pas adaptée. En effet, à ce niveau de concentration, l'erreur réalisée sur l'analyse est très importante et il est préférable de se baser sur la limite de quantification qui correspond à 10 fois le signal du bruit de fond.

I-5-1-2 Gamme de linéarité

La dynamique ou gamme de linéarité de cette technique est représentée pour deux éléments de masse atomique très différentes (Be^9 et U^{238}) sur les figures I-16a et I-16b. La bonne dynamique observée (de 6 log pour le béryllium, et de 7 log pour l'uranium) est obtenue grâce à la complémentarité des deux modes de détection (Pulse Counting: PC et Extended Dynamic Range : EDR). En mode PC, la linéarité n'est plus vérifiée pour des teneurs supérieures à 1 mg/l, alors qu'en mode EDR le détecteur sature pour des teneurs supérieures à 100 mg/l. La discrimination de masse au sein du quadripôle agit en faveur des éléments les plus lourds qui sont mieux transférés permettant ainsi d'atteindre un seuil de détection inférieur pour l'uranium.

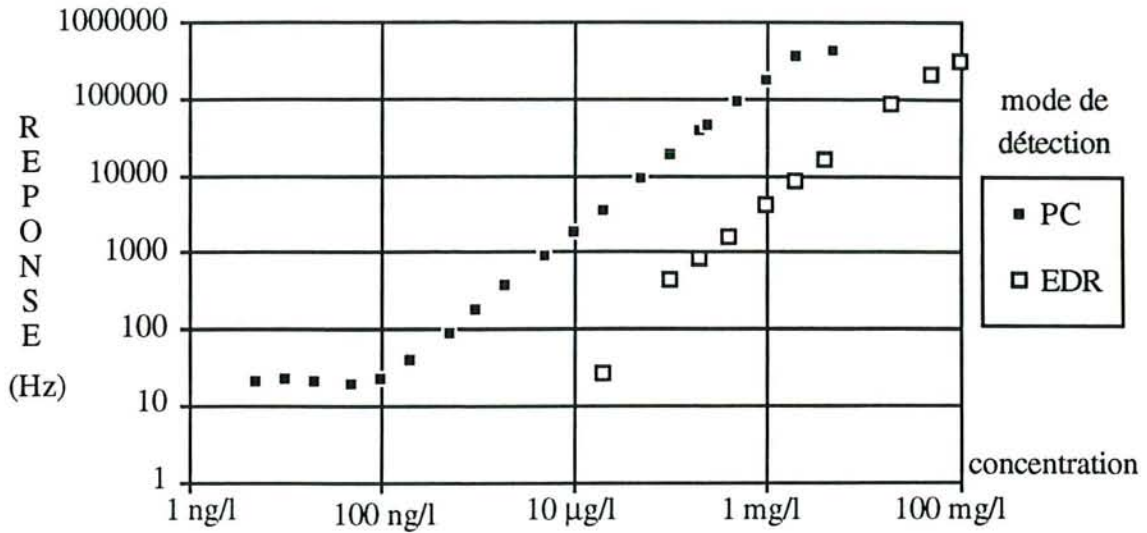


Figure I-16a : Gamme de linéarité du béryllium

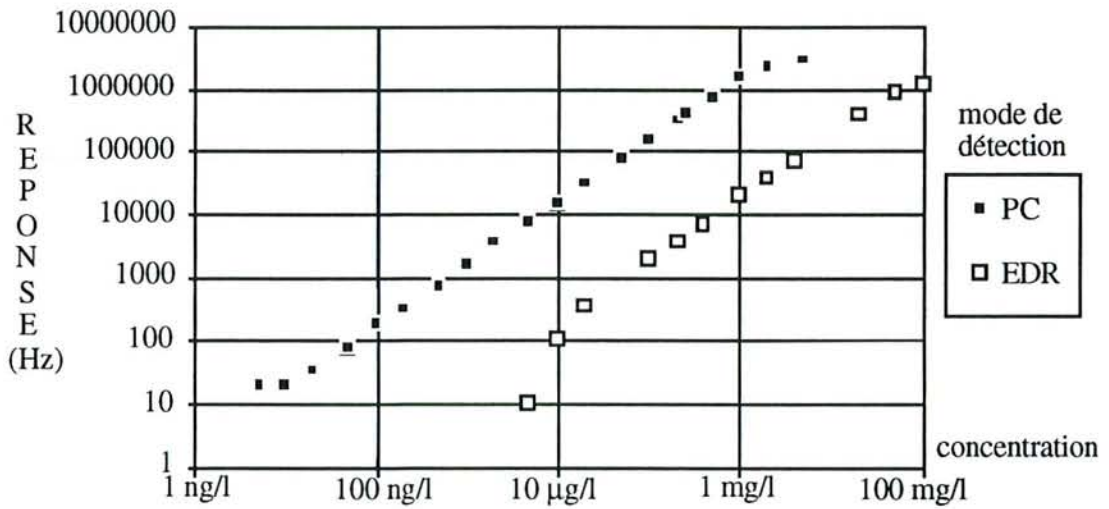


Figure I-16b : Gamme de linéarité de l'uranium

I-5-1-3 Précision, justesse et reproductibilité des analyses

La précision et la justesse du dosage sont deux paramètres très importants pour l'interprétation d'un résultat, qui varie en fonction de l'élément et surtout de sa concentration. La figure I-17 représente l'évolution de ces deux paramètres pour l'élément Indium à des concentrations variant de 10 ng/l à 1 mg/l. La précision représente la reproductibilité de l'analyse à court terme. Elle est exprimée par l'écart-type ou le coefficient de variation (ici le coefficient de variation). La justesse ou exactitude représente la différence entre la valeur mesurée et la valeur théorique et est exprimée par la différence en % entre la valeur observée et la valeur théorique. Les résultats montrent une justesse et une précision très bonne pour des teneurs supérieures à 500 ng/l. Cette teneur correspond à la limite de quantification décrite précédemment. Pour des teneurs inférieures, la justesse et la précision se dégradent rapidement.

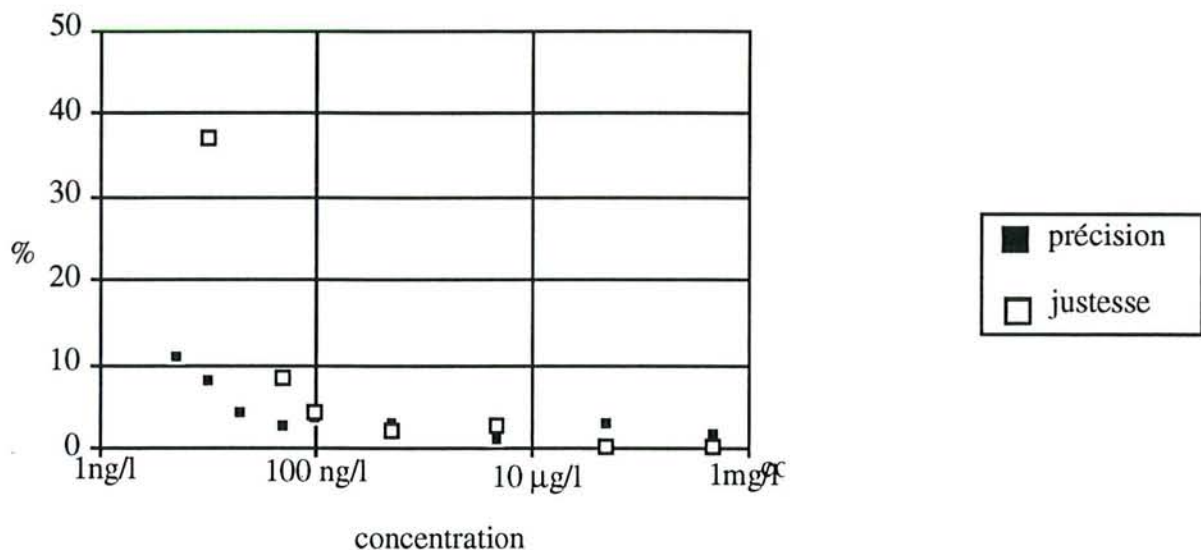


Figure I-17 : Evolution de la précision et de la justesse en fonction de la concentration en Indium

La reproductibilité représente la précision à long terme d'une analyse et permet d'estimer les performances d'un appareil pendant plusieurs heures. Celle-ci a été estimée en réalisant une analyse multi-élémentaire d'un étalon à 100 µg/l toutes les dix minutes pendant 4 heures. Les résultats présentés dans la figure I-18 montrent une variation au cours du temps inférieure à 2%. Les variations observées, semblables d'un élément à l'autre, montrent que l'utilisation d'un étalon interne permettrait d'améliorer la reproductibilité. Toutefois, il est important de souligner que cette expérience a été réalisée à partir d'une eau synthétique très peu minéralisée. De nombreux auteurs (Jarvis *et al.*, 1992 ; Wilson *et al.*, 1987) signalent une dégradation importante de la reproductibilité de l'analyse dans le cas de matrices plus minéralisées due à une dérive du signal par encrassement des lentilles électrostatiques ou du nébuliseur.

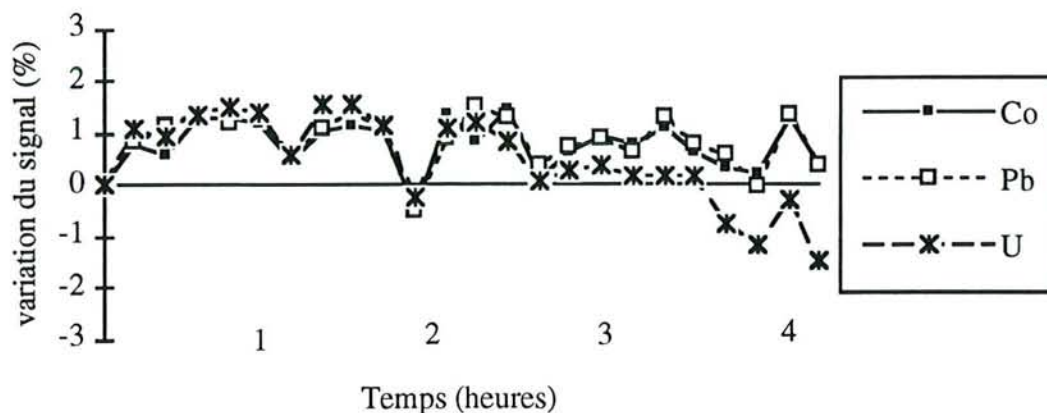


Figure I-18 : *Reproductibilité des analyses par ICP-MS pendant 4 heures : 1 analyse /10 mn*

I-5-2 Etudes sur des eaux naturelles

I-5-2-1 Analyse de standards

Une analyse de matériaux standard : SRM 1643c "Trace elements in water" a été réalisée par ICP-MS afin de vérifier la fidélité de cette technique. Les résultats (Figure I-19) mettent en évidence une excellente corrélation pour tous les éléments entre les teneurs certifiées et les teneurs dosées par ICP-MS (différence inférieure à 5%). Seul le fer est surévalué par cette technique: en effet tous ses isotopes : 54, 56, 57 et 58 sont interférés respectivement par les polymères atomiques suivants ArN, ArO, ArOH et KOH.

I-5-2-2 Comparaison de résultats obtenus par ICP-MS, AASF et ICP-AES

Les résultats d'analyse obtenus par ICP-MS ont été comparés avec ceux obtenus par spectrométrie d'émission optique (ICP-AES) et spectrométrie d'absorption atomique par vaporisation électrothermique (A.A.S.F.).

L'ICP-AES utilisé pour ces travaux est un Perkin Elmer 5500 séquentiel. L'absorption atomique est de marque Perkin Elmer 4000 équipé d'un four HGA-400 et d'un échantillonneur AS-40.

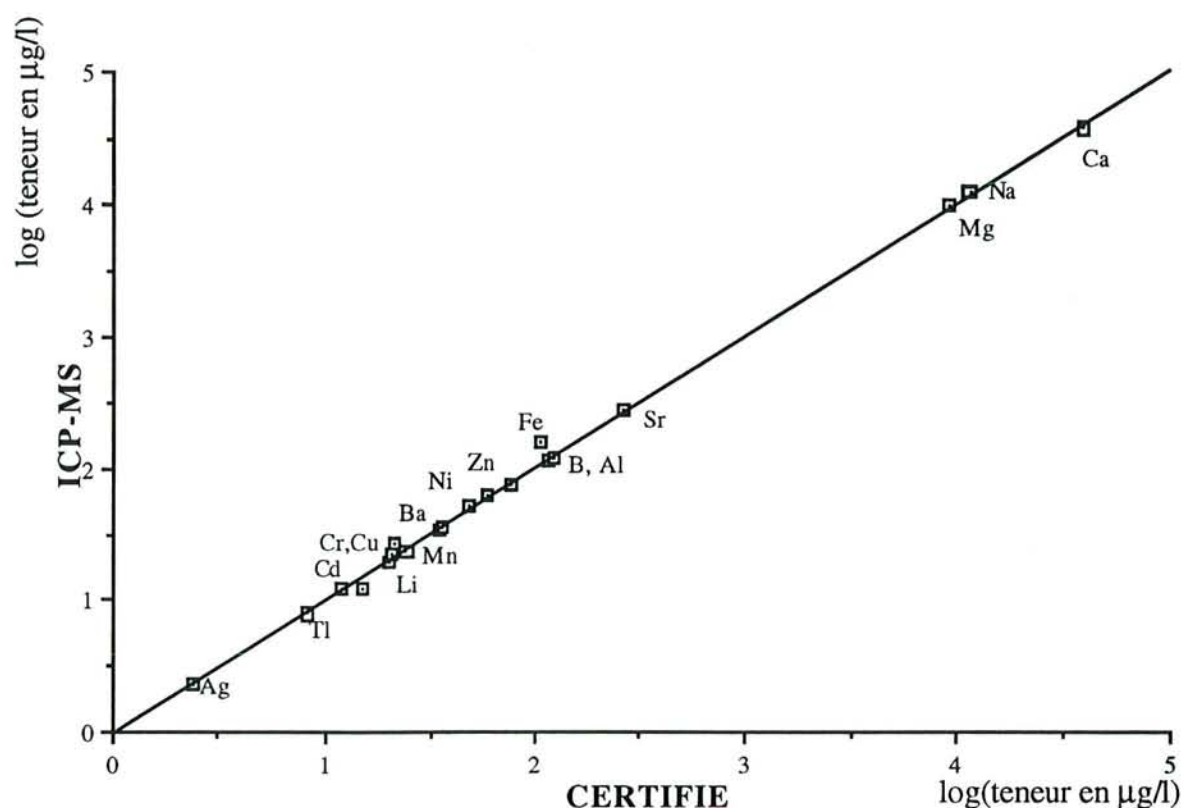


Figure I-19 : Analyse par ICP-MS du standard 1643 C

Les résultats obtenus par ICP-MS ont été comparés à ceux de l'ICP-AES pour des échantillons d'eau superficielle dopés en divers éléments à raison de 1, 5 et 50 mg/l (Tableau I-12). Les résultats montrent des teneurs semblables pour les échantillons analysés par les deux techniques. Les différences entre les deux séries de valeurs sont de l'ordre de 10%. Il faut noter, toutefois, que les teneurs obtenues en ICP-MS sont presque systématiquement inférieures à celles obtenues par ICP-AES. Cette différence (non significative statistiquement) peut être due à des interférences non spectrales en ICP-MS. Ces interférences sont probablement liées à un encrassement des lentilles (interférences d'échantillonnage), puisque les deux autres catégories d'interférences (effet de transport et interférences d'ionisation) se manifestent théoriquement en ICP-MS mais aussi en ICP-AES.

| | échantillon non dopé | | échantillon dopé 1 mg/l | | échantillon dopé 5 mg/l | | échantillon dopé 50 mg/l | |
|----|----------------------|---------|-------------------------|---------|-------------------------|---------|--------------------------|---------|
| | ICP-MS | ICP-AES | ICP-MS | ICP-AES | ICP-MS | ICP-AES | ICP-MS | ICP-AES |
| Al | 0,2 | 0,12 | 1,2 | 1,1 | 4,9 | 5,1 | 49,1 | 51,2 |
| Cr | < 0,001 | <0,05 | 1,1 | 1,0 | 4,8 | 5,3 | 49,1 | 51,8 |
| Mn | 0,04 | < 0,05 | 1,1 | 1,0 | 4,7 | 5,2 | 49,8 | 54,9 |
| Ni | < 0,001 | < 0,05 | 1,1 | 1,0 | 4,7 | 5,3 | 49,7 | 56,9 |
| Zn | 0,01 | < 0,05 | 1,0 | 1,1 | 4,4 | 5,1 | 49,4 | 54,3 |
| Cd | < 0,001 | < 0,05 | 1,0 | 1,0 | 4,4 | 5,2 | 51,3 | 56,7 |
| Pb | 0,004 | < 0,05 | 1,0 | 0,9 | 4,5 | 5,1 | 51,4 | 54,7 |
| Mg | 8,9 | 8,8 | 9,8 | 10,4 | 13,7 | 14,5 | 62,5 | 61,4 |

Tableau I-12 : Comparaison de résultats obtenus par ICP-MS et ICP-AES sur des échantillons d'eaux superficielles dopés (résultats en mg/l).

Pour de faibles teneurs, les résultats obtenus par ICP-MS ont été comparés à ceux obtenus par absorption atomique (l'ICP-AES ne présentant pas une sensibilité suffisante). Les analyses ont été effectuées sur une eau minérale (Evian) dopée à raison de 50 µg/l en divers éléments. Les résultats montrent des teneurs comparables par les deux techniques avec toutefois quelques différences (tableau I-13) :

- les teneurs obtenues par ICP-MS pour le fer sont, comme pour l'analyse de l'échantillon certifié, surévaluées en raison des interférences spectrales précédemment décrites.

- les valeurs de chrome sont également surévaluées par ICP-MS de 20% environ. Cette interférence n'avait été observée ni pour de fortes teneurs (Tableau I-12), ni pour l'échantillon certifié. L'explication la plus probable de cette interférence semble être la formation du polymère $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ qui interfère sur ^{52}Cr . Pour de fortes teneurs en chrome cette interférence devient négligeable par rapport au signal de l'élément. L'absence d'interférence sur l'échantillon certifié est probablement due à la faible teneur en bicarbonates de cette eau par rapport à l'eau d'Evian.

- enfin l'aluminium est surévalué par absorption atomique, peut être en raison d'une mauvaise correction de fond spectral.

| | concentration initiale (µg/l) | dosage A.A.S.F.(µg/l) | dopage 50 µg/l dosage ICP-MS (µg/l) |
|----|----------------------------------|-----------------------|--|
| Fe | < 1 | 50 | 86 |
| Mn | 3 (ICP-MS) | 55 | 55 |
| Al | 10 (ICP-MS) | 85 | 60 |
| Cr | < 1 | 45 | 59 |
| Cu | < 1 | 50 | 53 |
| Pb | < 1 | 50 | 52 |
| Ba | 120 (ICP-MS) | - | 167 |
| Cd | < 1 | 50 | 52 |
| Sb | < 1 | 51 | 51 |
| Se | < 1 | 49 | 53 |
| Hg | < 1 | 50* | 52 |

*Tableau I-13 : Comparaison de résultats obtenus par ICP-MS et A.A.S.F. sur des échantillons d'eau minérale dopée. - élément non déterminé, * analyse par absorption atomique.*

I-6 EFFETS DE MATRICE

L'origine des interférences non spectrales a été abordée dans le chapitre précédent. Les manifestations de ces interférences sont très variables selon les auteurs, les analytes étudiés, la composition de la matrice et les conditions opératoires.

Une série d'expériences a été réalisée afin de d'évaluer l'importance de ces interférences en fonction de la nature et de la minéralisation de la matrice et en fonction de divers analytes.

Six éléments de masses atomiques et d'énergies d'ionisation variables, ont été choisis pour constituer les matrices des solutions à étudier (Tableau I-14). Les matrices ont été préparées par dissolution des sels (des hydroxydes de préférence afin de limiter l'influence de l'ion accompagnateur) dans de l'eau millipore acidifiée, de façon à obtenir des concentrations pour les différents éléments de 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 et 2000 mg/l. Divers éléments (apportés à partir de solutions étalons à 1g/l) ont été ajoutés dans chacune des matrices de façon à obtenir une concentration finale pour chaque élément de 100 µg/l. Quinze éléments ont été ainsi ajoutés dans chaque matrice puis analysés par ICP-MS en calibration externe multiélémentaire avec étalonnage dans une matrice d'eau millipore. Les valeurs ont été corrigées par un étalon, intercalé entre chaque échantillon, afin de ne pas considérer les interférences non spectrales liées à l'encrassage du système optique et des cônes.

| élément | masse atomique (U.M.A.) | énergie d'ionisation (eV) | apporté sous forme de |
|---------|----------------------------|------------------------------|--|
| Na | 23,0 | 5,14 | NaOH |
| Mg | 24,3 | 7,65 | Mg(OH) ₂ |
| Cl | 35,5 | 13,02 | HCl |
| K | 39,1 | 4,34 | KOH |
| Ba | 137,3 | 5,21 | Ba(OH) ₂ |
| U | 238,0 | 6,20 | UO ₂ (NO ₃) ₂ .6H ₂ O |

Tableau I-14 : Composition des matrices synthétiques étudiées.

En fonction de la matrice considérée, trois types de manifestations d'effet de matrice ont pu être mis en évidence : certaines matrices dépriment tous les éléments de façon homogène, d'autres ont des effets différents selon l'analyte considéré, enfin d'autres matrices (même à 2 g/l) n'atténuent pas le signal des analytes.

Matrice ne générant aucune atténuation du signal

La présence de chlore ou de soufre à forte teneur ne se manifeste pas par une baisse du signal des analytes mais seulement par une plus grande dispersion des résultats (Figure I-20)

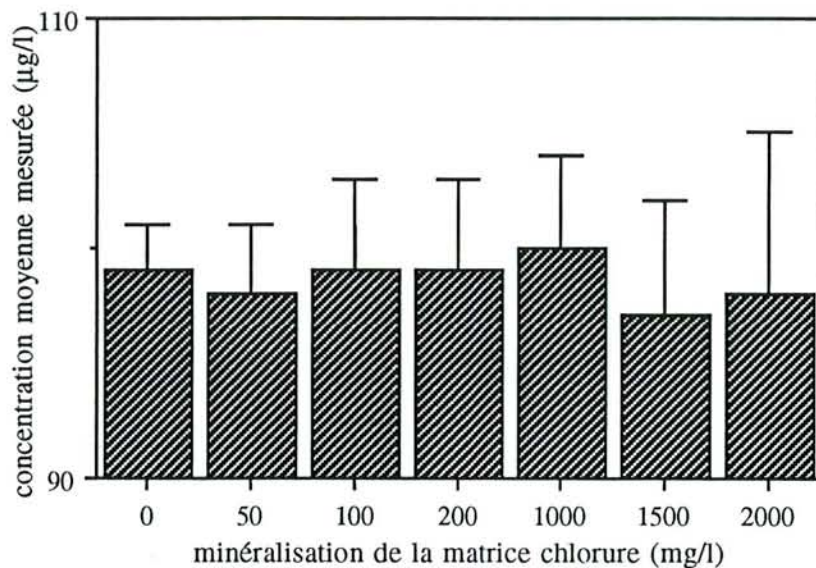


Figure I-20 : Dispersion des résultats dans une matrice chlore de minéralisation croissante.

Effet de matrice homogène pour tous les éléments.

Dans les matrices sodium, magnésium, baryum ou uranium, tous les analytes (quelque soit leur énergie d'ionisation ou leur masse atomique) sont atténués de la même façon. Aucune différence significative entre les analytes n'est relevée par le test t de Student au risque de 1 % (degré de liberté = 7). Les concentrations moyennes mesurées (pour les 15 analytes dans chaque matrice) ont été reportées en fonction de la minéralisation de plusieurs matrices (Figure I-21)

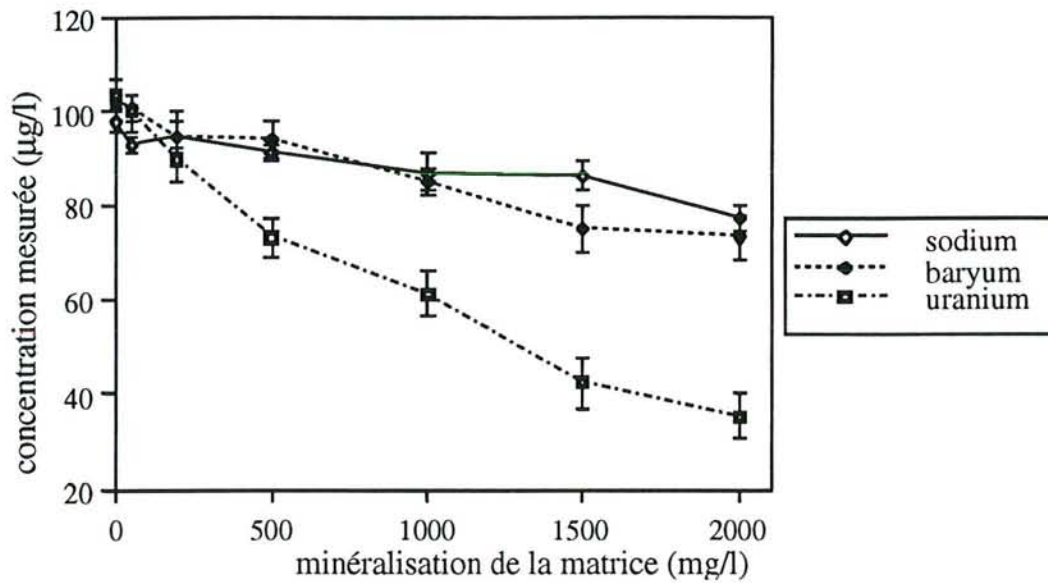


Figure I-21 : Evolution du signal des analytes en fonction de la minéralisation de la matrice.

L'atténuation du signal augmente avec la minéralisation de la matrice. Celle-ci devient significative à partir de 1g/l pour la matrice sodium, 500 mg/l pour la matrice baryum, et dès 200 mg/l pour la matrice uranium.

La figure I-22 représente l'évolution de l'atténuation du signal moyen de tous les analytes en fonction de la masse atomique et de la minéralisation de la matrice. Plus la masse atomique de la matrice est grande, plus le signal de l'analyte est atténué. 40 % du signal est perdu dans une matrice uranium à 1 g/l et 70% dans une matrice à 2 g/l.

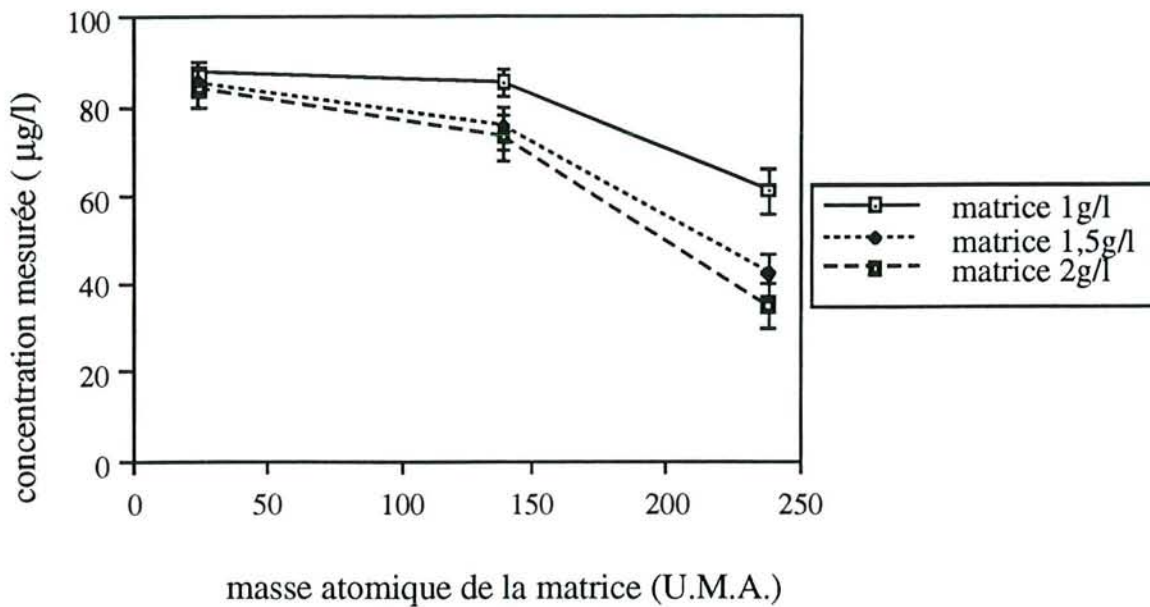


Figure I-22 : Evolution de l'atténuation moyenne du signal des analytes en fonction de la masse atomique de la matrice (sodium, baryum et uranium).

Effet de matrice variable selon l'analyte

Dans le cas d'une matrice potassium, l'atténuation du signal n'est pas homogène pour tous les analytes mais varie en fonction de leur énergie d'ionisation (Figure I-23). Le césium qui possède une énergie d'ionisation inférieure à celle du potassium n'est pas affecté par la présence de ce dernier. Le signal des autres espèces est d'autant plus atténué que les énergies d'ionisation de celles-ci sont élevées. Dans le cas du plomb ou du zinc, l'atténuation du signal atteint 70 % pour une matrice potassium de 1g/l. Dans une matrice césium à 1 g/l (énergie d'ionisation de 3,9 eV), l'atténuation du signal de tous les analytes (possédant tous des énergies d'ionisation supérieures) atteint 70%.

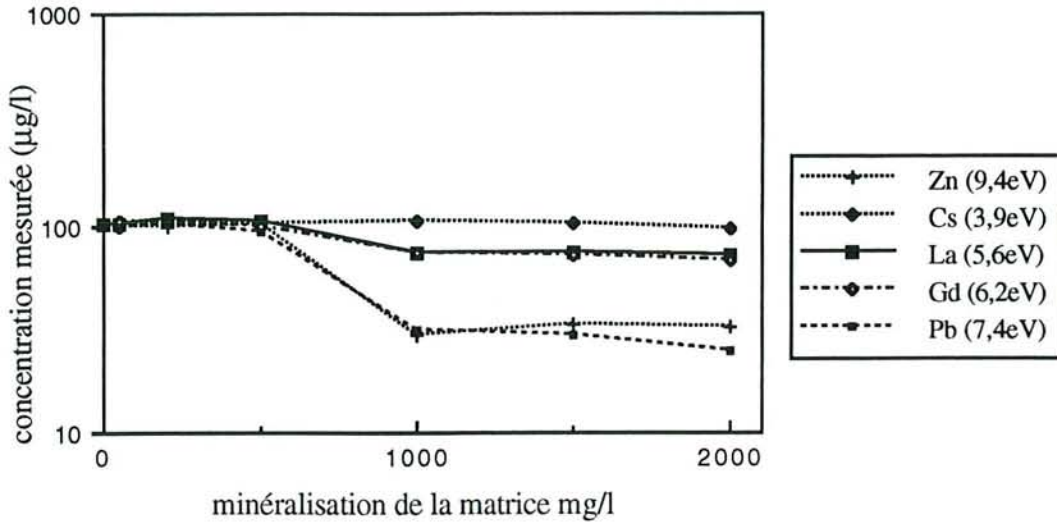


Figure I-23 : Evolution du signal de divers analytes dans une matrice potassium.

Interprétations des résultats

Différents phénomènes peuvent être à l'origine des interférences rencontrées : effet de transport, baisse d'efficacité d'ionisation, interférences d'échantillonnage... Celles-ci peuvent être regroupées en trois catégories en fonction de l'énergie d'ionisation de la matrice :

- pour des matrices d'énergie d'ionisation supérieure à 10 eV (S, Cl) aucune atténuation n'a été observée, mais seulement une plus grande hétérogénéité des résultats. Cette hétérogénéité s'explique par une dégradation de la qualité de l'analyse due à un encrassement de la verrerie et des cônes. L'absence d'effet dépresseur pour ces deux éléments est partiellement due à leur énergie d'ionisation élevée et à leur faible masse atomique (Gregoire, 1987).

- pour les matrices possédant des énergies d'ionisation comprises entre 5 et 10 eV (Na, Mg, Ba et U), l'atténuation du signal est identique pour tous les analytes. Dans ce cas l'effet de matrice est principalement dû à une augmentation de la viscosité de l'échantillon, et à un bouchage du nébuliseur qui réduit l'efficacité de transport des ions (Jarvis *et al.*, 1992). Les interférences d'ionisation sont dans ce cas minoritaires : les énergies d'ionisation de la matrice étant assez élevées. De plus, si ce type d'interférence était important, tous les analytes ne seraient pas déviés de la même façon mais le seraient en fonction de leur énergie d'ionisation. Les interférences d'échantillonnage (répulsion électrostatique) ne sont pas non plus prédominantes car les éléments les plus légers sont autant déviés que les lourds. Enfin l'encrassement des lentilles a été corrigé par l'analyse d'un étalon entre chaque échantillon. Ce type d'interférence est facilement rectifiable par un étalon interne puisque tous les éléments sont

déviés de la même façon. L'importance de l'atténuation du signal par l'uranium (Figure I-22) est également lié au caractère réfractaire de cet élément qui génère des oxydes sur les parois du cône (Beauchemin et al., 1987).

- enfin, pour une matrice d'énergie d'ionisation inférieure à 5 eV, les interférences d'ionisation sont prédominantes. Le potassium possède une énergie d'ionisation très basse (4,3 eV) et sa présence en forte concentration génère un excès d'électrons qui favorise la réaction :

$M \rightleftharpoons M^+ + e^-$ dans le sens \rightleftharpoons . La manifestation de ce type d'interférences est étroitement liée à l'énergie d'ionisation des analytes (Olivares et Houk, 1986). Le césium, possédant une énergie d'ionisation inférieure à celle de la matrice potassium est plus facilement ionisé que ce dernier et son signal n'est pas atténué même pour une teneur en potassium de 2 g/l. Les autres éléments sont d'autant plus déprimés que leur énergie d'ionisation est élevée (Figure I-23). Il existe dans le plasma un phénomène de compétition favorable aux éléments les plus facilement ionisables. Cet effet de matrice lié à une baisse d'efficacité du plasma est beaucoup plus sévère que celui observé pour des matrices sodium, magnésium ou baryum (70% d'atténuation pour une matrice Cs de 1g/l) et plus difficile à corriger en raison de l'hétérogénéité de ces manifestations.

L'incidence de la masse atomique de la matrice sur l'atténuation du signal de l'analyte a déjà été décrite par Gregoire (1987) et Gillson et al. (1988) qui observent également un effet dépresseur d'autant plus sévère que la masse atomique de la matrice est élevée. Par contre, contrairement à nos travaux, Gregoire (1987) note un effet plus sévère pour les analytes de basse masse atomique et conclue à une interférence d'échantillonnage par répulsion électrostatique. Cette différence peut être attribuée à des conditions expérimentales différentes (ICP-MS sciex) et des analytes étudiés différents. Hutton et Eaton (1988) soulignent l'importance des conditions opératoires et notamment du réglage des lentilles sur les manifestations de ces interférences. Gregoire (1987) note également un effet dépresseur plus sévère avec une matrice césium, qu'avec une matrice potassium ou sodium. Dans nos conditions d'expérimentation aucune augmentation de signal n'a été observée. Gray et Date (1983) et Olivares et Houk (1986) ne notent pas non plus d'augmentation de signal due à la présence d'ions concomitant alors que Beauchemin et al. (1987) signale une augmentation du signal de certains analytes dans une matrice Na, K, Ca et Mg. Là encore, des conditions expérimentales différentes peuvent expliquer ces divergences.

L'étude des effets de matrice est très importante car des manifestations très diverses selon les analytes et les matrices sont observées même à très faible minéralisation. Cette étude montre que le choix d'un étalon interne doit tenir compte de l'énergie d'ionisation de l'analyte,

surtout si la matrice présente une faible énergie d'ionisation, et de sa masse atomique pour limiter les phénomènes de discrimination de masse. Les effets de matrice sont des phénomènes complexes et peuvent avoir de multiples origines, ceux-ci dépendent étroitement des conditions opératoires utilisées. Cette étude a permis d'évaluer l'importance de l'effet de matrice en fonction des caractéristiques de la matrice et des analytes. Toutefois, la grande complexité des phénomènes ne permet pas d'extrapoler ces résultats à des matrices complexes renfermant plusieurs éléments (eau de mer par exemple).

I-7 CONCLUSION

Quelques notions de base ont été données sur la théorie et le principe de l'ICP-MS. Ces notions ont permis de mieux appréhender les possibilités et les limites de cette technique. La principale limite de cette technique repose sur les interférences spectrales et non spectrales qu'il est indispensable de maîtriser pour la réalisation d'une analyse. Les mises au point préliminaires nous ont permis d'optimiser les conditions de nébulisation et de mettre en évidence l'importance des conditions de prélèvements. Un flaconnage non adapté ou de mauvaises conditions de stockage des échantillons (délais trop long, non acidification) peut biaiser de façon importante l'analyse.

Après avoir réalisé ces mises au point, les performances analytiques de cette technique ont été étudiées. La sensibilité obtenue est généralement inférieure au microgramme par litre et la gamme de linéarité atteint 6 à 7 log. La précision, la reproductibilité et la fidélité sont très bonnes pour des teneurs supérieures à la limite de quantification. Les résultats ont été comparés avec ceux obtenus par absorption atomique et ICP optique et sont généralement très proches.

L'étude des effets de matrice nous a permis de caractériser, en fonction de l'analyte et de la matrice, le risque d'interférences et le seuil de ces interférences.

Deux applications de cette technique à l'analyse de l'eau ont été développées :

La première application est une étude réalisée sur des eaux superficielles et des eaux de distribution publique, de faible minéralisation. Son objectif est l'étude de l'élimination des micropolluants minéraux sur une filière de potabilisation.

La seconde application concerne des matrices très chargées et de très faibles volumes. Cette étude a consisté à caractériser (au niveau de la composition chimique) des saumures piégées dans un gisement salifère.

**APPLICATION DE L'ICP-MS A L'ETUDE DE
L'ELIMINATION DES MICROPOLLUANTS MINERAUX
SUR UNE FILIERE DE POTABILISATION**

II-1 INTRODUCTION

L'application du couplage ICP-MS à l'étude de l'élimination des micropolluants minéraux en filière de potabilisation présente deux principaux avantages (Rosin et al., 1991b ; Rosin et al., 1992b):

- une très bonne sensibilité (seuil de détection inférieure à 1 µg/l) qui permet une étude "in situ" sans dopage de la filière en micropolluants. En effet, la plupart des études effectuées jusqu'alors, sont réalisées à partir de filières pilotes dopées en entrée afin de conserver des concentrations mesurables en sortie de filière. De telles d'expérimentations permettent de dégager des tendances intéressantes mais présentent deux limites importantes : elles mettent en présence des espèces métalliques simples dissoutes, alors que les métaux sont présents dans les eaux naturelles sous des formes beaucoup plus diverses ; l'efficacité des filières de traitement, directement liée aux teneurs en micropolluants de l'eau brute est souvent surévaluée par rapport à des conditions naturelles.

- grâce à la bonne sensibilité de la technique ICP-MS pour plus de 60 éléments, il est possible de suivre le devenir de nombreux micropolluants minéraux en filière de potabilisation

De récents travaux ont mis en évidence l'intérêt d'une telle technique pour l'analyse d'eaux naturelles (Beauchemin et al., 1987 ; Henshaw et al., 1989 ; Wilke, 1991). Herzog et Dietz (1989) et Johansson et Liljefors (1990) ont mis en évidence la présence de nombreux éléments traces réglementés et non réglementés, sur des eaux de réseau de distribution publique.

L'objectif de ce chapitre est :

- d'étudier l'élimination de micropolluants minéraux sur une filière de potabilisation sans dopage préalable de l'eau (grâce à la sensibilité de la technique de l'ICP-MS) afin d'éviter les biais dans le cas des eaux dopées (Richard et Bersillon, 1979) :

- d'élargir le champ d'investigation à de nombreux éléments régis ou non par la réglementation (60 éléments dosables).

- d'étudier le rôle des différentes étapes et l'incidence des conditions de traitement sur l'élimination des éléments minéraux.

- d'évaluer l'incidence de la forme des éléments sur leur élimination grâce à différentes techniques de spéciation : filtration sur membrane, dialyse *in situ* et chélation sur résines.

Dans ce chapitre, la technique de l'ICP-MS a été appliquée à l'étude de l'élimination des micropolluants minéraux, en grandeur réelle, par la filière de potabilisation du District Urbain de Nancy et par un pilote biologique à triple ozonation (non dopé).

II-2 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

La consommation croissante d'eau potable contraint souvent les traiteurs d'eau à utiliser des eaux superficielles comme ressource. Ces eaux, exposées à des pollutions chroniques industrielles ou urbaines mais aussi à des pollutions accidentelles, nécessitent des traitements plus ou moins élaborés. Parmi les polluants présents dans ces eaux, les métaux lourds constituent une préoccupation particulière du traiteur d'eau en raison de leur caractère toxique et de leur capacité à s'accumuler le long des chaînes alimentaires.

L'incidence de certains éléments présents dans l'eau sur le développement de maladies est bien décrit dans la littérature. Ainsi le plomb dans l'eau est reconnu responsable de nombreux cas de saturnisme en particulier dans les eaux agressives (Duc et Kaminski, 1987 ; Abensur, 1986), alors que la présence d'aluminium en forte concentration dans l'eau potable est soupçonnée d'être à l'origine de la maladie d'Alzheimer (Nilsson, 1988).

Une enquête épidémiologique réalisée par Craun et McCabe (1975) a mis en évidence la contribution de l'eau de distribution publique dans l'ingestion d'élément minéraux. Pour une

ingestion de deux litres d'eau par jour, un individu absorbe en moyenne (moyenne effectuée sur 980 points de prélèvements) 390 µg de zinc, 270 µg de fer, 44 µg de manganèse, 4 µg de cobalt et 10 µg de nickel. Ces apports ne constituent qu'une très faible fraction des éléments ingérés par un individu (< 5%). Toutefois, cette fraction n'est pas négligeable en raison de la plus grande disponibilité des éléments dans l'eau (formes ionisées) par rapport aux apports alimentaires (formes chélatées).

II-2-1 Formes métalliques présentes dans les eaux naturelles

Les eaux naturelles constituent un milieu très complexe renfermant de nombreuses espèces organiques et inorganiques telles que :

- des ions hydratés,
- des molécules minérales ou organiques naturelles,
- des micropolluants organiques ou minéraux issus de l'activité humaine,
- des colloïdes minéraux ou organiques,
- des particules solides (argiles, carbonates...)
- ...

Ces eaux sont le siège de nombreuses réactions reliant les différentes espèces entre elles, telles que, des réactions acide/base, d'oxydoréduction, de complexation, de précipitation, de surface (adsorption...) ou des réactions faisant intervenir la biomasse. Ainsi les éléments métalliques présents dans les eaux naturelles, et les eaux de distribution peuvent être présents sous des formes très diverses. On distingue généralement (Batley, 1989):

- la phase dissoute (ions hydratés, complexes minéraux, ou organiques....),
- la phase colloïdale (minérale ou organique),
- et les particules (argiles, carbonates, débris végétaux...).

Ces différentes formes métalliques peuvent être réparties en fonction de leur taille (Figure II-1).

La "spéciation" des éléments, qui consiste à identifier et à quantifier toutes les espèces présentes dans les eaux (Florence, 1983), apporte des renseignements très précieux sur la toxicité et la biodisponibilité des éléments. En effet les formes solubles et organométalliques (liposolubles) seront particulièrement toxiques pour le milieu naturel (Florence, 1982), alors que les formes colloïdales ou particulières seront peu disponibles et par conséquent peu toxiques. La spéciation des éléments appliquée en filière de potabilisation permet de mieux comprendre l'élimination des micropolluants minéraux et d'optimiser leur traitement (Montiel, 1974 ; Hamon *et al.*, 1979 ; Houel , 1984).

| FORMES METALLIQUES RENCONTREES DANS LES EAUX NATURELLES | | | |
|--|----------------------|-------------------------------------|--|
| TAILLE (nm) | POIDS MOLECULAIRE | FORMES METALLIQUES | EXEMPLES |
| <1 | < 250 | ion métallique libre | Mn ⁺⁺ /Cu ⁺⁺ |
| | | ion hydraté | Cd(H ₂ O) ₆ ²⁺ |
| 1 | | complexe minéral simple | Pb(H ₂ O) ₆ Cl ₂ |
| 2 | 5000 | complexe organique simple | Cu-Glycinate |
| | | | M ₂ (OH) ₂ CO ₃ |
| 3 | 10000 | complexe organique | M-acide fulvique |
| 10 | 100000 | adsorbé sur colloïde minéral | Cu ⁺⁺ /Fe ₂ O ₃ -Pb ⁺⁺ /MnO ₂ |
| | | adsorbé sur colloïde organique | Cu ⁺⁺ /acide humique |
| | | adsorbé sur colloïde mixte | Cu ⁺⁺ /acide humique/Fe ₂ O ₃ |
| 500 | | particule (argile détritiques...) | |
| 1000 | | Particulaire (retenu sur 0,45µm) | adsorbé sur cellules vivantes adsorbé sur minéraux solides et précipités |

Figure II-1: Répartition des différentes espèces métalliques en fonction de leur taille (selon Florence, 1982 ; De Mora et Roy, 1983 ; Batley, 1989).

II-2-2 Techniques d'approches de spéciation des éléments

Pour aborder le problème de la spéciation, deux grandes voies sont possibles : une théorique et l'autre expérimentale.

Approche théorique

L'approche théorique de la spéciation a connu récemment un essor considérable avec l'expansion des outils informatiques (Morel et Morgan, 1972 ; Florence et Batley, 1977 ; Florence, 1982). Cette approche, basée sur des données thermodynamiques et cinétiques, permet de prédire les différentes formes présentes notamment lorsque les techniques expérimentales ne s'avèrent pas suffisamment performantes. Toutefois, il est souvent très difficile, voir impossible, de connaître les concentrations et les constantes d'équilibre de tous les éléments présents dans les eaux naturelles, et de modéliser les réactions entre les colloïdes et

les éléments. De plus, cette approche n'est pas applicable dans le cas des eaux de rivières, dont les caractéristiques évoluent rapidement (contrairement aux lacs et océans) (Batley, 1989).

Approche expérimentale

L'approche expérimentale semble plus adaptée à l'étude d'une filière de potabilisation même si cette approche met en évidence deux difficultés majeures (Astruc et al., 1981 ; Astruc et Pinel, 1985 ; Batley, 1989):

- le faible niveau de concentration rencontré dans ces eaux constitue l'obstacle le plus important. En effet, les teneurs à mesurer sont inférieures aux teneurs élémentaires totales déjà très faibles.

- outre le besoin de bénéficier de techniques analytiques très sensibles, l'analyse d'éléments traces nécessite des conditions de flaconnage et d'environnement très strictes pour éviter toute contamination (Batley, 1989).

Il apparaît souvent impossible de mettre en oeuvre des techniques capables d'identifier et de quantifier toutes les espèces présentes dans une eau naturelle. C'est pourquoi, les espèces métalliques doivent être regroupées en grandes catégories grâce à différentes techniques d'analyse ou de séparation :

- les techniques d'analyses directes comme la polarographie impulsionnelle, la colorimétrie,
- les méthodes de séparation.

Seules les techniques de séparation intéressent notre étude afin de conserver la sensibilité et le grand nombre d'éléments dosables de la technique ICP-MS. Ces techniques de séparation peuvent également être divisées en deux catégories :

- séparation physique,
- séparation chimique.

La séparation physique est basée principalement sur la taille ou la densité des molécules.

La filtration sur membrane à 0,45 µm constitue une première étape très grossière mais universellement reconnue, bien qu'arbitraire, pour distinguer les formes dissoutes des formes particulières (Bourg, 1979 ; Robbe et al., 1980 ; Florence, 1982 ; Astruc et Pinel, 1985 ; Batley, 1989). Les formes dissoutes incluent dans ce cas les ions hydratés, des complexes

minéraux ou organiques mais aussi des colloïdes (Kennedy et Zellweger, 1974). En dépit de sa facilité d'emploi, il est nécessaire de prendre des précautions afin de limiter les phénomènes d'adsorption et de contamination (Robbe *et al.*, 1980 ; Jardine *et al.*, 1986). Des filtres en polycarbonate, ou en cellulose (acétate ou nitrate) sont généralement utilisés. Ces derniers, d'une épaisseur plus importante, sont davantage sujet à des phénomènes d'adsorption. Les filtres en polycarbonate sont par contre sujet à un colmatage plus important. Un prétraitement peut être utilisé pour réduire les phénomènes d'adsorption et de contamination (Batley, 1989).

L'ultrafiltration permet de classer les éléments jusqu'à une masse de 500 daltons, avec des seuils de coupure variant de 1 à 15 nm environ. Ces seuils de coupure sont arbitraires et dépendent de la forme de la molécule (des polymères linéaires d'un poids moléculaire supérieur au seuil de coupure théorique peuvent traverser la membrane). Cette technique permet de séparer les formes métalliques libres et les complexes de faibles poids moléculaires des autres espèces (Figure II-1). Laxen et Chandler (1982) ont noté une adsorption très sévère des éléments sur la plupart des membranes étudiées. De plus, les faibles volumes filtrés augmentent les phénomènes de contamination ou de modification d'équilibre et rendent un prétraitement des filtres impératif. L'Hopitault *et al.* (1981) ont appliqué cette technique à l'étude de la spéciation des éléments en filière de potabilisation.

La dialyse peut également être utilisée pour la spéciation des éléments. Les espèces ainsi séparées dépendent du seuil de coupure moléculaire retenu et sont représentées dans la figure II-1. Benes et Steines (1974) et Benes (1980) ont appliqué un protocole de dialyse *in situ* à l'étude de la spéciation dans des eaux naturelles. Ils plongent un sac de dialyse (seuil de coupure 10 000 daltons), contenant une eau déminéralisée, pendant une semaine dans une eau naturelle puis analysent l'eau du sac. Ce protocole, utilisé également par Hart et Davies (1977), présente de nombreux avantages :

- il permet de limiter les phénomènes d'adsorption observés dans la technique d'ultrafiltration, et dans le cas de dialyse en batch.
- l'apport continu d'eau évite la formation d'un gradient de concentration.
- enfin le risque de dissolution de complexes ou de colloïdes par modification des concentrations métalliques à l'extérieur du sac de dialyse est minimisé (Batley, 1989).

Toutefois la lenteur de l'expérimentation (plusieurs jours pour une mise à l'équilibre) et d'importantes contaminations rendent cette technique délicate à mettre en oeuvre.

La centrifugation et la filtration sur gel constituent d'autres techniques de spéciation physique mais ont été peu appliquées à la spéciation des éléments (Florence et Batley, 1980 ; De Mora et Roy, 1983).

La séparation chimique est également très utilisée dans les travaux de spéciation. Différentes techniques sont disponibles :

- *extraction par un solvant organique* : une extraction des formes organométalliques par un solvant adéquat permet d'évaluer la liposolubilité des éléments (Florence, 1983). Cette technique a été très peu utilisée pour plusieurs raisons (Tessier et al., 1979 ; Welte et al., 1983):

- une contamination importante due au solvant a été observée.
- les colloïdes qui se placent à l'interface entre les deux phases biaisent les résultats (Florence et Batley, 1977).
- le rendement d'extraction obtenu est très variable selon les éléments et les solvants retenus.

- *élution sur résines* : les résines les plus utilisées pour les travaux de spéciation sont des résines chélatantes de type Chelex-100 (Florence, 1982 ; Figura et McDuffie, 1980 ; Hart et Davies, 1981 ; Florence, 1982 ; Liu et Ingle, 1989). Celles-ci peuvent être utilisées en batch ou en dynamique (sur colonne). La spéciation sur résines chélatantes permet de retenir les formes solubles et les complexes labiles (facilement dissociables), alors que les particules et les colloïdes ne seront pas retenues. L'élution de la résine est généralement réalisée par un acide fort (Figura et Mc Duffie, 1977). Le dosage peut ensuite être effectué sur le percolat (pour doser les formes colloïdales, les complexes non labiles et les formes particulières) ou après élution de la colonne (pour doser les formes solubles et les complexes labiles). Le passage sur résine permet, en plus de la séparation chimique, une concentration des éléments qui permet d'améliorer la sensibilité du dosage. L'utilisation de la résine en dynamique permet d'accéder aux formes labiles (temps de contact avec la résine court) alors que son utilisation en batch permet en plus de dissocier des complexes peu labiles grâce à un temps de contact de plusieurs jours (Figura et Mc Duffie, 1977).

Les principaux avantages de cette technique résident dans la facilité d'emploi et l'absence de sources de pollutions notables (Florence , 1982).

Liu et Ingle (1989) automatisent un système de spéciation en eau naturelle basé sur une résine chélatante (Chelex-100) et une résine anionique macroporeuse (AG MP-1) . Des résines anioniques ou cationiques ont été également utilisées avec succès dans le cadre d'une étude en filière de potabilisation (Lecomte, 1981).

- *Techniques chromatographiques* : Les couplages HPLC/ICP-MS ET CPG/ICP-MS ont connu très récemment un essor considérable dans les travaux de spéciation et en particulier pour déterminer les composés organométalliques (Beauchemin et al., 1989 ; Lespes et al., 1992, Jarvis et al., 1992). Ces couplages sont très intéressants puisqu'ils allient la sensibilité de

l'ICP/MS à la grande spécificité de la séparation chromatographique. De plus, et contrairement à un couplage avec un spectromètre d'absorption atomique, une analyse en ligne et simultanée pour plusieurs éléments est réalisable. La principale limite de cette technique est, outre un coût très élevé, une longue période de mise au point et une optimisation non transposable d'un élément à l'autre.

II-2-2 Elimination des micropolluants minéraux en filière de potabilisation

Dans les eaux de distribution publique, les métaux peuvent avoir plusieurs origines : La ressource en eau (pollution chronique, accidentelle ou origine géologique), la filière de potabilisation (matériaux et réactifs utilisés lors du traitement) et le réseau de distribution (corrosion des conduites). Des normes de potabilité, de plus en plus strictes ont été établies, au vue des données toxicologiques disponibles et de l'évolution des techniques analytiques (Tableau II-1).

| Classification | Elément | Décret 89/3 | Décret 89/3 |
|---------------------------|-----------|------------------------|--|
| | | Niveau Guide (µg/l) | Concentration Maximale Admissible (µg/l) |
| Paramètre physicochimique | Aluminium | 50 | 200 |
| Substances indésirables | Bore | 1000 | |
| | Fer | 50 | 200 |
| | Manganèse | 20 | 50 |
| | Cuivre | - | 1000 |
| | Zinc | - | 5000 |
| | Argent | - | 10 |
| Substances toxiques | Arsenic | - | 50 |
| | Cadmium | - | 5 |
| | Chrome | - | 50 |
| | Mercure | - | 1 |
| | Nickel | - | 50 |
| | Plomb | - | 50 |
| | Sélénium | - | 10 |
| Autres | Baryum | 100 | |

Tableau II-1 : Normes de potabilité pour les micropolluants minéraux en eau de distribution publique.

De nombreux travaux portant sur l'élimination des micropolluants minéraux ont été réalisés au cours des dernières années (Richard et Bersillon, 1979 ; Houel, 1984 ; Brenner et Richard, 1978 ; Hannah *et al.*, 1979 ; Azcue *et al.*, 1978). Toutefois, les faibles concentrations rencontrées habituellement dans les eaux superficielles rendent difficile ces travaux.

Quelques auteurs seulement ont étudié l'efficacité de filière de potabilisation en grandeur réelle sans dopage de l'eau (Richard et Bersillon, 1979 ; Houel, 1984 ; L'Hopitault *et al.*, 1984 ; Azcue *et al.*, 1988). Au cours de ces travaux, les auteurs ont pu étudier seulement quelques éléments en raison des faibles niveaux de concentration rencontrés. Peu de travaux de spéciation à l'échelle de la filière de traitement ont été réalisés à ce jour en raison de ces faibles niveaux de concentration.

La plupart des auteurs ont en effet préféré avoir recours à des pilotes dopés en micropolluants minéraux en entrée de filière afin d'obtenir des concentrations mesurables en sortie (Ginocchio, 1982 ; Hamon *et al.*, 1979 ; Montiel *et al.*, 1984). Ce type d'expérimentation permet de dégager des tendances intéressantes quant à l'élimination des micropolluants minéraux et permet la simulation de pollutions accidentelles (concentration importante d'éléments sous la forme dissoute). Par contre ces expériences ne permettent pas une extrapolation directe à une filière de potabilisation pour plusieurs raisons :

- elles mettent en présence des espèces métalliques simples dissoutes, alors que les métaux peuvent être présents dans les eaux naturelles sous des formes très diversifiées (complexées, colloïdales, adsorbées) et l'élimination de ces éléments dans une filière de potabilisation dépend étroitement de la forme sous laquelle ils se trouvent (Hamon *et al.*, 1979 ; Montiel *et al.*, 1984).

- les niveaux de pollutions rencontrés dans les eaux naturelles sont beaucoup plus faibles ; or il est reconnu par de nombreux auteurs (Fiessinger 1976 ; Azcue *et al.*, 1988) que l'efficacité d'élimination est d'autant meilleure que le niveau de pollution est élevé. Des résultats sur pilote dopé surestiment donc les efficacités d'élimination.

Le tableau II-2 regroupe les travaux réalisés à ce jour sur l'élimination des micropolluants minéraux en filière de potabilisation ou à l'échelle pilote. Les seuils de détection des différentes techniques utilisées pour ces travaux sont supérieurs à ceux obtenus par la technique ICP-MS.

| Auteurs | éléments étudiés | Technique analytique | Seuils de Détection | Echelle |
|----------------------------------|--|----------------------------|---------------------|-------------|
| Richard et Bersillon, 1979 | Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn | A.A.S.F. | 1 à 10 µg/l | Réelle |
| Houel, 1984 | Al, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb | ? | 1 à 5 µg/l | Réelle |
| Azcue <u>et al.</u> , 1988 | Cd, CR, Cu, Fe, Mn, Ni, Zn | A.A.F | 2 à 40 µg/l | Réelle |
| Ginocchio, 1982 | Ag, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, Zn | | | Pilote dopé |
| Hannah <u>et al.</u> , 1977 | Ag, Be, Bi, Co, Mo, Sb, Se, Sn, Ti, Tl V | A.A. | | Pilote dopé |
| Sorg <u>et al.</u> , 1978 | Cd, Pb | | | Pilote dopé |
| Sorg et Logsdon, 1978 | As, Se | | | Pilote dopé |
| Sorg et Logsdon, 1980 | Ba | | | Pilote dopé |
| Hamon <u>et al.</u> , 1979 | Cd, Cr, Pb, Hg | A.A.S.F Analyseur spéc. | 1 à 10 µg/l | Pilote dopé |
| L'Hopitault <u>et al.</u> , 1981 | Cd, Pb, Zn | A.A., DPASV | 1 à 10 µg/l | Pilote dopé |

Tableau II-2 : Liste des travaux effectués sur l'élimination des micropolluants minéraux en filière de potabilisation en grandeur réelle ou à l'échelle pilote.

Si de nombreux traitements sont concevables pour l'élimination des micropolluants minéraux dans l'eau (précipitation, osmose inverse, électrodialyse, passage sur résines, ultrafiltration...), aucun n'est employé à l'échelle des grandes stations de potabilisation conçues pour l'élimination des polluants organiques et la désinfection des eaux. Ces traitements incluent généralement une préoxydation (chlore, ozone...), une coagulation-floculation-sédimentation, une filtration sur sable ou charbon actif et une post-désinfection. Une étape d'oxydation intermédiaire peut être ajoutée dans le cas des eaux superficielles. L'effet de chaque étape de traitement sur l'élimination des micropolluants minéraux est rapidement décrit :

Préoxydation

L'étape de préoxydation est presque toujours présente dans le cas du traitement des eaux de surface. Celle-ci a plusieurs rôles (Doré, 1989) :

- l'oxydation d'éléments minéraux (Fe, Mn, NH₄...),
- l'inhibition de la croissance algale,
- l'élimination des goûts et odeurs,

- l'élimination de la micropollution organique,
- l'amélioration de la coagulation-floculation.

Le chlore et l'ozone sont les principaux oxydants employés en tête de traitement.

Préchloration :

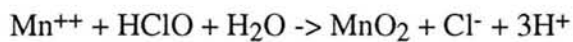
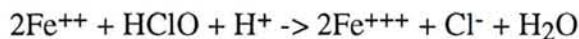
La chloration en tête de traitement est de moins en moins utilisée en raison des sous produits toxiques (composés organohalogénés) générés au contact avec la matière organique (Georgeson et Karimi, 1988).

La préchloration agit sur l'élimination des micropolluants minéraux de deux façons :

- l'ajout de chlore gazeux acidifie légèrement l'eau et modifie ainsi les équilibres des différentes espèces métalliques en redissolvant certains métaux adsorbés sur la matière organique.

- le chlore est un oxydant puissant qui permet à certains éléments de passer à un degré d'oxydation supérieur.

Par exemple, le fer et le manganèse sont solubles à l'état Fe^{++} et Mn^{++} . Le chlore oxyde ces deux éléments sous leur forme insoluble selon les réactions :



Ces réactions d'oxydation sont quasiment instantanées dans le cas du fer et durent plusieurs heures pour le manganèse. Toutefois, ces réactions d'oxydation sont beaucoup plus lentes en présence de matière organique ou si ces éléments sont complexés.

Le chrome au contraire, insoluble sous la forme Cr^{3+} , est oxydé par l'action du chlore sous sa forme soluble Cr^{6+} .

Préozonation

L'ozone est un oxydant puissant de plus en plus utilisé en filière de potabilisation en différentes étapes : préozonation, ozonation intermédiaire couplée à un charbon actif en grains (CAG), postozonation. Celui-ci présente plusieurs avantages par rapport au chlore :

- contrairement au chlore, il ne forme pas au contact de la matière organique, de composés organohalogénés toxiques (toutefois des sous produits toxiques peuvent être générés par oxydation de la matière organique). De plus, de nombreux auteurs (Grasso *et al.*, 1989 ;

Chang et Singer, 1991) ont mis en évidence un abattement important des molécules précurseurs de ces composés.

- l'ozone constitue un germicide puissant, mais possède toutefois un très faible effet rémanent (Ferguson *et al.*, 1991).

- il est très actif dans la dégradation des pesticides et molécules à l'origine des goûts et des odeurs (Singer, 1990).

L'action de l'ozone sur l'élimination des micropolluants minéraux est semblable à celle du chlore : légère acidification de l'eau (et décomplexation) et oxydation des éléments minéraux (Cromley et O'Connor, 1976 ; Singer, 1990). Saunier *et al.*, 1983 ont observé une sensible amélioration de la coagulation-floculation-sédimentation lorsque l'eau est préalablement ozonée. Ce phénomène est expliqué par une destabilisation des colloïdes, une formation de polymères de hauts poids moléculaires facilement adsorbés due à une formation importante de groupements fonctionnels oxygénés. Cette formation augmente les phénomènes d'adsorption par liaison matière organique-aluminium.

L'Hopitault *et al.* (1981) ont étudié, sur un pilote dopé, l'influence de la préozonation sur les différentes formes métalliques. Ils n'observent aucune modification de répartition entre les formes dissoutes et particulaires mais notent, au sein de la fraction dissoute, une décomplexation importante et une augmentation des formes métalliques libres. La préozonation améliore la floculation du plomb mais pas celle du zinc ni du cadmium.

Enfin l'ozone détruit les complexes organométalliques, les éléments ainsi libérés peuvent alors être oxydés et précipiter (Singer, 1990).

Coagulation-floculation-sédimentation

La coagulation, floculation, sédimentation (C/F/S) élimine une bonne partie de la turbidité (gros colloïdes minéraux) de la couleur, et de l'oxydabilité au permanganate (matière organique à l'état colloïdal et dissous). La C/F/S baisse également la résistivité de l'eau par ajout de sels de fer ou d'aluminium ainsi que le pH et le TAC par formation d'hydroxydes insolubles. Les deux flocculants les plus utilisés en traitement de potabilisation sont des sels de fer ou d'aluminium, qui présentent des efficacités semblables (Stumm et Morgan, 1962 ; Qureshi et Malmberg, 1985 ; Haarhoff et Cleasby, 1988). L'efficacité de cette étape pour l'élimination des micropolluants minéraux est très variable selon les conditions de traitement (pH, T°C, Taux de coagulant...) et selon les éléments considérés.

Richard *et al.* (1979) notent une bonne élimination des micropolluants minéraux sur une filière de potabilisation par temps de crue, en même temps qu'un bon abattement des matières

en suspension auxquelles les métaux sont souvent liés. Cette étape est, selon les auteurs, la plus efficace pour l'élimination des micropolluants minéraux avec toutefois des disparités selon les éléments : le nickel, le plomb et le cuivre sont éliminés à moins de 50% alors que le chrome, le zinc, le fer et le manganèse sont mieux éliminés. Hamon (1979) et Houel (1984) signalent une bonne élimination des micropolluants minéraux sous la forme insoluble, qui sont généralement adsorbés sur la matière organique et décantent en même temps que celle-ci. L'Hopitault *et al.* (1981) notent un abattement total des métaux particuliers (Pb, Cd et Zn) par simple C/F/S mais observent une très mauvaise élimination de la fraction dissoute. L'élimination des formes métalliques solubles est favorisée, selon Hamon (1979), par la préoxydation qui rend ces formes moins solubles. Ginocchio (1982) a testé, sur une filière pilote dopée, l'élimination de micropolluants minéraux par C/F/S. Il obtient une bonne efficacité pour Ag, As, Cr, Pb, Se et Zn alors que Cd, Cu et Hg sont éliminés à moins de 50% et Ba et Cr quasiment pas éliminés.

Plusieurs facteurs influencent l'efficacité de la C/F/S :

- le pH de coagulation : de nombreux auteurs ont mis en évidence l'incidence du pH sur la coagulation, en particulier lorsque l'aluminium est utilisé comme coagulant (Qureshi et Malmberg, 1985 ; Letterman et Driscoll, 1988 ; Hahn, 1992). En effet, l'aluminium étant amphotère, il est très important d'ajuster le pH de floculation pour obtenir une formation optimale d'hydroxydes insolubles et un résiduel d'aluminium soluble minimal. Ce pH optimal, entre 6 et 7 génère un résiduel d'aluminium soluble théorique inférieur à 20 µg/l.

- le taux de coagulant a également une incidence sur l'élimination des micropolluants minéraux. Selon Hamon *et al.* (1979), une augmentation du taux de coagulant est favorable à un meilleur abattement de chrome et de plomb mais pas de cadmium ni de mercure.

- la température de floculation est également importante, puisqu'une mauvaise floculation peut être observée pour de très basses températures (Solomentseva *et al.*, 1991).

- la concentration en micropolluants minéraux intervient également. L'efficacité est d'autant meilleure que le niveau de pollution initial est élevé (Richard *et al.*, 1979).

- enfin, les caractéristiques de l'eau à traiter jouent également un rôle. Ainsi les sulfates favorisent la polymérisation de l'aluminium alors que les chlorures inhibent cette formation (Fiessinger, 1976). Selon Truitt et Weber (1979), l'élimination du plomb, du zinc et du cuivre est favorisée par la présence d'acides humiques par formation de complexes forts plus facilement précipités.

Montiel (1974) et Montiel *et al.* (1984) rapprochent l'élimination des micropolluants minéraux par C/F/S aux phénomènes de sédimentation géologique et comparent leurs résultats avec ceux prévues par la théorie de Goldschmidt. Cette théorie, initialement appliquée à la présence d'éléments minéraux dans l'eau de mer, répartit les éléments en trois catégories en

fonction de leur potentiel ionique (Pedro et Delmas, 1970). Ce potentiel, défini comme le rapport de la charge ionique sur le rayon ionique, joue un rôle très important sur la solubilité des éléments et leur précipitation. Ce potentiel permet de distinguer trois catégories d'éléments de potentiel ionique variable (Figure II-2) :

- les éléments de potentiel ionique inférieur à 3. Ils sont essentiellement des éléments appartenant au groupe des alcalins et alcalino-terreux, très basiques, et qui se trouvent, dans la zone de pH des eaux naturelles, sous la forme de cations simples (Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Ca, Sr, Ba). Ces éléments sont généralement mal éliminés par C/F/S. Les éléments du groupe du zinc (Cu, Zn, Cd, Co, Pb, La...), appartiennent également à cette catégorie, et sont dans l'eau à l'état de cations ou d'hydroxydes plus ou moins solubles.

- les éléments de potentiel ionique compris entre 3 et 7. Ces éléments, appartenant au groupe de l'ammoniaque (Be, Hg, Sc, Cr, Al, Fe...), sont peu basiques ou amphotères. Ils sont présents dans l'eau principalement sous forme d'hydroxydes insolubles et sont très bien éliminés par C/F/S.

- les éléments de potentiel ionique supérieur à 7. Ces éléments, présents dans les eaux naturelles sous forme d'oxyanions solubles (SO_4^{--} , NO_3^- , PO_4^{---} , $\text{B}_4\text{O}_7^{--}$...), ne sont pas ou mal éliminés par C/F/S sauf pour quelques exceptions comme l'arsenic, le sélénium et le vanadium qui forment des sels d'aluminium qui coprécipitent.

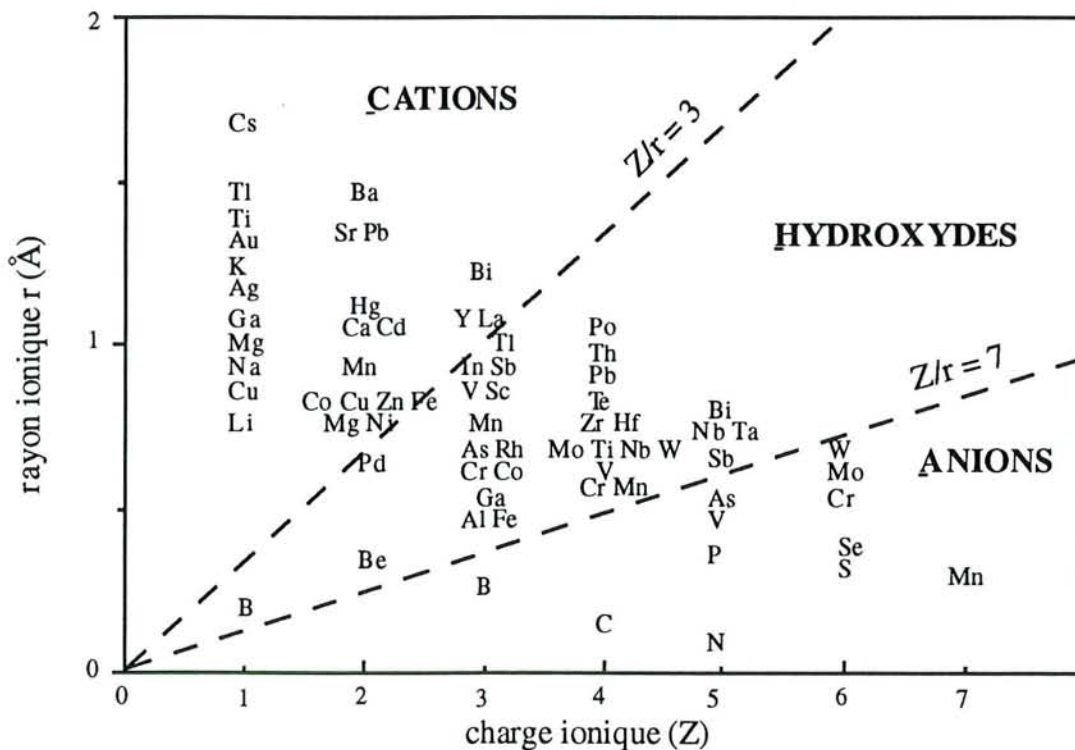


Figure II-2 : Potentiel ionique des divers éléments (selon Montiel *et al.*, 1984)

A l'échelle d'une filière de traitement, l'efficacité de la C/F/S obéit à la théorie de Goldschmidt pour certains éléments comme le plomb, le zinc, l'aluminium et le fer (Montiel et al., 1984). Par contre, d'autres éléments comme le cuivre n'obéissant pas à cette théorie montrent que d'autres facteurs interviennent dans l'efficacité d'élimination des micropolluants. Les impuretés des réactifs ajoutés lors du traitement peuvent être à l'origine de cette observation.

Filtration sur sable

La filtration sur sable est souvent utilisée en complément de la C/F/S. Son rôle est essentiellement de piéger le microfloc qui n'a pas décanté dans l'étape précédente. Cette étape permet un bon abattement de la matière organique, et une efficacité accrue de l'élimination des métaux lourds (Hannah et Cohen, 1977).

Ozonation intermédiaire

Le mode d'action de l'ozonation intermédiaire sur l'élimination des micropolluants minéraux est identique à celui décrit précédemment dans le cas d'une ozonation en tête de filière : décomplexation de la matière organique, oxydation des éléments minéraux... Cette action est toutefois plus efficace en ozonation intermédiaire en raison de la plus faible demande en ozone de l'eau (L'Hopitault et al., 1981). Une microfloculation, permettant une élimination partielle des formes complexées, est observée par L'Hopitault et al. (1981).

Filtration sur charbon actif

Deux types de charbons actifs sont utilisés en filière de potabilisation : le charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grain (CAG).

L'intérêt du CAP réside principalement dans son faible coût et la possibilité de l'utiliser de façon ponctuelle en cas de pollution accidentelle (Hamon et al., 1979). Sorg et Logsdon (1978) obtiennent une très faible élimination de l'arsenic en utilisant du CAP. Hamon et al., (1979), signalent une meilleure élimination du cadmium, du mercure et du plomb lorsque du CAP est ajouté pendant l'étape de C/F/S.

Le CAG est généralement placé après une oxydation intermédiaire sous forme de lit filtrant (Suffet, 1980). Il constitue un excellent adsorbant, en particulier pour les molécules,

minérales et organiques, neutres. Il peut être également utilisé comme support bactérien pour une épuration biologique (par biodégradation) (Bouwer et Crowe, 1988). Son mode d'action dépend essentiellement du type de charbon utilisé, de l'âge du charbon et de la vitesse de filtration (une vitesse de filtration lente favorisant l'action biologique du charbon).

Clifford et Sorg (1986) signalent un bon abattement du radon, du cobalt et du ruthénium sur CAG alors que ces éléments sont mal éliminés par C/F/S. Selon ces auteurs, les mécanismes susceptibles d'expliquer cette élimination peuvent être très variés (adsorption, oxydation, réduction, échanges d'ions ou précipitation). Une bonne élimination (supérieure à 50%) est observée pour As, Cd, Cr, Fe, Pb, Ag et Se alors que Na, Mg, K, SO₄, Cu, Zn et Ca ne sont pas affectés par ce traitement. Montiel (1974) observe un bon abattement du mercure, de l'argent, du cadmium, du zinc et du nickel, alors que le cuivre et le cobalt ne sont pas éliminés. L'auteur signale l'importance de l'étape d'oxydation qui augmente le pouvoir adsorbant, décomplexe certaines espèces et forme un microfloc. Philipot et Pascal (1984) et Welte *et al.* (1984) ont étudié l'élimination du chrome hexavalent par filtration sur CAG. Cet ion qui n'est pas affecté par l'étape de C/F/S, est très bien retenu sur charbon actif. L'efficacité d'élimination obtenue dépend essentiellement de la vitesse de filtration et de la concentration initiale (Welte *et al.*, 1984).

Hannah *et al.* (1977) observent, sur un charbon actif usé, une concentration des espèces métalliques suivantes : Co, Hg, Ti, V, Be, Mo, Sb alors que les espèces Bi, Se, Sn et Tl ne sont pas retenues. Contrairement aux autres éléments, le cobalt est retenu dans les couches inférieures du filtre, probablement en milieu réducteur sous forme de sulfure.

L'Hopitault *et al.* (1981) notent une adsorption totale des complexes organiques de poids moléculaire supérieur à 500 et une adsorption partielle de la fraction métallique de poids moléculaire inférieure à 500. Les auteurs n'observent pas d'effet du CAG sur les métaux très fortement liés à la matière organique.

Cette rapide synthèse bibliographique a montré que les éléments sont présents dans les eaux naturelles sous des formes très diverses (solubles, complexes organiques et minéraux, colloïdes, particules...). Celle-ci peuvent être détectées par des techniques de spéciation adaptées. La forme des éléments joue un rôle très important sur leur élimination en filière de potabilisation. Ainsi les formes solubles seront difficilement éliminées par une filière de traitement alors que les formes non particulaires et certains complexes seront facilement éliminés.

Les études effectuées jusqu'alors se sont intéressées principalement à l'élimination de quelques micropolluants minéraux et ont été, pour la plupart, réalisés en filière pilote dopée afin d'obtenir des concentrations mesurables en sortie.

Au cours de cette étude, d'une durée de 18 mois, des analyses par ICP-MS ont été réalisées aux différents points des filières de potabilisation avec une fréquence bimensuelle.

Trois techniques de spéciation ont été mises au point et appliquées à la filière de traitement de Nancy afin de mettre en évidence le rôle de la forme des éléments métalliques sur leur élimination: la filtration à 0,45 μm , la dialyse *in situ* et la chélation sur résines.

II-3 MATERIELS ET METHODES

II-3-1 Filières de traitement étudiées

Deux filières de traitement sont étudiées pendant 14 mois : la filière physico-chimique du District Urbain de Nancy (E. Imbeaux) et une filière pilote biologique à triple ozonation installée à la prise d'eau de la Moselle à Messein et alimentée par la même eau que la filière E. Imbeaux :

Présentation de la filière E. Imbeaux

L'usine E. Imbeaux, d'une capacité de 100 000 m^3 / jour, alimente en eau potable le District Urbain de Nancy qui regroupe 18 communes pour 200 000 habitants.

L'eau prélevée dans la Moselle est, après dégrillage et tamisage, préchlorée au "Break-point" + 0,5mg/l avec du chlore gazeux puis acheminée par pompage à travers deux aqueducs à l'usine E. Imbeaux (temps de transit 6 heures). Là, elle y subit un traitement comprenant les étapes suivantes (Figure II-3) :

- *floculation* par un ouvrage de préconditionnement où sont dispersés, par agitation rapide, les réactifs (sulfate d'alumine, alginate, lait de chaux si nécessaire).

- *décantation* : application du procédé "Cyclofloc", lestage des matières en suspension et colloïdales par injection de microsable.

- *filtration* sur sable de quartz par une "batterie" de 8 filtres métalliques. Le lit filtrant a une épaisseur de 1,20 m et la vitesse de filtration est de 10 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{heure}$.

- *ozonation* à un taux de 1 à 2 g/m^3 afin d'obtenir après un temps de contact de 6 mn un résiduel en ozone de 0,4 g/m^3 .

- "*affinage*" au charbon actif dans 6 filtres métalliques horizontaux comportant une couche de 1,30 m de charbon actif en grains. La vitesse de filtration est de 14,40 $\text{m}^3/\text{m}^2/\text{heure}$ au débit normal pour 6 filtres en service. Le taux de travail (rapport entre le débit du filtre et le volume de la couche filtrante) est de 11. Pour la durée de cette étude, le débit d'un des filtres à

charbon (IL) a été réduit à 250 m³/heure soit un taux de travail de 4 identique au taux de travail du au filtre du pilote.

- *correction du pH* par injection d'eau de chaux dans l'eau affinée.
- *postchloration* à des taux en chlore de 0,5 à 1 g/m³.

Présentation de la filière Pilote

Un pilote biologique à triple ozonation, alimenté par l'eau de la Moselle a été étudié dans l'éventualité d'un remplacement de la filière actuelle E. Imbeaux. Cette filière pilote, d'un débit nominal de 1 m³/h, se distingue de la filière E. Imbeaux par une préozonation et des vitesses de filtration sur sable et charbon beaucoup plus lentes. Les étapes du traitement sont les suivantes :

- *préozonation* de l'eau brute de Moselle à un taux de 0,6 à 2 g/m³ pendant un temps de 3 minutes afin de créer des conditions favorables pour une nitrification au niveau du filtre à sable.

- *floculation décantation* dans un décanteur lamellaire (de capacité 1,1 m³) après adjonction de sulfate d'alumine.

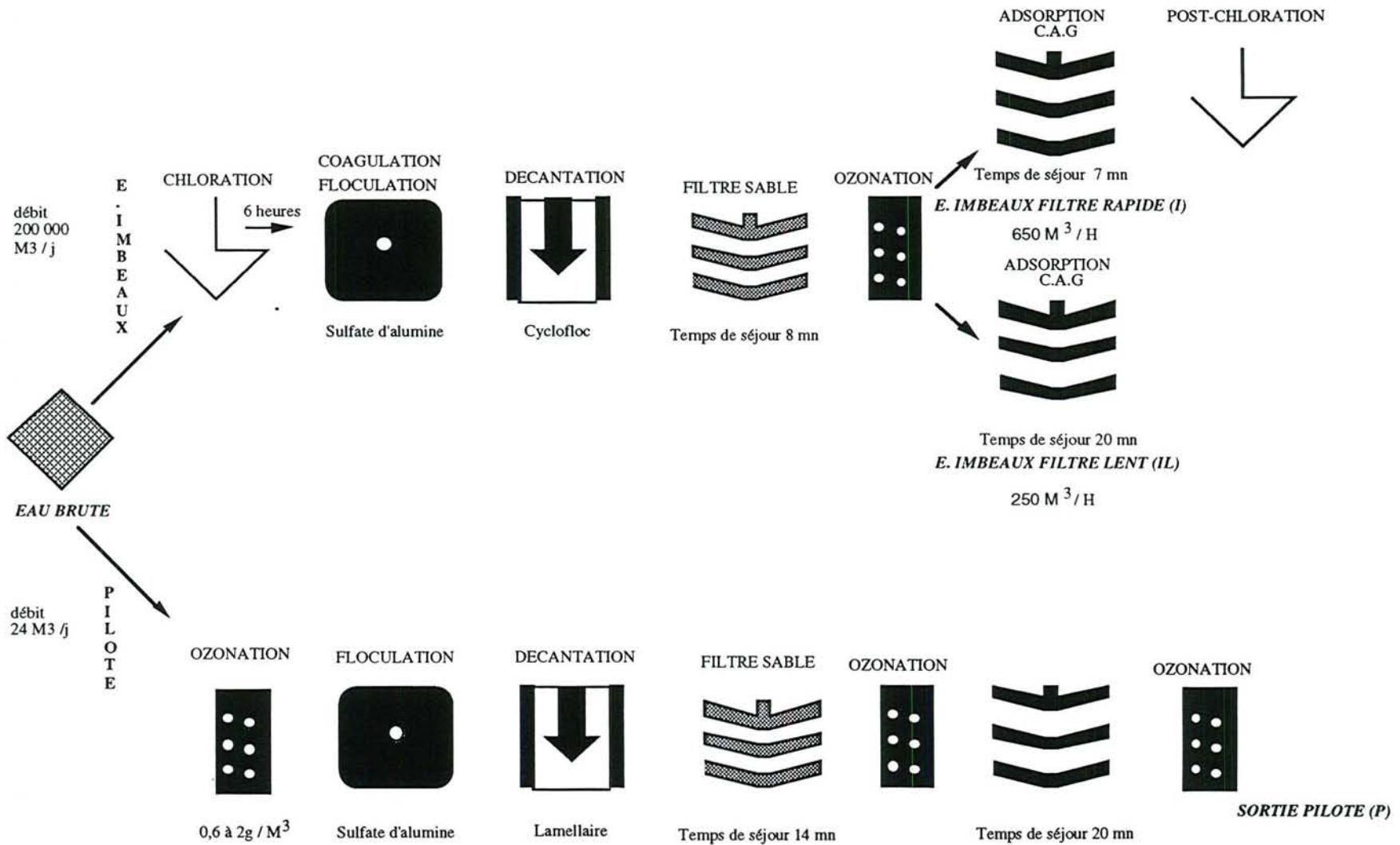
- *filtration sur sable* de granulométrie 0,8 mm où le développement de populations bactériennes permet l'élimination de l'ammonium. Ce filtre, lavé une fois par jour, a une vitesse de filtration de 4m³/m²/h.

- *ozonation intermédiaire* afin d'obtenir, après un temps de contact de 8 minutes, un résiduel en ozone de 0,4 g/m³.

- *filtration sur charbon actif* de type "Picabiol" présentant des caractéristiques optimales par le développement de bactéries hétérotrophes. Ce charbon, macroporeux, a une surface spécifique de 1.100 m²/g. Le temps de contact eau charbon est de 20 minutes.

La figure II-3 schématise les étapes de traitement des deux filières .

Figure II-3 : Présentation de la filière E. Imbeaux et de la filière pilote.



II-3-2 Prélèvements et analyses

Vingt quatre séries de prélèvements ont été effectuées sur les deux filières de traitement avec une fréquence bimensuelle sur une période s'étalant de août 1990 à mars 1992 (annexe I).

Chaque série d'analyses, comporte quatre points de prélèvements principaux : Eau Brute (EB), sortie Pilote (P), sortie Imbeaux (I) et Sortie Imbeaux filtre Lent (IL). Sur chacun de ces points de prélèvements une analyse complète est réalisée (Tableau II-3).

| Paramètre | Technique |
|------------------------------|--|
| Oxydabilité au permanganate | Norme NFT 90.050 |
| Carbone Organique Total | COTmètre Dohrmann DC 80 |
| Turbidité | Turbidimètre 2100 A HACH |
| Nitrates | Flux continu Méthode industrielle 100.70W |
| Nitrites | Norme NFT 90.013 |
| Ammonium | Norme NFT 90.015 |
| Azote de Kjeldhal | Norme NFT90.110 |
| Titre Alcalimétrique Complet | Flux continu (méthyl orange) |
| Dureté totale | Flux continu méthode industrielle 165.71 W |
| Couleur | Densité optique à 400 nm Norme NFT 90.034 |

Tableau II-3 : Liste des paramètres et des techniques analytiques utilisées au cours de l'étude.

D'autres paramètres (haloformes, pesticides, paramètres microbiologiques...) non représentés dans le tableau ont été également suivis au cours de cette étude.

Les analyses de micropolluants minéraux ont été réalisées par ICP-MS de façon systématique sur les points EB, P, I, IL et de façon non systématique sur les autres points de prélèvements des filières de traitement.

II-3-3 Techniques de spéciation

Trois techniques de spéciation des micropolluants minéraux ont été retenues et appliquées en filière de potabilisation :

- une filtration sur membrane de 0,45 μm afin de séparer grossièrement les formes dissoutes et particulaires. Cette filtration a été effectuée sur 6 séries d'analyses, à chaque point de prélèvement des deux filières. Les membranes utilisées sont en acétate de cellulose (Sartorius SRM 165-55), montées sur des seringues en polychlorure de vinyl. Le volume filtré par échantillon est d'environ 50 ml.

- la dialyse *in situ* a été retenue avec deux seuils de coupure différents pour distinguer les formes hydratées avec un seuil de coupure de 1000 daltons et les formes complexées avec un seuil de 50000 daltons (voir tableau II-1). Les sacs de dialyse en cellulose régénérée (Spectrum) sont conservés dans une solution de sodium azide jusqu'au moment de l'utilisation afin d'inhiber l'action des micro-organismes. Au moment de l'analyse, ceux-ci sont nettoyés puis remplis d'eau millipore et immergés dans l'eau aux différentes étapes de la filière de traitement. Les sacs de dialyse, de diamètre 4 cm, sont découpés à une longueur de 15 cm environ afin de contenir 100 ml d'eau ultra-pure.

- enfin, la spéciation par résines chélatantes en batch et en dynamique a été utilisée pour distinguer les formes métalliques en fonction de leur labilité. La résine est une résine Chelex-100 (Bio-Rad) de groupement fonctionnel iminodiacétate, utilisée sous la forme sodique. La prise d'essai de 1 litre d'eau est placée dans un bécher au contact de la résine pendant quatre jours (agitation permanente), dans le cas de l'expérimentation en batch. Pour l'expérimentation en dynamique la même quantité d'eau percole dans une colonne de polyéthylène (Econopac-10 Spectrum) remplie de résine chélatante.

II-4 RESULTATS

La première partie de cette étude a consisté en une mise au point de trois techniques de spéciation retenues pour notre application en filière de potabilisation (filtration, chélation sur résins et dialyse *in situ*).

Un suivi des micropolluants minéraux sur la filière d'eau potable de Nancy et sur un pilote biologique situé à Messein a ensuite été réalisé pendant 14 mois.

II-4-1 Mise au point des techniques de spéciation

Les nombreux problèmes rencontrés lors de la mise en oeuvre de techniques de spéciation (chapitre II-2) nous ont conduit à réaliser des travaux préliminaires afin de vérifier que les techniques de spéciation retenues ne biaisent pas nos résultats par effet de contamination ou adsorption. De plus les délais de mise à l'équilibre de la dialyse doivent être définis.

II-4-1-1 Filtration

Pour valider la technique de filtration sur membrane en acétate de cellulose de 0,45 μm nous nous sommes assurés dans un premier temps qu'aucune contamination métallique n'était apportée par la membrane ou la seringue :

deux eaux millipores ont été analysées par ICP-MS. l'une a été filtrée sur membrane puis acidifiée alors que l'autre non filtrée (mais acidifiée) constitue le témoin.

Aucune contamination n'a pu être mise en évidence par la filtration sur membrane.

Le second test a consisté à comparer les teneurs d'une solution étalon multi-élémentaire avant et après filtration sur membrane afin de s'assurer qu'aucune adsorption ne s'est produite.

Les résultats de cette expérimentation, réalisée à partir d'une solution étalon non acidifiée, sont représentés dans le tableau II-4.

| Elément | avant filtration | | après filtration | |
|-----------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| | moyenne* [$\mu\text{g/l}$] | écart-type [$\mu\text{g/l}$] | moyenne* [$\mu\text{g/l}$] | écart-type [$\mu\text{g/l}$] |
| Lithium | 100 | 3 | 101 | 3 |
| Strontium | 101 | 3 | 101 | 2 |
| Cadmium | 102 | 2 | 102 | 2 |
| Étain | 100 | 2 | 43 | 6 |
| Baryum | 99 | 3 | 99 | 2 |
| Lanthane | 103 | 2 | 101 | 3 |
| Thallium | 98 | 3 | 98 | 3 |
| Plomb | 103 | 3 | 102 | 3 |
| Uranium | 100 | 2 | 100 | 2 |

Tableau II-4 : Concentrations mesurées sur une solution étalon multi-élémentaire avant et après filtration sur membrane d'acétate de cellulose à 0,45 μm . * valeur moyenne de trois répétitions

Les résultats ne montrent aucune adsorption significative à l'exception de l'étain pour lequel la filtration entraîne une perte de plus de 50% de l'élément. Cette expérience a été renouvelée pour l'étain et a confirmée l'adsorption observée de l'ordre de 50 %. Celle-ci peut être due à la formation de SnO_2 très peu soluble qui peut précipiter en milieu non acidifié et être retenu par la membrane filtrante.

L'adsorption observée dans le cas de l'étain n'est pas préjudiciable à notre étude car cet élément n'a pas été détecté dans la Moselle. La filtration sur membrane en acétate de cellulose de 0,45 μm est donc retenue pour la suite de notre expérimentation.

II-4-1-2 Dialyse *in situ*

La mise au point du protocole de dialyse *in situ* s'est déroulée en trois étapes :

- mise au point d'une technique de nettoyage des sacs de dialyse
- validation du test par dialyse de solutions étalons
- étude de la cinétique de dialyse sur des eaux naturelles.

Quatre protocoles de lavage ont été testés. L'efficacité de ces protocoles a été estimée en analysant par ICP-MS, une eau millipore ayant séjourné une semaine dans un sac de dialyse préalablement nettoyé selon un des protocoles décrits ci-dessous. Les résultats, exprimés dans le tableau II-5, montrent une pollution métallique initiale très importante déjà décrite par Hart et Davies (1977) et Benes (1980). Les lavages acides ne suffisent pas à éliminer la totalité de cette contamination et seul un nettoyage avec une solution à base d'EDTA (Spectrum) peut abaisser cette contamination à un niveau acceptable (inférieur à 1 µg/l).

| Élément détecté (µg/l) | PROTOCOLE DE LAVAGE | | | | |
|---------------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|-----------------|--------------------|
| | témoin | Eau millipore | HNO ₃ 1M puis eau | HCl 1M puis eau | deux lavages EDTA |
| | eau millipore | placée dans les sacs | millipore | millipore | puis eau millipore |
| Cu | < 0,1 | 140 | 1 | 2 | 1 |
| Zn | < 0,1 | 450 | 7 | 7 | <0,1 |
| Sr | 0,1 | 5 | 2 | 5 | <0,1 |
| Ag | < 0,1 | 0,1 | < 0,1 | 0,5 | <0,1 |
| Cd | < 0,1 | 0,5 | 1 | 0,5 | <0,1 |
| Ba | < 0,1 | 15 | 10 | 25 | 0,5 |
| Pb | 0,1 | 2 | <0,1 | 3,5 | 0,2 |

Tableau II-5 : Comparaison de l'efficacité de différents protocoles de nettoyage de sacs de dialyse.

Le protocole de nettoyage retenu est donc un double lavage de quelques minutes avec une solution à base d'EDTA (Spectrum) suivi d'un rinçage abondant à l'eau millipore.

Le protocole de dialyse a été validé par une cinétique réalisée à partir d'une solution étalon. L'objectif de ce test est de vérifier que la totalité des ions de la solution étalon (à l'état soluble) traverse le sac de dialyse, et qu'il ne subsiste pas de traces de la solution d'EDTA susceptible d'inhiber la dialyse des éléments.

Deux sacs de dialyse (seuil de coupure 1000 et 50000) d'une longueur de 30 cm environ sont rincés selon le protocole décrit précédemment, remplis d'eau millipore puis immergés dans un récipient de 5 litres renfermant une solution étalon multi-élémentaire non acidifiée à 100 $\mu\text{g/l}$ (éléments introduits sous la forme soluble). Des prélèvements à l'intérieur et à l'extérieur du sac de dialyse sont réalisés au cours du temps pendant quatre jours puis analysés par ICP-MS.

Les résultats, représentés dans la figure II-4 montrent que l'état d'équilibre est atteint. En effet la concentration finale dans les sacs de dialyse est identique à celle du milieu extérieur (100 $\mu\text{g/l}$). Le temps nécessaire pour atteindre cet état d'équilibre est d'environ 8 heures pour un seuil de coupure de 50 000 daltons et 30 heures pour un seuil de 1000 daltons.

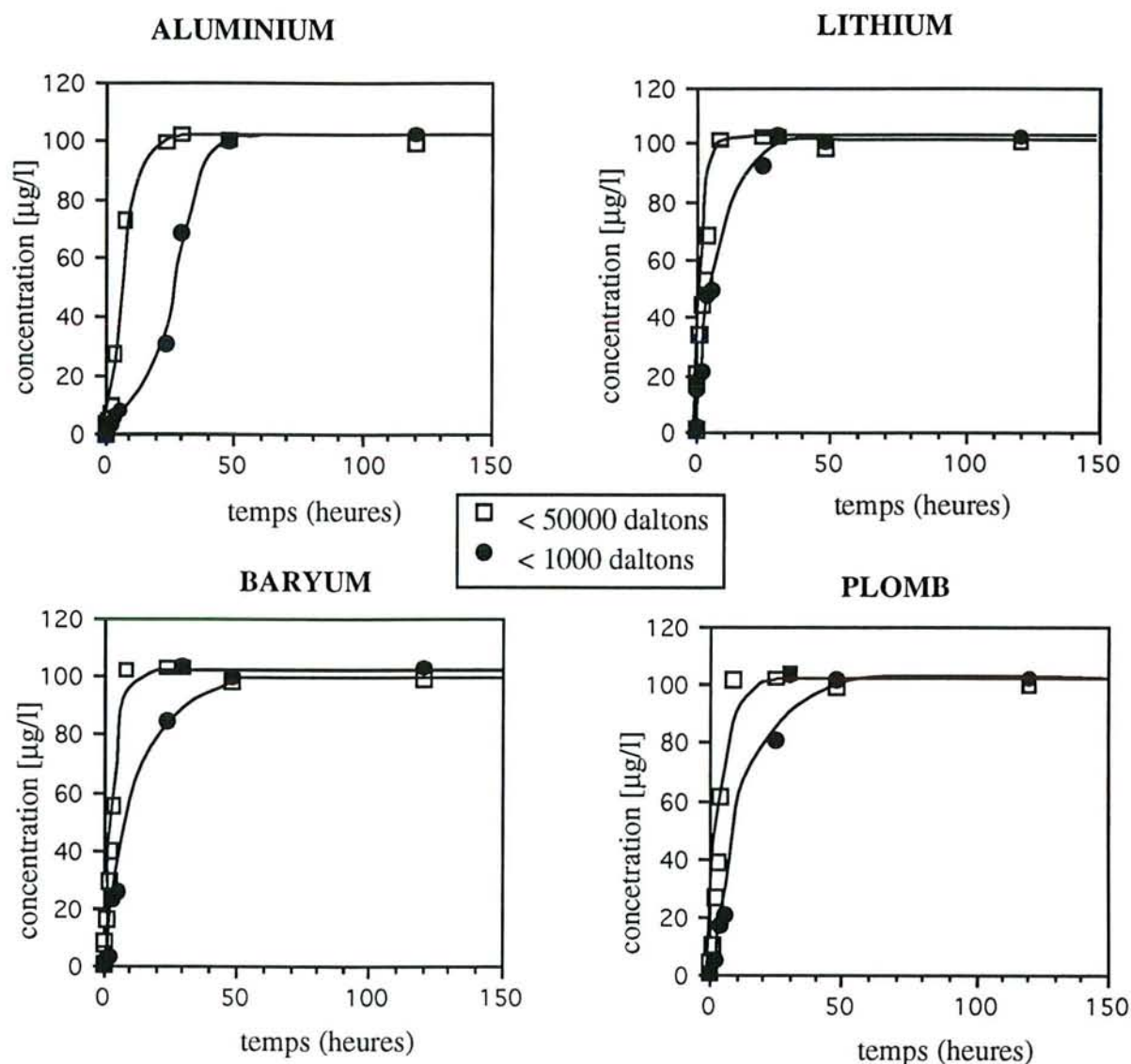


Figure II-4 : Cinétique de dialyse de solutions étalons pour des seuils de coupure de 1000 et 50000 daltons (concentration initiale en éléments métalliques du milieu : 100 $\mu\text{g/l}$)

Après avoir déterminé les conditions de décontamination des sacs de dialyse et s'être assuré qu'une solution étalon diffuse intégralement à travers les parois du sac de dialyse, il reste à déterminer le temps nécessaire pour une mise à l'équilibre avec des eaux naturelles.

La même expérience que celle décrite précédemment avec des solutions étalons, est réalisée, pour les deux seuils de coupure avec une eau superficielle d'une part et une eau prélevée en sortie de filière de traitement d'autre part. Les cinétiques obtenues sont représentées pour l'aluminium et le strontium dans la figure II-5.

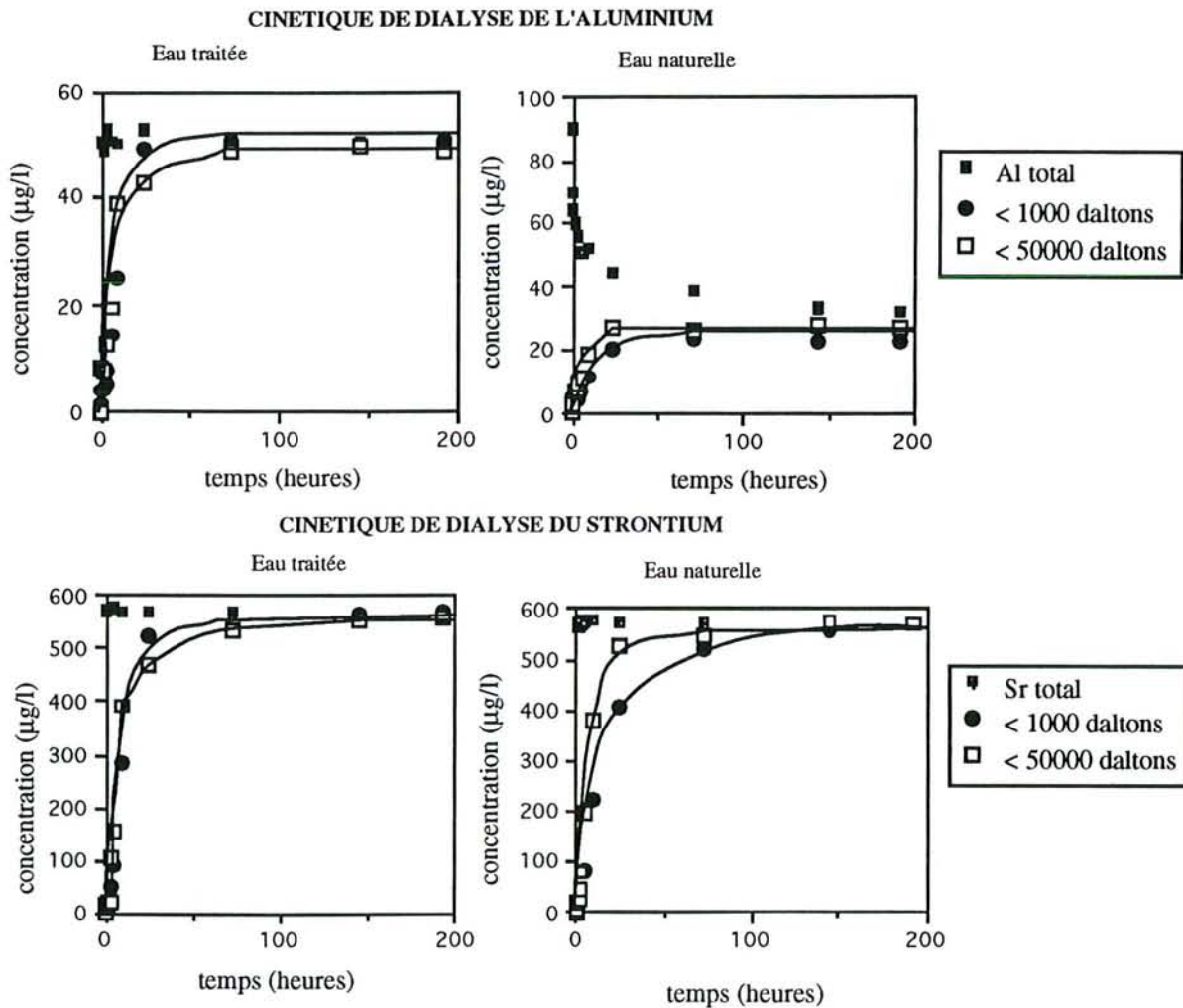


Figure II-5 : Cinétique de dialyse d'une eau superficielle et d'une eau en sortie de filière de traitement pour des seuils de coupure de 1000 et 50000 daltons (Al total et Sr total correspondent à des prélèvements effectués dans le récipient à l'extérieur des sacs de dialyse).

L'observation des cinétiques de dialyse montre que l'équilibre est atteint après un délai de 4 jours pour l'aluminium et de 6 jours pour le strontium. Ce délai, plus long que dans le cas de la solution étalon est probablement dû à des espèces métalliques de plus grosse taille et à la présence d'espèces de charge négative qui ralentissent la diffusion. Benes et Steines (1977) et

Benes (1980) observent des délais de mise à l'équilibre également très longs dans le cas de dialyse *in situ* (de l'ordre d'une semaine).

Ces essais préliminaires ont également montré la limite d'une expérimentation de dialyse réalisée en batch sans agitation. En effet les teneurs en aluminium total à l'extérieur du sac de dialyse décroissent régulièrement par phénomène de sédimentation, et modifient ainsi l'effet de dialyse en abaissant la concentration externe. Une observation identique a été faite dans le cas du manganèse qui précipite lentement sous forme de MnO_2 .

Les expériences de dialyse sont donc réalisées *in situ* par immersion de sacs de dialyse d'une longueur de 30 cm environ (préalablement nettoyés) remplis de 100 ml d'eau millipore en différents points de la filière de traitement. Après 6 jours, ceux-ci sont prélevés puis analysés par ICP-MS. Les teneurs dosées, après six jours, à l'intérieur des sacs de seuils de coupure de 1000 daltons indiquent les teneurs en formes "libres". Les teneurs des formes complexées sont obtenues par différence entre les teneurs du sac de 50000 daltons et du sac de 1000 daltons. Enfin les teneurs en formes colloïdales sont déterminées par différence entre les teneurs totales et les teneurs du sac de 50000 daltons.

II-4-1-3 Chélation sur résines

La mise au point de la technique de spéciation sur résine chélatante en batch et en dynamique s'est également déroulée en plusieurs étapes :

- détermination de la quantité de résine nécessaire pour une eau naturelle,
- détermination des sources de contamination métallique,
- validation des protocoles avec des solutions étalons.

La quantité de résine nécessaire est évaluée à partir de la charge métallique de l'eau étudiée et de la capacité complexante de la résine. Le tableau II-6 reporte les concentrations maximales des principaux éléments minéraux présents dans l'eau superficielle en amont de la filière de traitement.

La capacité d'échange de la résine étant de 0,61 me/mg, 6 mg de résine sont nécessaires pour complexer 1 litre d'eau de charge minérale de 3,5 me/l. Cette prise d'essai est donc retenue pour la suite de l'expérimentation.

Les colonnes et récipients utilisés pour ces travaux ont été nettoyés selon le protocole décrit dans le paragraphe I-4-3 pour les flacons de polyéthylène. Des tests de spéciation réalisés avec une eau millipore en batch et en dynamique n'ont mis en évidence aucune source de contamination métallique.

| Elément | concentration (mg/l) | concentration (me/l) |
|--------------|----------------------|----------------------|
| Mg | 10 | 0,83 |
| Al | 0,5 | 0,06 |
| Ca | 50 | 2,5 |
| Mn | 0,1 | 0,004 |
| Fe | 1 | 0,05 |
| Cu | 0,005 | 0,0001 |
| Zn | 0,02 | 0,0006 |
| Sr | 0,5 | 0,011 |
| Ba | 0,1 | 0,0014 |
| TOTAL | / | 3,5 |

Tableau II-6 : Evaluation de la charge minérale de l'eau de Moselle

Les derniers essais préliminaires réalisés ont consisté en des expérimentations en batch et en dynamique avec une solution étalon non acidifiée afin d'établir un bilan de masse. La concentration en élément total initial (avant mise en contact avec la résine) doit correspondre à la somme des concentrations du percolat et de l'éluant. Les éléments de la solution étalon sont présents sous la forme soluble et doivent théoriquement être entièrement piégés sur la résine.

Un témoin d'eau millipore a été réalisé afin de contrôler les sources de contamination. Le pH a été contrôlé au cours de ces expériences afin de vérifier que celui-ci ne s'écarte pas de la zone optimale d'action de la résine (pH 4 à 12).

Pour l'essai en batch, un litre d'eau ultra-pure est placé dans un bécher en verre sur une table d'agitation. 100 µl d'une solution étalon multi-élémentaire sont ajoutés à t_0 . Des prélèvements sont ensuite réalisés à différents intervalles de temps jusqu'à la disparition complète des éléments en solution. L'éluion de la résine a été réalisée selon la technique proposée par Figura et Mc Duffie (1979) par 10 ml de HNO₃ 2M suivi de 10 ml d'eau millipore. La solution éluée est ensuite diluée avant d'être dosée par ICP-MS.

Pour l'essai en dynamique, La même solution étalon est placée dans une ampoule d'extraction en verre et percole sur la résine placée dans une colonne de polyéthylène (Econopac-10) à un débit de 250 ml/h. Le percolat est récupéré dans un flacon de polyéthylène, acidifié, puis dosé par ICP-MS. L'éluion de la résine est réalisée selon le protocole décrit précédemment pour l'essai en batch.

Les résultats de ces bilans de masse, représentés dans le tableau II-7, correspondent à des valeurs moyennes d'expériences réalisées en trois exemplaires.

| type d'essai | fraction dosée | Al [µg/l] | Mn [µg/l] | Cu [µg/l] | Zn [µg/l] | Sr [µg/l] | Ba [µg/l] | Pb [µg/l] |
|--------------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| essai en batch | percolat | 4 | 3 | 4 | 6 | 3 | 3 | 5 |
| | éluant | 48 | 48 | 44 | 53 | 56 | 56 | 55 |
| | percolat + éluant | 52 | 51 | 48 | 59 | 59 | 59 | 60 |
| | valeur théorique | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| essai en dynamique | percolat | 1 | 0 | 0 | 2 | 0 | 0 | 1 |
| | éluant | 95 | 97 | 103 | 99 | 100 | 100 | 103 |
| | percolat + éluant | 96 | 97 | 103 | 101 | 100 | 100 | 104 |
| | valeur théorique | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Tableau II-7 : Essais de spéciation sur résines chélatantes à partir d'une solution étalon (100 µg/l).

Dans le cas de l'expérimentation en batch, après 96 heures de contact avec la résine, il subsiste en solution un très faible résiduel d'éléments métalliques qui n'a pas été retenu par la résine. En essai dynamique, par contre, la totalité des éléments métalliques a été retenue par la résine. Cette différence est probablement due à un meilleur contact entre la solution et la résine dans le cas de l'expérimentation en dynamique.

Après élution acide, la totalité des éléments est libérée par la résine dans le cas de l'expérience en dynamique. Par contre dans le cas de l'expérimentation en batch cette élution semble incomplète puisque seulement 50 à 60% de la solution initiale peuvent être dosés après élution. Cette différence s'explique par une adsorption des éléments métalliques sur les parois du flacon de verre utilisé pour l'essai en batch. En effet une telle observation a déjà été observée dans le chapitre I (tableau I-10), où 40% d'une solution étalon non acidifiée étaient adsorbés de façon réversible sur les parois d'un flacon en verre. Cette adsorption, si elle apparaît gênante dans le cas d'une solution étalon, est par contre négligeable dans le cas d'une eau superficielle (tableau I-10).

II-4-2 Suivi des micropolluants minéraux en filière de potabilisation

II-4-2-1 Caractéristiques de l'eau étudiée

La qualité des eaux de la Moselle à la prise d'eau de Messein du District Urbain de Nancy a été étudiée par Dadi (1991).

L'eau de Moselle à Messein est une eau riche en oxygène, de minéralisation moyenne (176 mg/l), à tendance bicarbonatée calcique. Les caractéristiques physico-chimiques de ces eaux au cours de notre étude sont résumées dans le tableau II-8.

| Paramètre | nombre d'analyses | Moyenne | écart-type | minimum | maximum |
|--|-------------------|---------|------------|---------|---------|
| Débit (m ³ /s) | 24 | 40 | 53 | 3 | 204 |
| pH | 24 | 8,1 | 0,5 | 7,4 | 9 |
| T°C | 24 | 12,8 | 6,7 | 1,9 | 23,5 |
| Conductivité* (µs/cm) | 189 | 222 | 67 | 3 | 775 |
| Dureté* (°F) | 191 | 9,9 | 3,1 | 5 | 21,5 |
| Alcalinité* (mg HCO ₃ -/l) | 189 | 65 | 18 | 24 | 116 |
| Chlorures* (mg/l) | 190 | 11,3 | 4,2 | 5 | 40 |
| Sulfates* (mg/l) | 191 | 45 | 19 | 10 | 118 |
| oxydabilité KMnO ₄ (mg O ₂ /l) | 24 | 4,3 | 1,5 | 2,1 | 7,8 |
| C.O.T. (mg/l) | 24 | 3,3 | 1 | 2,4 | 7,4 |

Tableau II-8 : Caractéristiques physico-chimiques de l'eau de Moselle à la prise d'eau de Messein (les paramètres notés d'un * sont issus de Dadi, 1991).

II-4-2-2 Efficacité globale des filières de traitement

L'efficacité des deux filières de traitement pour l'élimination de la charge organique, a été étudiée en réalisant des prélèvements bimensuels en eau brute (EB), et en sortie des filières de traitement du pilote (P), de l'usine E. Imbeaux en filtration normale (I) et en filtration lente (IL). Les résultats, présentés sommairement dans le tableau II-9, ont été développés par Morlot et al. (1992)

| Paramètre | | EB | P | I | IL |
|-------------------------------|----------------------|------|------|------|------|
| Oxydabilité KMnO ₄ | concentration (mg/l) | 4,3 | 0,7 | 1,1 | 1 |
| | abattement % | - | 84 % | 74 % | 77 % |
| Carbone Organique Total | concentration (mg/l) | 3,3 | 1,2 | 1,7 | 1,6 |
| | abattement % | - | 63 % | 48 % | 51 % |
| UV 254 nm | D.O. | 1,24 | 0,07 | 0,18 | 0,18 |
| | abattement % | - | 95 % | 85 % | 85 % |
| Turbidité | NTU | 3,6 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| | abattement % | - | 97 % | 97 % | 97 % |

Tableau II-9 : Efficacité relative des filières de traitement pour différents paramètres (valeurs moyennes sur 28 mesures)

Ces résultats mettent en évidence un très bon abattement de la charge organique par les différentes filières de traitement.

L'abaissement de la vitesse de filtration au niveau de la filière E. Imbeaux ne permet pas d'améliorer significativement les différents paramètres caractéristiques de la charge organique (oxydabilité au permanganate, carbone organique total, turbidité et absorption UV 254 nm).

La filière pilote permet un meilleur abattement de la charge organique que la filière E Imbeaux. Cette différence peut être due à une meilleure coagulation floculation sédimentation (C/F/S) grâce à la préozonation, à une vitesse de filtration sur sable plus lente ou à une vitesse de filtration sur charbon plus lente.

Des prélèvements effectués aux différentes étapes des deux filières de traitement montrent que cette meilleure efficacité est due principalement aux étapes de filtration plus lentes sur la filière pilote (figure II-6). Les teneurs mesurées en sortie de l'étape de C/F/S sont identiques sur les deux filières de traitement. Après filtration sur sable, par contre, l'oxydabilité au KMnO_4 est de 1,16 mg/l pour la filière pilote et de 1,38 mg/l sur la filière E. Imbeaux correspondant respectivement à un abattement de 69 et 63 %.

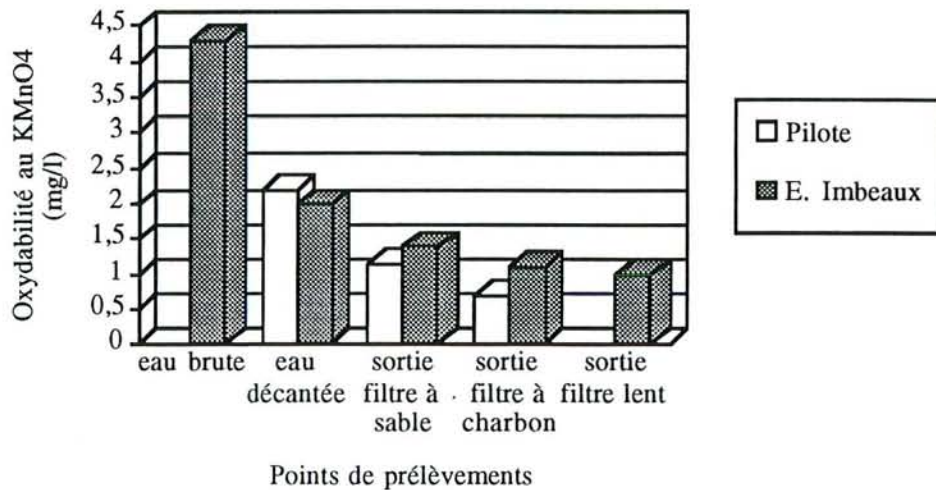


Figure II-6 : Elimination de l'oxydabilité au KMnO_4 sur les différentes filières de traitement.

II-4-2-3 Elimination des micropolluants minéraux en filière de traitement

Au cours de cette étude, 19 éléments traces ont été détectés de façon systématique en eau brute. La liste de ces éléments, et leur concentration moyenne au cours des 24 campagnes d'étude sont représentées dans le tableau II-10. Le fer, dont tous les isotopes sont interférés en

ICP-MS (Figure I-20), a été dosé au cours de cette étude par absorption atomique à vaporisation électro-thermique (Perkin Elmer 4000).

D'autres éléments (Zr, Sn, Sm, Eu, W, Tl, Bi et Th) ont été détectés ponctuellement lors de certaines campagnes de prélèvement, à des teneurs généralement très faibles. Ces éléments, proches de la limite de détection de l'ICP-MS, ne sont pas pris en considération dans notre étude. En effet, les très faibles teneurs rencontrées (à la limite du seuil de détection) s'accompagnent d'une médiocre précision (Figure I-18, paragraphe I-5-1-3). De plus ces éléments sont présents à des teneurs inférieures au seuil de détection, dès les premières étapes de traitement.

| élément | isotope | moyenne [µg/l] | écart-type [µg/l] | minimum [µg/l] | maximum [µg/l] |
|------------|---------|-------------------|----------------------|-------------------|-------------------|
| Lithium | 7 | 8,7 | 11,9 | 3 | 55 |
| Bore | 11 | 60 | 27,6 | 15 | 106 |
| Aluminium | 27 | 211 | 198 | 55 | 871 |
| Manganèse | 55 | 57 | 42 | 11 | 217 |
| Fer * | - | 281 | 227 | 110 | 1040 |
| Cuivre | 63 | 3,8 | 2,5 | 1,3 | 14 |
| Zinc | 64 | 11,4 | 6,1 | 0,1 | 26 |
| Strontium | 88 | 455 | 230 | 130 | 962 |
| Yttrium | 89 | 0,4 | 0,4 | 0,07 | 2,2 |
| Molybdène | 98 | 0,5 | 0,29 | 0 | 1 |
| Antimoine | 121 | 0,75 | 0,4 | 0,3 | 1,5 |
| Césium | 133 | 0,52 | 0,18 | 0,29 | 1 |
| Baryum | 138 | 57 | 25 | 18 | 105 |
| Lanthane | 139 | 0,2 | 0,21 | 0,05 | 1,1 |
| Cérium | 140 | 0,46 | 0,5 | 0,1 | 2,7 |
| Praésodyne | 141 | 0,06 | 0,07 | 0,01 | 0,38 |
| Néodyme | 146 | 0,3 | 0,3 | 0,01 | 1,6 |
| Plomb | 208 | 2,2 | 1,5 | 0,4 | 6,3 |
| Uranium | 238 | 0,54 | 0,2 | 0,2 | 1 |

Tableau II-10 : Liste des éléments détectés systématiquement par ICP-MS sur l'eau brute (le fer a été dosé par absorption atomique sans flamme).

Le tableau II-11 résume l'efficacité moyenne d'élimination des micropolluants minéraux par les différentes filières de traitement au cours des 18 mois d'étude.

| | élément | eau brute [µg/l] | % élimination | | |
|------------------------------------|---------|---------------------|---------------|------|-----------|
| | | | P | I | IL |
| Élimination inférieure à 50% | Li | 8,7 | 8 | 6 | 7 |
| | B | 60 | 3 | 2 | 1 |
| | Sr | 455 | 0 | 0 | 0 |
| | Mo | 0,5 | -6 | -12 | -15 |
| | Sb | 0,75 | 7 | 5 | 1 |
| | Cs | 0,5 | 25 | 25 | 31 |
| | Ba | 57 | 10 | 2 | 1 |
| Élimination supérieure à 50% | Al | 211 | 90 | 75 | 74 |
| | Mn | 57 | 82 | 94 | 95 |
| | Fe | 281 | 99 | 98 | 98 |
| | Y | 0,4 | >90 | 70 | 68 |
| | La | 0,2 | >90 | >90 | >90 |
| | Ce | 0,5 | >95 | >95 | >95 |
| | Pr | 0,06 | >85 | >80 | >80 |
| Élimination aléatoire | Nd | 0,3 | >90 | >90 | >90 |
| | U | 0,5 | >95 | 80 | 75 |
| | Cu | 3,8 | 43 | -190 | -140 |
| | Zn | 11,4 | 17 | 13 | 16 |
| | Pb | 2,2 | 22 | 44 | 57 |

Tableau II-11 : Efficacité moyenne d'élimination des micropolluants minéraux par les différentes filières de traitement. (P) sortie pilote, (I) sortie E. Imbeaux, (IL) Sortie E. Imbeaux filtre lent. Les valeurs négatives signalent des teneurs en sortie de filière supérieures à l'eau brute. Les valeurs en gras signalent la filière de traitement présentant les meilleures performances.

Les éléments détectés sont présents dans l'eau à des teneurs généralement très faibles (inférieures à 10 µg/l en sortie de filière). Ceux-ci peuvent être regroupés en trois catégories selon leur élimination en sortie de filière :

- certains éléments (Li, B, Sr, Mo, Sb, Cs, Ba) ne sont pas ou mal éliminés quelque soit la filière de traitement considérée. La figure II-7 montre, par exemple, l'évolution des teneurs en strontium en eau brute et en sortie de filières de traitement. Cet élément montre une très bonne corrélation linéaire entre ces teneurs en eau brute et en eau traitée.

- la plupart des éléments (Al, Mn, Fe, Y, La, Ce, Pr, Nd, U) sont bien éliminés en sortie de filière (abattement supérieur à 50%). Les performances des différentes filières sont sensiblement identiques à l'exception de l'aluminium, de l'yttrium et de l'uranium qui sont sensiblement mieux éliminés en sortie de filière pilote (test t de Student significatif au risque de 1%). Aucune corrélation entre les teneurs en eau brute et l'efficacité d'abattement n'a pu être observée à l'exception de l'aluminium et du fer qui montrent une efficacité d'élimination directement liée à leurs teneurs respectives en eau brute. La figure II-8 représente le pourcentage d'abattement de ces deux éléments en fonction des teneurs initiales. Pour des teneurs en eau brute inférieures à 200 µg/l, l'abattement observé est généralement médiocre. Au contraire, pour de fortes teneurs initiales, cet abattement est toujours supérieur à 80% pour l'aluminium et supérieur à 90 % pour le fer. Ces deux éléments présentent des teneurs en eau brute relativement élevées. L'absence de corrélation pour les autres éléments étudiés est probablement liée aux concentrations généralement très faibles. La moins bonne élimination apparente de l'aluminium est liée à l'utilisation de sulfate d'aluminium comme coagulant qui génère un résiduel au niveau de l'eau traitée de plusieurs dizaines de microgrammes par litre.

- enfin une dernière catégorie d'éléments (Cu, Zn, Pb) présente des efficacités d'élimination très variables d'une campagne d'analyse à l'autre ou des teneurs en sortie de filières supérieures à celles de l'eau brute.

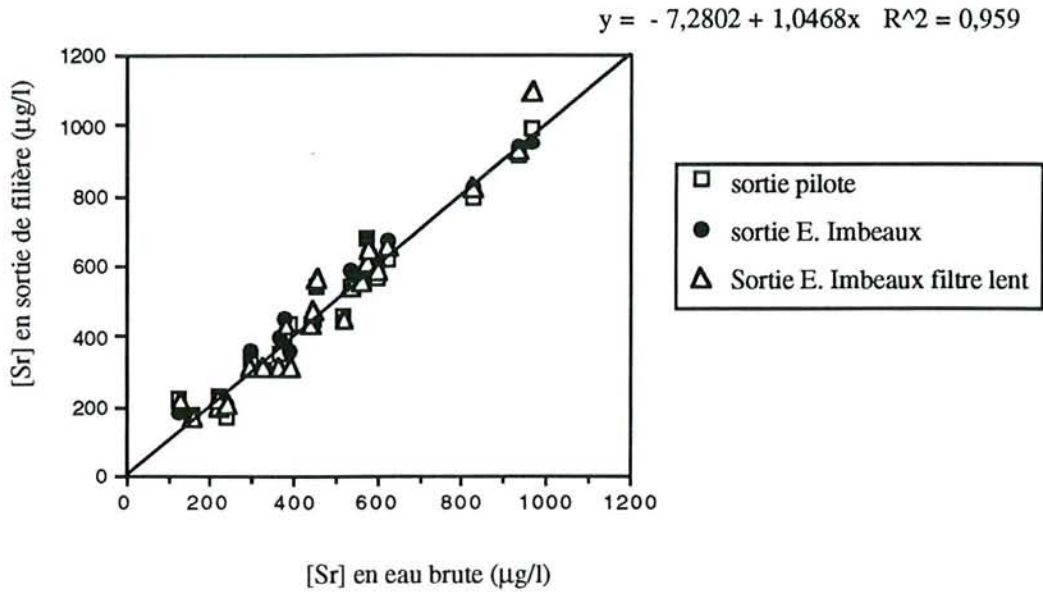


Figure II-7 : Evolution des teneurs en strontium en eau traitée en fonction des teneurs en eau brute .

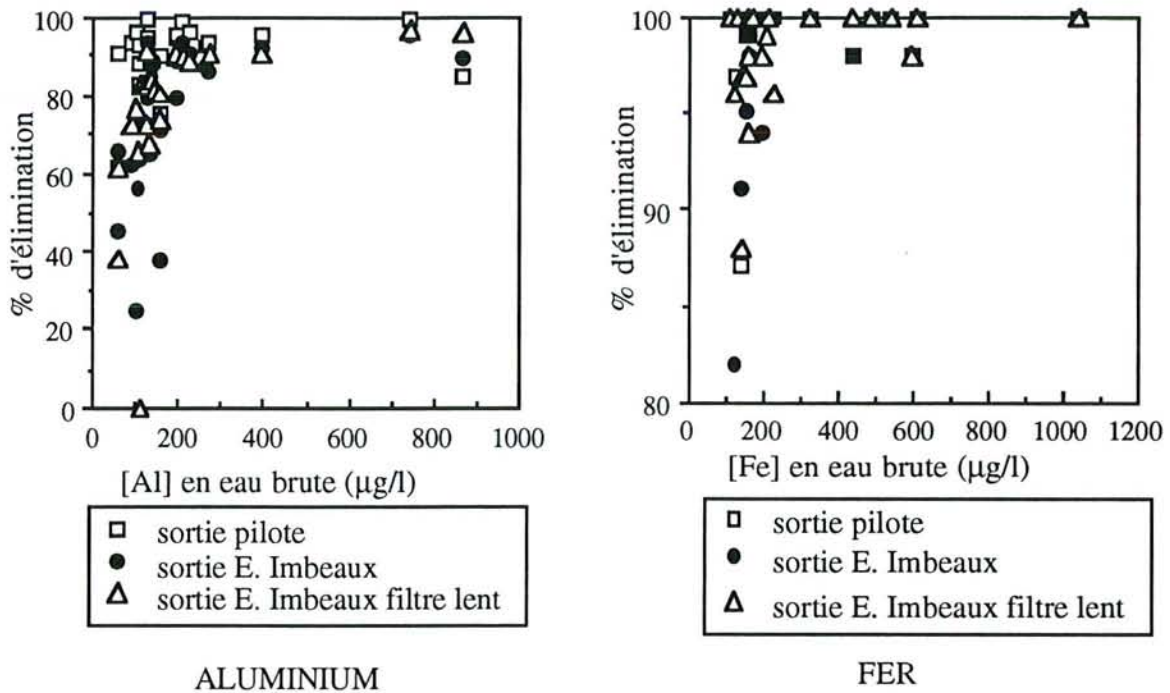


Figure II-8 : Elimination du fer et de l'aluminium en sortie de filières en fonction des teneurs en eau brute.

II-4-2-4 Variations saisonnières de la qualité de l'eau de la Moselle et incidence sur les teneurs en micropolluants minéraux de l'eau traitée

La qualité des eaux de la Moselle varie considérablement d'une saison à l'autre (Dadi, 1991).

En saison froide, les eaux de la Moselle sont généralement faiblement minéralisées en raison de la faible contribution des eaux souterraines par rapport aux eaux de ruissellement superficielles peu minéralisées.

En saison chaude, par contre, la contribution des eaux souterraines devient prédominante par rapport aux eaux de ruissellement, en particulier en période d'étiage. C'est à cette saison que les eaux sont les plus minéralisées.

L'incidence de la saison et du débit de la Moselle sur l'élimination des micropolluants minéraux a été étudiée en réalisant une matrice de corrélation entre les teneurs des différents éléments (et leur pourcentage d'abattement), le débit de la Moselle et la température de l'eau.

Les résultats confirment l'incidence de la saison et du débit sur la qualité de l'eau de la Moselle (Tableau II-12) :

| | Débit | T°C | pH | turbidité | Ca | B | Al | Fe | Sr | Mo | La |
|-----------|-------|------|-------|-----------|-------|-------|------|-------|------|----|----|
| Débit | 1 | | | | | | | | | | |
| T°C | -0,52 | 1 | | | | | | | | | |
| pH | -0,53 | 0,77 | 1 | | | | | | | | |
| turbidité | 0,75 | - | - | 1 | | | | | | | |
| Ca | -0,62 | - | 0,57 | - | 1 | | | | | | |
| B | -0,54 | - | 0,59 | - | 0,76 | 1 | | | | | |
| Al | 0,87 | - | - | 0,73 | - | - | 1 | | | | |
| Fe | 0,8 | - | -0,51 | - | -0,66 | -0,64 | 0,65 | 1 | | | |
| Sr | -0,65 | 0,52 | 0,72 | - | 0,83 | 0,78 | 0,5 | -0,66 | 1 | | |
| Mo | 0,61 | 0,63 | 0,82 | - | 0,6 | 0,66 | - | -0,63 | 0,77 | 1 | |
| La | 0,73 | - | - | 0,94 | - | - | 0,68 | 0,76 | - | - | 1 |

Tableau II-12 : Matrice de corrélation entre la température, ou le débit, et les micropolluants minéraux présents dans l'eau brute. Le signe (-) signifie que la corrélation observée n'est pas significative au risque de 1% (degré de liberté : 23, seuil à 1 % : 0,5). Seuls les éléments présentant une corrélation significative avec la température ou le débit sont représentés.

- la température est corrélée négativement au débit de la Moselle. Cette observation est liée aux périodes de basses eaux observées principalement en été.

- le débit de la Moselle est corrélé positivement de façon significative avec la turbidité, et les teneurs en aluminium, fer et terres rares. Le débit est également corrélé négativement avec le pH, la température et les teneurs en calcium, bore et strontium. Ainsi un débit élevé traduit une contribution importante des eaux superficielles faiblement minéralisées. Ces eaux turbides sont généralement chargées en fer, aluminium, molybdène et terres rares. Au contraire en période d'étiage, les eaux souterraines, très minéralisées, apportent des concentrations importantes en calcium, bore, et strontium.

Aucune corrélation significative entre le débit ou la température et les teneurs des micropolluants minéraux en eau traitée n'a pu être mise en évidence à l'exception du bore et du strontium qui sont corrélés de la même façon que ces paramètres en eau brute puisqu'ils ne sont pas affectés par la filière de traitement.

II-4-2-5 Paramètres liés à l'élimination des micropolluants minéraux.

Des coefficients de corrélation linéaires ont été calculés pour mettre en évidence un lien éventuel entre l'élimination des micropolluants minéraux en filière de traitement et les caractéristiques de l'eau brute ou traitée (pH, oxydabilité au KMnO_4 , Carbone Organique Total, débit...) :

- les teneurs en bore, strontium, molybdène, calcium et magnésium des différentes filières de traitement sont corrélées positivement (au risque de 1 %) avec le pH de l'eau brute et négativement des teneurs en fer de l'eau brute (tableau II-12). Cette constatation est logique puisque ces éléments ne sont pas éliminés par les filières de traitement et qu'une telle corrélation entre ces paramètres a déjà été observée en eau brute.

- les teneurs en aluminium et en uranium en sortie de filière de traitement sont corrélées positivement (au risque de 1 %) au pH alors que leur pourcentage d'abattement est corrélé négativement (figure II-9). Une élévation de pH de l'eau traitée (dans la gamme de 6 à 8) semble donc diminuer l'efficacité de la filière de traitement pour ces deux paramètres.

- les teneurs des terres rares en eau traitée sont, comme en eau brute, corrélées entre elles (au risque de 1‰), indiquant une élimination homogène pour toutes les terres rares.

Aucune autre corrélation significative d'élimination des micropolluants minéraux entre eux n'a pu être mise en évidence au cours de cette étude.

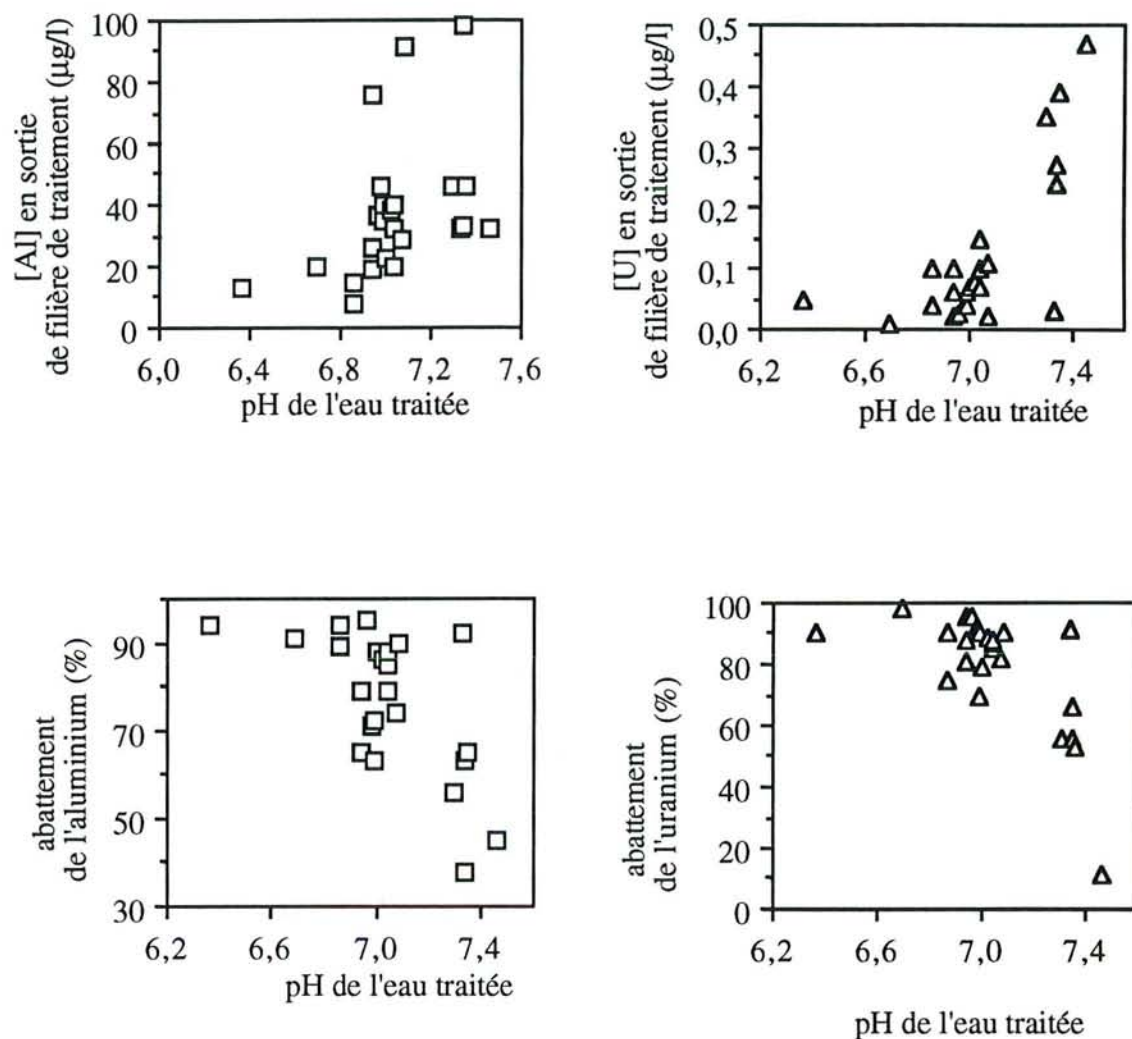


Figure II 9: Evolution des teneurs et de l'abattement de l'aluminium et de l'uranium en fonction du pH de l'eau traitée.

II-4-2-6 Rôle des différentes étapes de traitement sur l'élimination des éléments minéraux

Des prélèvements aux différentes étapes de traitement (eau décantée, eau filtrée, et eau traitée) ont été effectués lors des dix premières campagnes d'analyse afin de déterminer le rôle des différentes étapes de traitement dans l'élimination des micropolluants minéraux. Les résultats pour les deux filières de traitement sont représentés pour six éléments dans le tableau II-13.

| élément | eau décantée | | eau filtrée sur sable | | eau traitée | | |
|---------|--------------|---------|-----------------------|---------|-------------|---------|---------------------|
| | pilote | Imbeaux | pilote | Imbeaux | pilote | Imbeaux | Imbeaux filtre lent |
| Al | - | - | 78 | 60 | 90 | 73 | 80 |
| Mn | 35 | 48 | 74 | 73 | 90 | 92 | 97 |
| Fe | 65 | 74 | 98 | 98 | 100 | 99 | 99 |
| Y | 47 | 56 | 87 | 82 | 92 | 82 | 80 |
| La | 45 | 46 | 99 | 98 | 100 | 95 | 97 |
| U | 27 | 32 | 84 | 85 | 100 | 85 | 83 |

Tableau II-13 : Abattements cumulés des micropolluants minéraux aux différentes étapes des deux filières de traitement.

Le suivi des différentes étapes de traitement montre que la floculation-décantation permet d'éliminer, selon les éléments, de 27 à 74 % de la charge minérale initiale. Le fer est l'élément le mieux éliminé par cette étape de traitement alors que l'uranium n'est que faiblement éliminé. A ce niveau, les deux filières de traitement ont des efficacités d'élimination semblables.

La filtration sur sable élimine le microfloc qui n'a pas décanté, et par là même les métaux liés à ce microfloc. Cette étape aboutit à un abattement cumulé de 75 à 99% de la charge initiale. La filtration lente de la filière pilote améliore le rendement d'élimination de l'aluminium de façon significative. L'incidence de la vitesse de filtration sur l'élimination de l'aluminium est également montrée par la comparaison de l'efficacité des deux vitesses de filtration sur charbon. La filtration lente sur charbon actif à E. Imbeaux permet en effet d'atteindre un abattement final moyen de 80% contre 73 % en filtration normale.

Le couplage ozonation-filtration sur charbon actif permet d'améliorer l'abattement final pour l'aluminium et le manganèse. L'ozone agit en dégradant la matière organique, détruisant ainsi les complexes métaux-matières organiques et permettant à certains métaux d'atteindre un degré d'oxydation supérieur, généralement moins soluble. Ces métaux ainsi libérés pourront ensuite être adsorbés sur charbon actif. C'est le cas du fer et du manganèse dont les états les plus oxydés sont les moins solubles.

L'élimination des métaux au sein de la filière de potabilisation suit la même évolution que la matière organique (figure II-6) à laquelle ils sont étroitement liés.

II-4-2-7 Rôle des étapes de traitement sur la répartition des différentes formes métalliques

Pour mieux comprendre le mode d'action des différentes étapes de traitement sur l'efficacité d'élimination des micropolluants minéraux, des travaux de spéciation sur sept éléments ont été réalisés aux différentes étapes de traitement.

Ces travaux ont été réalisés sur la filière E. Imbeaux en période d'étiage (débit de la Moselle < 8 m³/s), sur une eau brute peu chargée (oxydabilité au KMnO₄ inférieure à 3,5 mg/l).

Des sacs de dialyse remplis d'eau ultra-pure ont été installés aux différentes étapes de traitement pendant six jours. Les teneurs dosées, après six jours, à l'intérieur des sacs de seuils de coupure de 1000 daltons indiquent les teneurs en formes libres. Les teneurs des formes complexées sont obtenues par différence entre les teneurs du sac de 50000 daltons et du sac de 1000 daltons. Enfin les teneurs en formes colloïdales sont déterminées par différence entre les teneurs totales et les teneurs du sac de 50000 daltons.

Les travaux de spéciation par chélation sur résine ont été effectués sur un échantillon moyen de six jours (moyenne de six prélèvements quotidiens). Les résultats des expériences de chélation en batch et en dynamique sont sensiblement identiques. Seules les manipulations en dynamiques sont représentées.

La filtration sur membrane à 0,45 µm a été également pratiquée (avant acidification) sur l'échantillon moyen. Celle-ci permet de distinguer les formes particulières des formes dissoutes.

Sept éléments, ayant des comportements différents en filière de potabilisation, ont été retenus pour ces travaux de spéciation. (éléments non éliminés : B, Sr, Ba ; éléments bien éliminés : Al, Mn ; éléments présentant d'importantes fluctuations : Cu, Zn).

Les figures II-10, II-11 et II-12 représentent les résultats pour les sept éléments étudiés. Pour chaque étape, trois histogrammes sont représentés :

- le premier représente la séparation particulaire/dissous par filtration sur membrane à 0,45 µm.
- le second représente la séparation des formes labiles/non labiles obtenue par passage sur résine chélatante en dynamique.
- le troisième représente la séparation des formes solubles/complexées/colloïdales par dialyse *in situ*.

Eléments non éliminés par la filière de traitement

La figure II-10 représente la répartition des différentes formes du bore du strontium et du baryum (non éliminées par cette filière), au sein des différentes étapes de traitement.

Les répartitions des formes métalliques du strontium et du baryum sont identiques au niveau de l'eau brute et n'évoluent pas le long de la filière. Ces deux éléments sont présents principalement sous forme dissoute (filtration à 0,45 μm), et dialysent intégralement à travers les sacs de 1000 daltons. Ces éléments sont très bien chélatés sur résines. Ils sont présents dans l'eau brute sous formes d'ions hydratés ou sous forme de complexes labiles de faibles poids moléculaire (inférieur à 1000 daltons).

Le comportement du bore est légèrement différent. Cet élément est également présent sous forme dissoute et dialysable à 1000 daltons mais n'est pas chélaté sur résine. Celui-ci est probablement présent dans l'eau brute sous forme anionique et ne peut donc pas être retenu sur résine.

Les différentes étapes de traitement n'ont aucune incidence sur les différentes formes métalliques de ces trois éléments.

Eléments bien éliminés par la filière de traitement

La figure II-11 représente la répartition des différentes formes métalliques dans la filière de potabilisation de deux éléments bien éliminés : l'aluminium et le manganèse.

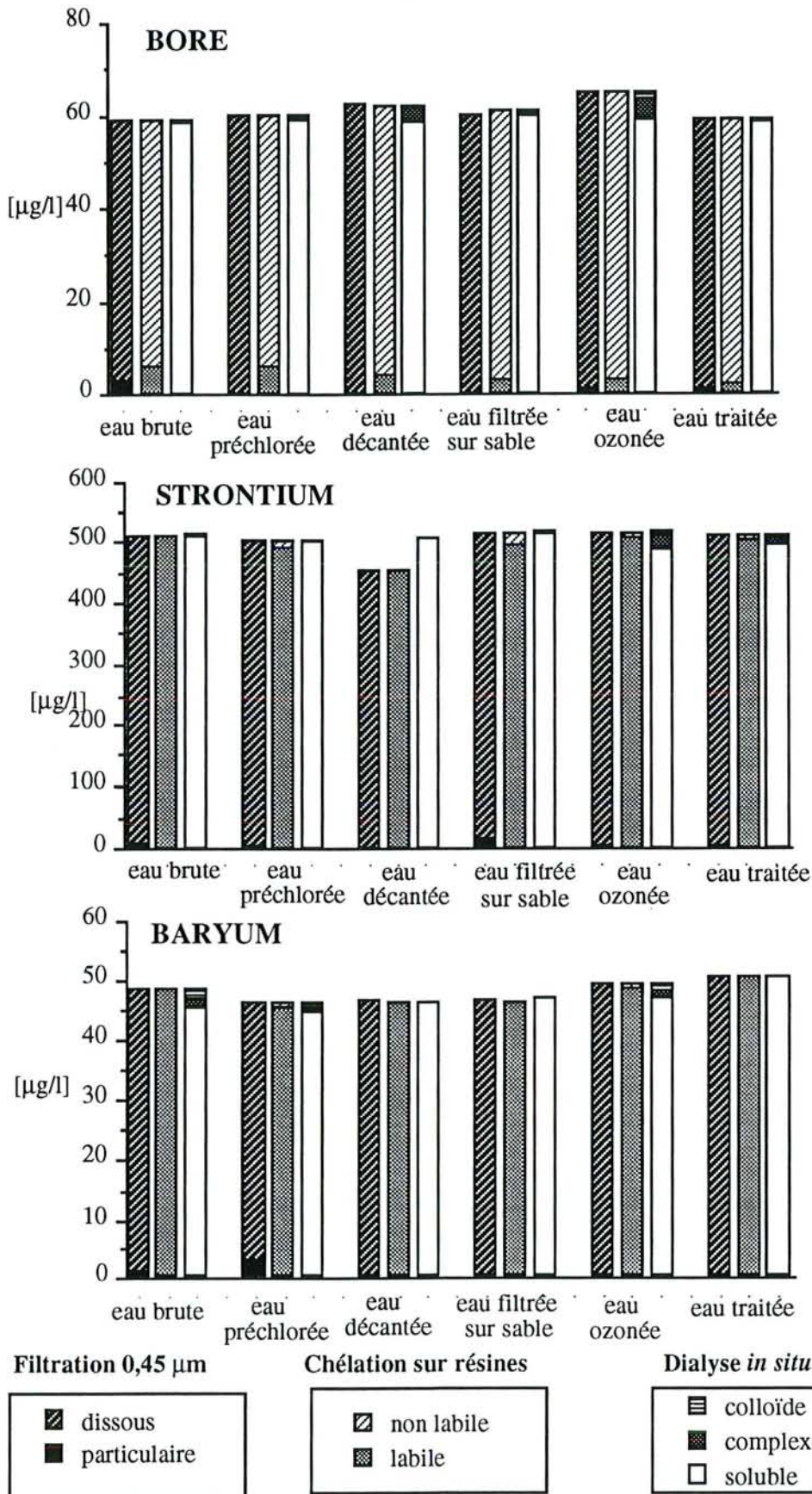


Figure II-10 : Evolution des différentes formes du bore du strontium et du baryum aux différentes étapes de traitement de potabilisation

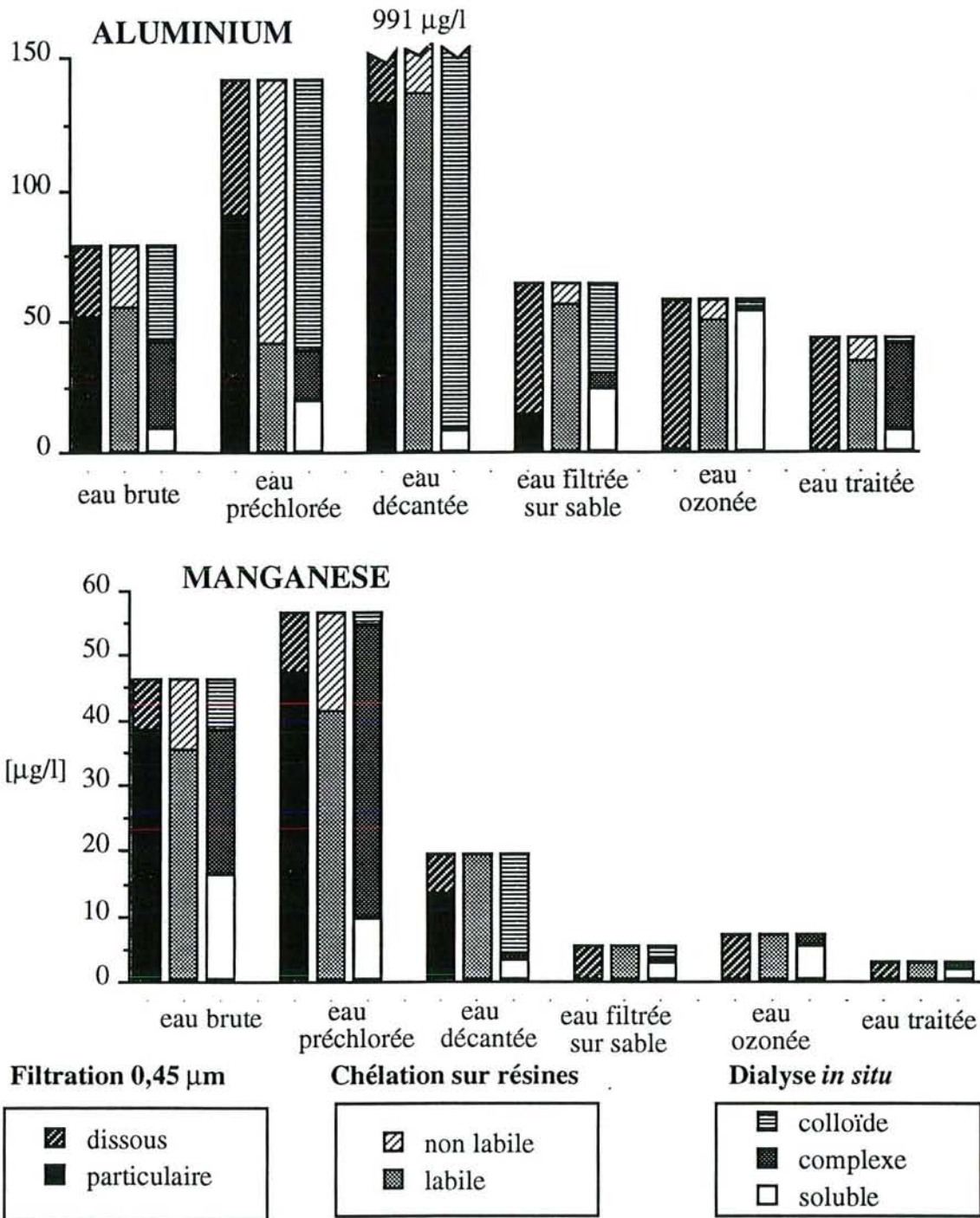


Figure II-11 : Répartition des différentes formes métalliques de l'aluminium et du manganèse en filière de potabilisation

L'aluminium est présent dans l'eau brute sous forme particulaire et dissoute. Une fraction importante de cet élément est labile.

Les teneurs en aluminium total de l'eau préchlorée sont plus élevées qu'en eau brute. Cette différence peut être liée à un temps de latence entre les prélèvements en eau brute et en eau préchlorée non adapté ou à un relargage des installations (dépôt de boue dans l'aqueduc et

relargage épisodique liée notamment à l'acidification de l'eau par oxydation) La répartition des formes métalliques au niveau de cette étape est sensiblement identique.

L'eau décantée renferme des teneurs très importantes en aluminium dues à la présence de microflocs. En effet, l'aluminium est retenu sur membrane de 0,45 μm et ne dialyse pas à 50000 daltons.

L'aluminium en sortie de filtre à sable est essentiellement sous forme dissoute. Celui-ci est bien chélaté sur résine, mais présente une importante fraction non dialysable à 50000 daltons.

L'ozonation ne modifie pas les teneurs en aluminium total mais modifie la répartition des formes métalliques présentes. A cette étape, l'aluminium est présent sous forme entièrement dissoute, les colloïdes de l'eau filtrée sur sable sont remplacés par une forme d'aluminium entièrement dialysable à 1000 daltons. Enfin la majorité de ces espèces est très bien retenue sur résine chélatante.

La filtration sur charbon actif élimine totalement les formes particulières. L'aluminium y est présent sous formes de complexes labiles de masse moléculaire essentiellement comprise entre 1000 et 50000 daltons.

Le comportement du manganèse est sensiblement identique à celui de l'aluminium. Présent également en eau brute sous formes solubles complexées ou colloïdales, cet élément n'est pas affecté par la préchloration qui ne modifie pas la répartition des espèces. L'eau décantée renferme du manganèse essentiellement sous forme particulière ou colloïdale. Ces colloïdes sont très bien éliminés au niveau de la filtration sur sable où le manganèse subsiste uniquement sous la forme dissoute. L'ozonation ne modifie pas la répartition des espèces métalliques présentes sous forme solubles ou de complexes labiles de faible poids moléculaire. La filtration sur charbon actif abaisse les teneurs en manganèse total mais ne modifie pas non plus la répartition des espèces.

Eléments présentant des efficacités d'élimination variables

La figure II-12 représente la répartition des formes chimiques du cuivre et du zinc à travers la filière de potabilisation.

Le cuivre est présent en eau brute sous forme soluble ou complexée. Une fraction des complexes présents est labile. La préchloration n'a aucune incidence sur la répartition de ces différentes formes, mais des teneurs en cuivre total légèrement supérieures à celles de l'eau brute sont enregistrées. L'eau filtrée sur sable a éliminé la totalité des formes particulières. Les teneurs en cuivre de l'eau ozonée sont très supérieures à celles de l'eau filtrée, probablement en raison d'une pollution due aux installations.

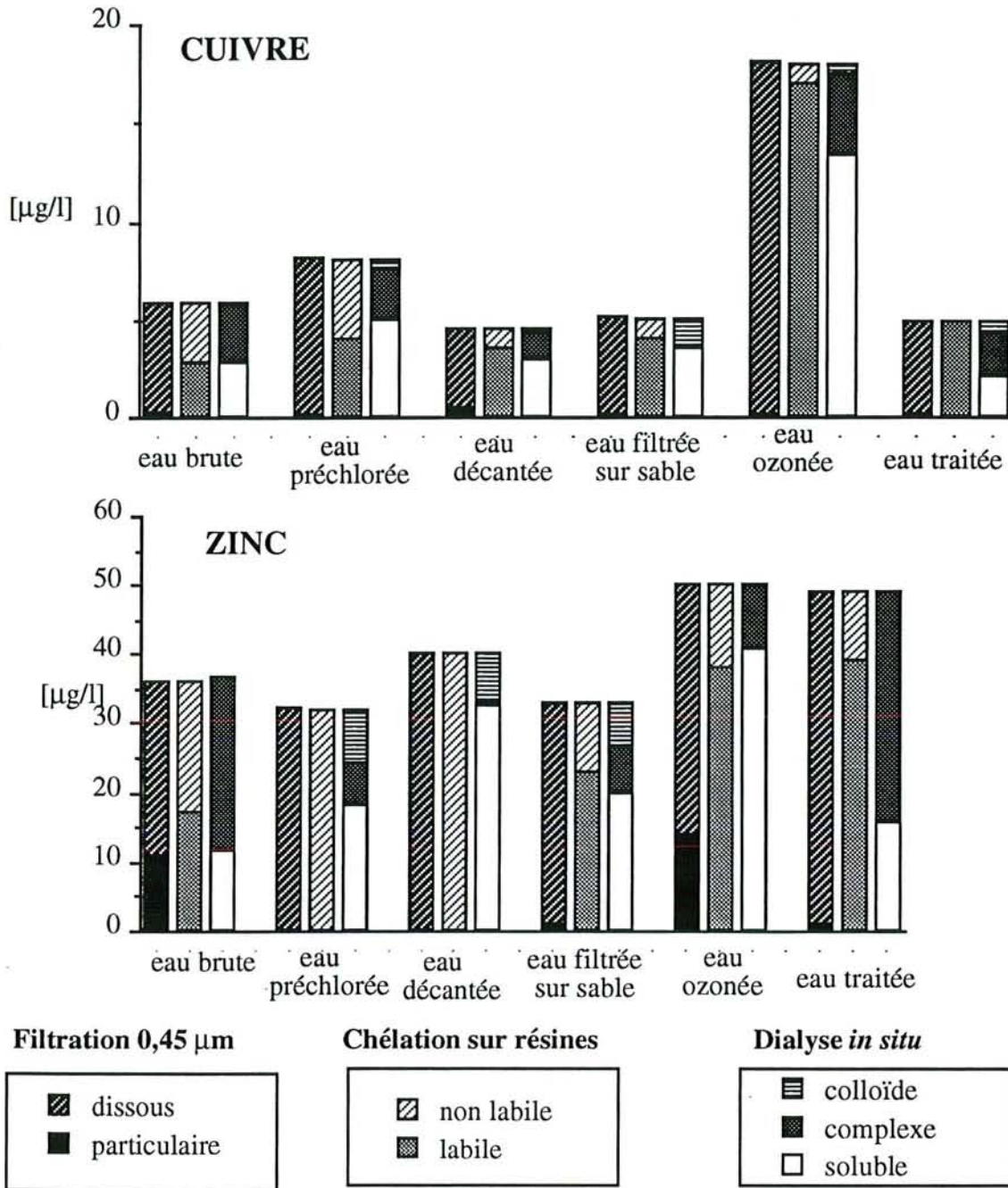


Figure II-12 : Répartition des différentes formes métalliques du cuivre et du zinc en filière de potabilisation .

Le cuivre y est essentiellement sous la forme soluble et de complexes de masse moléculaire inférieure à 50000 daltons. La filtration sur charbon actif ne modifie pas la répartition des espèces mais abaisse les teneurs en cuivre total.

Le zinc est présent dans l'eau brute sous forme essentiellement dissoute. La totalité des formes du zinc est de masse moléculaire inférieure à 50000 daltons. Au niveau de l'eau brute

préchlorée, le zinc particulaire a disparu. Il subsiste seulement sous forme colloïdale, complexée ou soluble. La décantation fait disparaître la fraction complexée du zinc. Celui-ci est alors entièrement sous une forme non labile. Comme pour le cuivre, les teneurs en zinc total augmentent après ozonation (probablement en raison d'un relargage des installations), cet élément est alors présent sous forme dissoute et particulaire. La filtration sur charbon actif ne modifie pas les teneurs en zinc total.

Ces deux éléments ne montrent pas, contrairement aux autres éléments étudiés, d'évolution logique le long de la filière de traitement. Des variations importantes des teneurs en élément total d'une étape à l'autre sont enregistrées en particulier au niveau de l'ozonation. Ces variations semblent indiquer un relargage transitoire par l'installation.

II-4-2-8 Analyses de boues et de charbons actifs

Une analyse semi-quantitative de boue de station de traitement minéralisée a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes : 200 balayages de 6 à 240 UMA, 200 μ s / balayage, 4096 canaux.

Ce spectre, représenté dans la figure II-13, met en évidence la présence de 42 éléments. Outre les 27 éléments détectés dans l'eau de façon systématique ou occasionnelle, les éléments suivants ont pu être identifiés : titane, chrome, nickel, sélénium, germanium, rubidium, argent, cadmium, tantale et terres rares. Ces éléments n'ont pas pu être suivis dans l'eau car présents pour la plupart, à des teneurs inférieures au seuil de détection de l'ICP-MS.

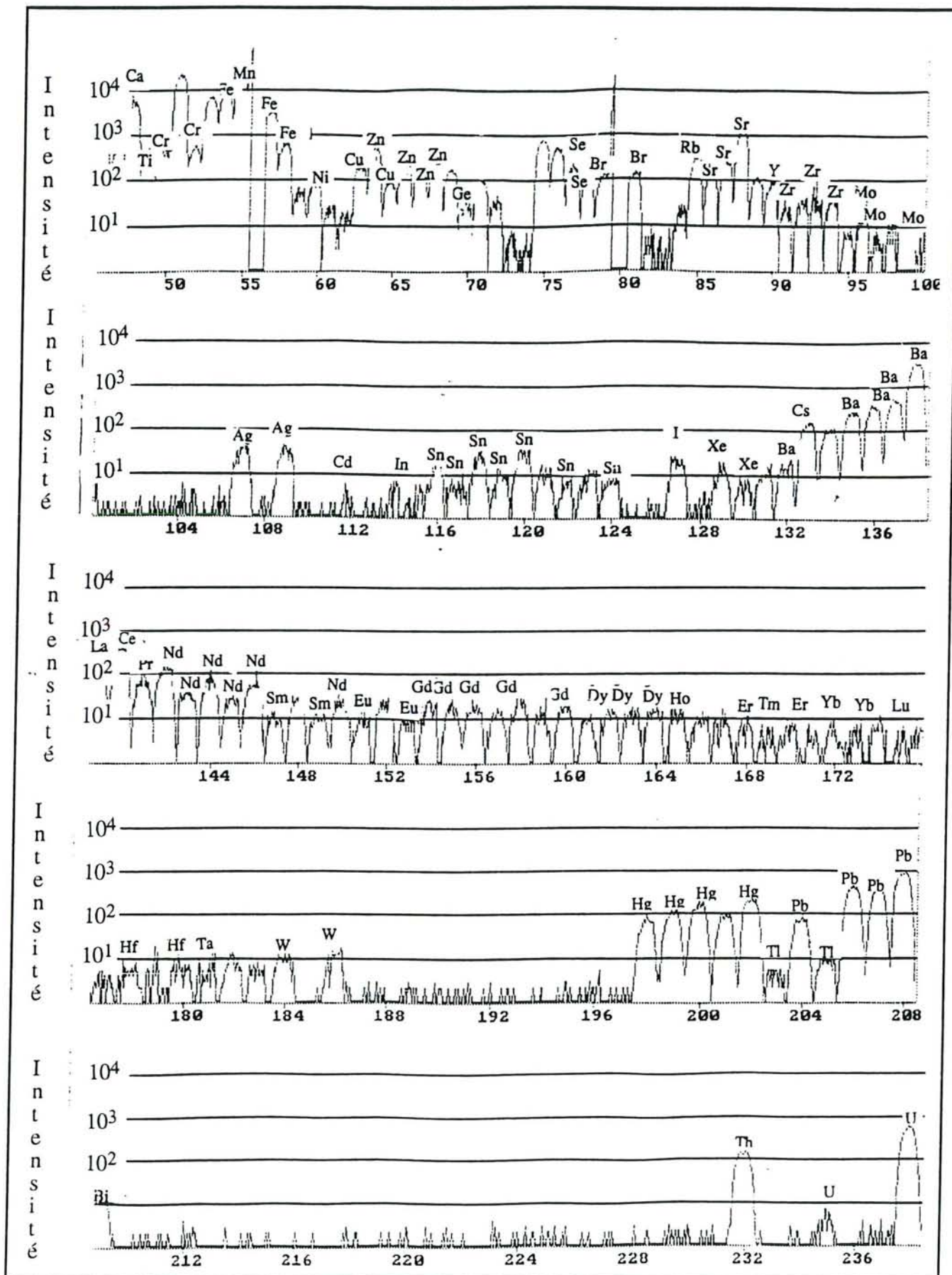


Figure II-13 : spectre semi-quantitatif réalisé par ICP-MS sur une boue minéralisée. les masses atomiques sont représentées en abscisse en fonction de l'intensité du signal (Hz)

Une analyse de charbon actif a été réalisée sur la filière pilote prélevé à trois profondeurs : 0 cm, 60 cm et 130 cm (Figure II-14).

Le charbon est séché à 110°C, pesé, puis calciné à 400°C pendant 24 heures. Les cendres sont ensuite récupérées dans HNO₃ puis analysées. L'oxygène dissous dans l'eau prélevée à ces différentes profondeurs a été également dosé. Les couches profondes du charbon constituent un milieu presque anaérobie où il ne subsiste que 2 mg/l d'O₂ contre 10 mg/l en surface.

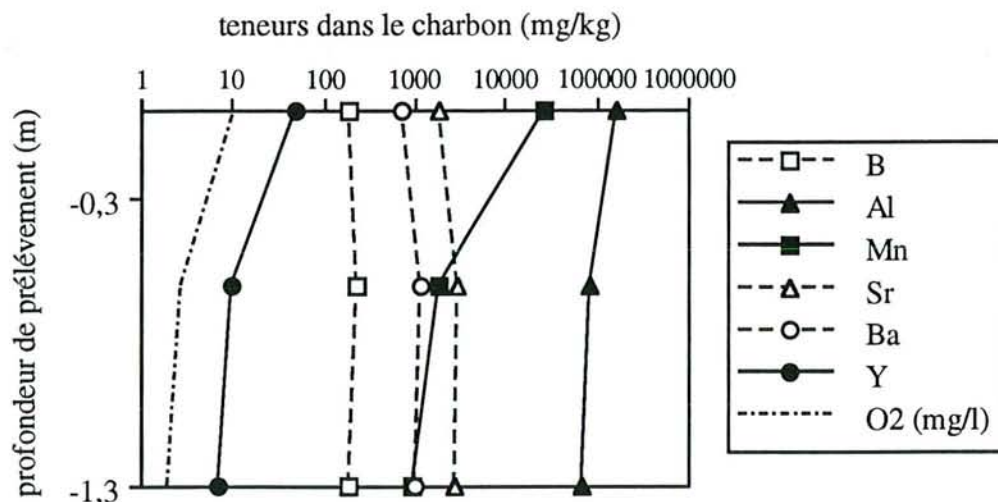


Figure II-14 : Evolution des teneurs en éléments minéraux du charbon actif de la filière pilote en fonction de la profondeur du charbon.

L'aluminium, le manganèse et l'yttrium, bien éliminés par cette étape de la filière de traitement sont accumulés à la surface du charbon, les teneurs mesurées en profondeur sont beaucoup plus faibles.

Au contraire, le bore, le strontium et le baryum non éliminés par la filtration sur charbon actif présentent des teneurs plus faibles et identiques à tous les niveaux du charbon.

L'importance de l'état d'oxydation des éléments sur leur élimination en filière de potabilisation est mis en évidence par le fractionnement des terres rares réalisé dans les boues de floculation et les charbons actifs des deux filières de traitement.

Les terres rares ont des propriétés chimiques régulières et des abondances relatives dans le milieu naturel relativement bien connues. En effet, les terres rares de numéro atomique pair (Ce, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Yb) sont systématiquement plus abondantes que les terres rares de numéro atomique impair (La, Pr, Eu, Tb, Ho, Tm, Lu).

La représentation graphique des teneurs de ces éléments en fonction du numéro atomique de ces éléments a donc une allure de dents de scie. En divisant les teneurs des échantillons par les teneurs d'un échantillon standard (ici la chondrite), il est possible de lisser ces courbes afin d'observer une éventuelle anomalie dans la répartition de ces éléments (Corryel *et al.*, 1963).

La figure II-15 représente les spectres normalisés des terres rares contenues dans les boues de la filière pilote et de la filière E. Imbeaux. Ces spectres ont un aspect lisse pour les deux boues étudiées et ne montrent aucune anomalie.

Par contre, une anomalie négative en cérium est observée pour les charbons des deux filières de traitement (figure II-16).

Cette anomalie est probablement due à un changement d'état d'oxydation du cérium. En effet, toutes les terres rares sont présentes dans le milieu naturel à l'état d'oxydation +3 (plus rarement +2) à l'exception du cérium qui peut être présent sous la forme Ce^{4+} . L'anomalie négative en cérium a été mesurée sur les charbons usés et non sur un charbon vierge n'ayant jamais servi ni sur les boues de traitement. Celle-ci est due à une oxydation par l'ozone du cérium qui précipite sous la forme tétravalente.

La figure II-16 met en évidence des teneurs plus élevées des terres rares lourdes (Gd à Lu) dans le cas des charbons usés des deux filières de traitement par rapport au charbon vierge (remontée des spectres). Ce fractionnement est lié à la plus grande solubilité des terres rares lourdes. Celles-ci traversent les premières étapes de traitement plus facilement que les terres rares légères (La à Sm qui sont en grande partie éliminées par la filtration sur sable) et apparaissent donc plus abondantes au niveau du charbon actif. Ce fractionnement n'est pas observé dans l'analyse de boues (figure II-15).

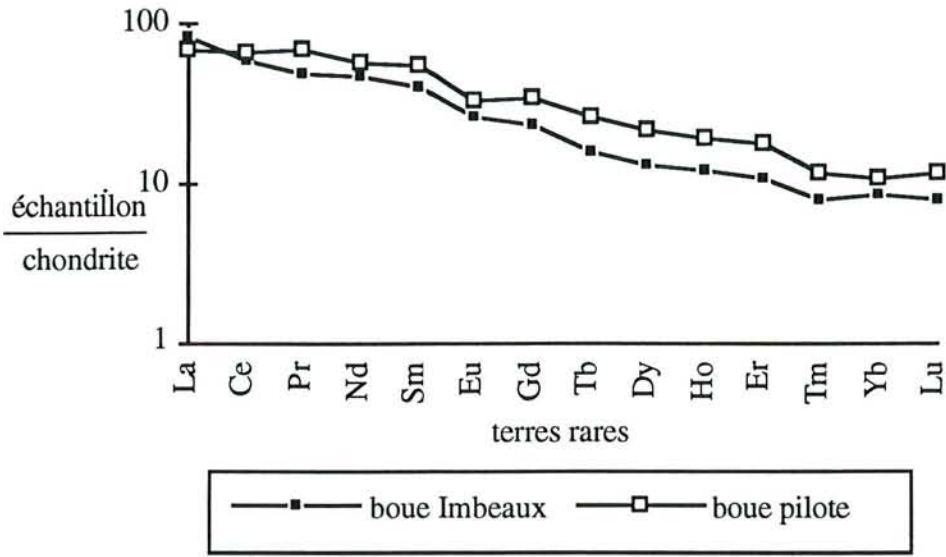


Figure II-15 : Spectres de terres rares normalisés à la chondrite d'une boue de floculation de la filière pilote et de la filière E. Imbeaux.

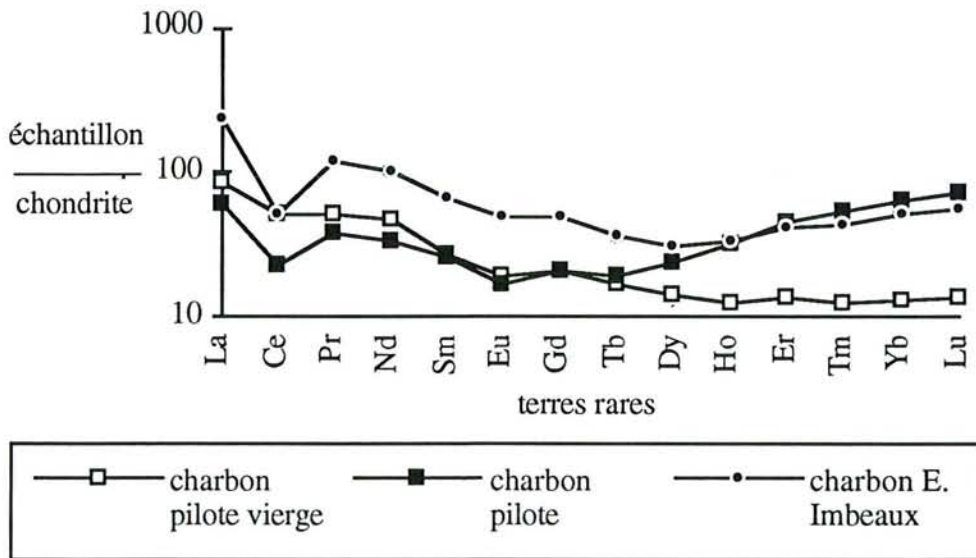


Figure II-16 : Spectres de terres rares normalisés à la chondrite de charbons actifs vierges et issus des deux filières de traitement.

II-5 DISCUSSION

Les dix neuf micropolluants minéraux qui ont pu être suivis au cours de cette étude peuvent être regroupés en trois catégories selon leur comportement dans la filière de potabilisation.

Éléments non éliminés par les filières de traitement

Le lithium, le bore, le strontium, le molybdène, l'antimoine, le césium et le baryum traversent toutes les étapes des filières de traitement sans être affectés. Ces résultats sont en accord avec ceux de Ginocchio (1982) et Sorg *et al.* (1978) qui obtiennent une très mauvaise élimination du baryum par coagulation-floculation-sédimentation à pH 7. Selon Montiel *et al.* (1991), le strontium n'est pas éliminé dans une filière de potabilisation classique par C/F/S, mais peut être partiellement retenu sur filtre lent. Hannah *et al.* (1977) obtient également dans le cas du molybdène une élimination inférieure à 50% par C/F/S et filtration sur sable. Hannah *et al.*, (1977) obtiennent en filière pilote un abattement de 62% par C/F/S et filtration sur sable avec une teneur initiale de 500 µg/l, alors que dans le cadre de notre étude, les teneurs en antimoine n'ont jamais excédé 1,5 µg/l.

Les travaux de spéciation réalisés aux différentes étapes de traitement sur le bore, le baryum et le strontium ont montré que ces éléments sont présents dans l'eau brute sous forme dissoute à l'état d'ions hydratés ou sous forme de complexes de faible poids moléculaire (inférieur à 1000 daltons). Le strontium et le baryum sont présents sous forme libre ou de complexes labiles alors que le bore est principalement sous forme d'anion.

Ces deux premiers éléments sont présents dans l'eau sous forme de cations divalents. Les traitements d'oxydation par le chlore ou l'ozone sont inefficaces car leurs hydroxydes sont également très solubles.

La théorie de Goldschmidt (Pedro et Delmas, 1970), qui classe les éléments en fonction de leur potentiel ionique (rayon ionique / charge) permet de prévoir la mauvaise élimination de ces éléments :

- le lithium, le strontium, le césium et le baryum ont des potentiels ioniques inférieurs à 3 et appartiennent au groupe des alcalins et alcalino-terreux. Comme le prédit la théorie de Goldschmidt, ces éléments sont présents dans l'eau sous forme de cations simples et sont mal éliminés par la filière de traitement.

- Le bore et le molybdène, de potentiel ionique supérieur à 7 sont également mal éliminés par C/F/S. Ceux-ci sont probablement présents sous forme d'oxyanions solubles (non retenus par les résines chélatantes, comme dans le cas du bore).

- enfin, l'antimoine, avec un potentiel ionique de 7 se présente dans l'eau sous forme de d'anion ou d'oxyanion, et est par conséquent également très soluble et non éliminé par la filière de traitement.

Eléments bien éliminés par les filières de traitement

L'aluminium, le manganèse, le fer, l'yttrium, les terres rares et l'uranium sont bien éliminés par les filières de traitement.

L'efficacité d'élimination du fer et de l'aluminium est directement liée aux teneurs rencontrées en eau brute. Lorsque les teneurs en eau brute sont faibles, les pourcentages d'abattements en sortie de filière varient de 20 à 70%. Pour des teneurs en eau brute plus importantes (par exemple en période de crue), celles-ci peuvent dépasser 90%.

Contrairement au groupe d'éléments précédent, aucune corrélation entre les teneurs rencontrées en eau brute et les teneurs en eau traitée n'a pu être mise en évidence.

Richard *et al.* (1979) mentionnent également une bonne élimination du fer et du manganèse qu'ils ne détectent plus dès l'étape de filtration sur sable.

Le travail à l'échelle d'une filière de traitement se traduit par de faibles variations de pH qui est ajusté régulièrement. Par conséquent, il n'est pas possible d'étudier, comme c'est le cas en filière pilote, l'incidence de ce facteur dans une large gamme. Une corrélation linéaire entre le pH et l'élimination de l'aluminium et de l'uranium a toutefois été observé. Pour ces deux éléments en effet, une élévation de pH (dans la gamme de 6 à 7,5) induit une plus faible élimination de ces éléments. Pour l'aluminium, ces résultats sont en accord avec ceux de Qureshi et Malmberg (1985) et Solomentseva *et al.* (1991) qui observent des "fuites" importantes en aluminium dès que le pH s'éloigne de 6,5. En effet, l'aluminium est un amphotère qui présente une solubilité minimale à un pH de 6,6. Pour des pH différents, la solubilité de ce dernier augmente rapidement et les teneurs en aluminium de l'eau traitée augmentent également. La solubilité de l'uranium est minimale dans une gamme de pH de 4 à 6. Pour un pH supérieur à 6, les formes carbonatées deviennent prédominantes et expliquent probablement les teneurs en eau traitée plus élevées.

Les travaux de spéciation en filière de potabilisation sur l'aluminium et le manganèse ont montré que ces éléments sont présents dans l'eau brute sous des formes très diverses. Des prélèvements réalisés en différents points de la filière de traitement ont mis en évidence le rôle de chaque étape sur l'élimination et la transformation des différentes formes métalliques.

L'étape de préoxydation ne modifie pas les teneurs ni les formes chimiques présentes dans l'eau brute. En effet, dans le cas du manganèse, sa vitesse d'oxydation est assez lente et plusieurs heures sont nécessaires pour obtenir une oxydation totale (Dore, 1989). De plus, l'ammoniaque et les matières organiques présents dans l'eau brute consomment du chlore et interfèrent sur la cinétique d'oxydation des éléments minéraux. Enfin, si ceux-ci sont présents sous la forme de complexes forts (c'est le cas du manganèse), ils sont plus difficilement oxydés (Cromley et O'Connor, 1976). Dans le cas de la préozonation, L'Hopitault *et al.* (1981) n'ont pas non plus observé, de modification importante dans la répartition des formes chimiques.

La coagulation-floculation-sédimentation élimine la majeure partie de la charge organique initiale et une quantité importante de fer, manganèse, terres rares et uranium étroitement liés à cette matière organique. Les teneurs en aluminium particulaire y sont très importantes en raison du microfloc d'aluminium non sédimenté. Les différentes formes chimiques (solubles, complexés et colloïdales) y sont présentes mais la fraction particulaire est très bien éliminée. La présence de matières organiques favorise l'élimination des micropolluants minéraux par la formation de complexes forts facilement floculés (Truitt et Weber, 1979).

La filtration sur sable élimine le microfloc qui n'a pas sédimenté et améliore ainsi l'abattement des métaux lourds qui varie entre 60 et 98% pour les éléments étudiés. Ces métaux sont alors présents sous la forme dissoute ou faiblement complexée. Des colloïdes d'aluminium sont encore observés après cette étape de traitement.

L'ozonation intermédiaire ne modifie pas les teneurs élémentaires mais bouleverse la répartition des formes chimiques par oxydation des éléments et de la matière organique et décomplexation des éléments. A cette étape, les formes colloïdales et complexées ont disparu. Il ne subsiste alors que des formes chimiques de masse moléculaire inférieure à 1000 et retenues sur résines chélatantes. Ce phénomène a déjà été observé par L'Hopitault *et al.* (1981) qui notent une augmentation importante des formes libres après ozonation et une diminution des formes complexées.

La filtration sur charbon actif permet "d'affiner" l'élimination des éléments minéraux en particulier pour l'aluminium, le manganèse et l'uranium. Il ne subsiste pas d'éléments sous la forme particulaire. Ceux-ci sont généralement présents à l'état soluble d'ions hydratés ou sous forme de complexes labiles.

Tous ces éléments ont un potentiel ionique compris entre 3 et 7 et peuvent précipiter, par exemple, sous forme d'hydroxydes ou de carbonates. L'élimination de ces éléments est favorisée par les étapes de chloration ou d'ozonation qui oxydent les éléments et les rendent

moins solubles. Une fraction de ces éléments, étroitement liée à la matière organique, peut être éliminée en même temps que cette dernière. Une vitesse de filtration sur sable ou charbon plus lente permet également d'obtenir un meilleur abattement des éléments en particulier de l'aluminium et de l'uranium.

Eléments présentant des efficacités d'élimination variables

Le cuivre, le zinc, et le plomb ont montré des efficacités d'élimination très variables d'une campagne d'analyse à l'autre ou des teneurs en sortie de filière supérieures à celles mesurées en entrée.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer ces fluctuations :

- une contamination métallique par les différents réactifs ajoutés (chaux, sulfate d'aluminium, chlore...) a été soupçonnée mais des analyses de ces réactifs ont été réalisées et n'ont pas mis en évidence, pour les éléments considérés, des teneurs susceptibles d'expliquer les teneurs rencontrées dans l'eau traitée.

- ces variations pourraient également être liées à des teneurs très variables en eau brute et à un temps de latence entre les prélèvements de l'eau brute et de l'eau traitée non adapté. Toutefois les teneurs enregistrés en eau traitée pour le cuivre et le zinc, lors de la campagne de spéciation, sont supérieures aux teneurs maximales rencontrées en eau brute durant la durée de l'étude.

- il est possible que les filtres ou les installations relarguent de façon transitoire et aléatoire de faibles quantités de ces éléments.

- enfin, des contamination en cours d'analyse peuvent également être à l'origine de ces fluctuations

Ginocchio (1982) obtient pour le cuivre, le zinc et le plomb une bonne élimination par C/F/S (supérieure à 50%) mais avec une eau brute beaucoup plus polluée. Houel (1984) signale également sur une filière pilote dopée une bonne élimination du plomb, supérieure à 90 % pour une teneur initiale de 100 µg/l. Richard *et al.* (1979) signalent en revanche, lors d'une étude réalisée en grandeur réelle sur une filière de traitement, une mauvaise élimination du cuivre et du plomb qu'ils attribuent aux très faibles concentrations rencontrées dans l'eau brute. L'Hopitault *et al.* (1981) notent également sur une filière de potabilisation une mauvaise élimination du plomb

Les travaux de spéciation réalisés en filière de potabilisation apportent des renseignements importants sur le rôle des différentes étapes de traitement sur l'élimination des formes métalliques et permettent de prévoir leur abattement en fonction de leur forme initiale en eau brute.

La séparation sur résine chélatante en batch et en dynamique n'a pas toutefois permis, dans notre étude, de distinguer des formes labiles des formes modérément labiles comme le montrent Figura et McDuffie (1977). L'absence effective de formes modérément labiles ou une agitation trop lente pour l'expérimentation en batch peuvent être à l'origine de cette observation.

La technique de dialyse *in situ* est assez lourde à mettre en oeuvre mais permet d'éviter les phénomènes de sédimentation dans le flacon (figure II-5) et la formation d'un gradient de concentration autour du sac.

Plusieurs tendances en fonction de la forme chimique de l'élément en eau brute ont été observées :

- si l'élément se présente sous la forme dissoute en eau brute, celui-ci est généralement peu affecté par la filière de traitement. Les formes anioniques solubles ($M(OH)_3^-$, $M(OH)_4^{--}$...) ne seront pas affectées par la filière de traitement, alors que certaines formes cationiques peuvent être adsorbées sur le le floc d'aluminium ou oxydées en formes plus insolubles.

- si les formes colloïdales et particulaires sont prédominantes, l'élément sera bien éliminé en particulier par C/F/S et par filtration sur sable et charbon. Une vitesse de filtration plus lente peut dans ce cas augmenter l'efficacité d'élimination.

- si l'élément est présent essentiellement sous forme de complexes, plusieurs cas sont possibles. Si les formes ne sont pas labiles (c'est le cas du bore), l'élimination peut se produire par coprécipitation mais peut également être nulle. Si au contraire, les complexes sont labiles (exemple du manganèse) l'élimination peut être bonne grâce notamment à l'étape d'oxydation (en particulier l'ozonation) qui favorise leur décomplexation et leur oxydation.

Le mode d'action de l'oxydant est illustré par l'exemple du cérium qui est mieux éliminé que les autres terres rares. Celui-ci est oxydé au niveau de l'ozonation intermédiaire sous la forme Ce^{4+} et précipite facilement. Il est important de noter que le cérium n'est pas ou peu oxydé lorsque l'ozonation est placée en tête de filière. La matière organique présente dans l'eau brute consomme de l'ozone et ralentit l'oxydation de cet élément. De plus une partie de cet élément est probablement présente sous forme particulaire et ne peut pas être facilement oxydée. Enfin, il est logique de ne pas observer d'oxydation du cérium au niveau de la préchloration, puisque le potentiel d'électrode du couple Ce^{4+}/Ce^{3+} (1,74 V) est intermédiaire entre celui du chlore (1,36 V) et celui de l'ozone (2,07 V).

Les efficacités d'élimination obtenues, généralement inférieures à celles rencontrées dans le cas de filières pilotes dopées (Hannah *et al.*, 1977 ; Ginocchio , 1982) confirment les biais générés par le dopage des eaux:

- surévaluation de l'efficacité des filières,
- formes métalliques introduites sous la forme dissoute seulement.

II-6 CONCLUSION

Cette étude a montré les apports de la technique ICP-MS pour étudier le devenir des micropolluants minéraux en filière de potabilisation

Dix neuf micropolluants minéraux ont pu être suivis au cours de cette étude à des teneurs variant de quelques dizaines de nanogrammes par litre à plusieurs centaines de microgrammes par litre. Des travaux de spéciation et des prélèvements en différents points de la filière de traitement ont mis en évidence l'importance de la forme de l'élément sur son élimination et de mieux comprendre le rôle des différentes étapes de traitement.

La répartition des éléments en fonction de leur potentiel ionique et la théorie de Goldschmidt (Pedro et Delmas, 1970) constituent une excellente approche pour prédire l'élimination des éléments minéraux puisque sur les 19 éléments étudiés, 16 ont un comportement en accord avec cette théorie :

- les éléments de potentiel ionique inférieur à 3 sont présents essentiellement sous forme ioniques et ne sont pas éliminés en filière de potabilisation (Li, Sr, Cs, Ba).

- les éléments ayant un potentiel ionique compris entre 3 et 7 (terres rares, U, Fe, Al, Mn ...) peuvent former des hydroxydes insolubles et précipiter. Pour ces éléments, l'étape de coagulation-floculation-sédimentation suivie de la filtration sur sable permet d'éliminer la majeure partie de la micropollution minérale initiale. Un abaissement de la vitesse de filtration, et un ajustement du pH (autour de 6,6) améliorent l'efficacité du traitement, en particulier pour l'aluminium et l'uranium.

- enfin, les éléments de potentiel ionique supérieur à 7 sont présents dans l'eau sous forme d'oxyanions et sont généralement très solubles (B, Mo).

Seuls le cuivre le zinc et le plomb ont un comportement différent et ne semblent pas éliminés en filière de potabilisation probablement en raison d'un relargage par les installations ou d'une contamination en cours d'analyse.

Il serait intéressant de répéter ces expériences de spéciation en période de crue hivernale avec une qualité de la ressource complètement différente, et une répartition chimique des éléments qui serait aussi probablement différente.

Si la technique de l'ICP-MS est particulièrement sensible, il n'a pas été toutefois possible de séparer les différentes formes chimiques lorsque les teneurs en élément total étaient inférieures au microgramme par litre. Une mauvaise précision de dosage pour des teneurs très faibles et une mauvaise maîtrise des sources de contamination en sont principalement responsables. Des travaux de spéciation plus fins faisant appel par exemple à des techniques de couplage HPLC/ICP-MS pourraient être mises en place pour suivre spécifiquement le devenir de certains composés.

L'analyse des boues et des charbons actifs a mis en évidence la présence dans l'eau d'autres éléments mais à des teneurs inférieures à la limite de détection de l'ICP-MS. C'est pourquoi, il serait intéressant d'appliquer cette technique à d'autres sites plus pollués renfermant d'autres micropolluants minéraux.

**APPLICATION DE L'ICP-MS A L'ANALYSE D'INCLUSIONS
FLUIDES DANS LES FORMATIONS SALIFERES****III-1 INTRODUCTION**

Au cours de cette étude, la technique de l'ICP-MS a été appliquée à la détermination de la composition chimique des inclusions fluides primaires et secondaires dans la halite. L'apport de l'ICP-MS pour la détermination de la composition ionique des inclusions fluides est principalement lié à la sensibilité de la technique et à la possibilité de balayer un grand nombre d'éléments

Contrairement à des eaux de distribution publique précédemment étudiées, l'application de l'ICP-MS à la caractérisation chimique des inclusions fluides présente deux difficultés majeures :

- un effet de matrice non spécifique important qui se manifeste pour des minéralisations supérieures à 1g/l . La minéralisation des inclusions fluides étudiées avoisine 350 g/l.
- un volume recueilli beaucoup trop faible (quelques μ l) pour réaliser une analyse directe de l'échantillon.

Pour surmonter ces deux inconvénients, une technique d'acquisition en mode de temps résolu (TRA) et l'analyse par couplage FIA (Flow injection Analysis)/ICP-MS ont été mises au point.

Après une mise au point des techniques de prélèvement du contenu des inclusions, de nombreuses vérifications ont été réalisées pour valider les protocoles de prélèvement et d'analyse.

Ces techniques de prélèvement et d'analyse ont ensuite été appliquées au gisement salifère de la Bresse afin de contribuer à l'étude de la diagenèse du gisement salifère (Rosin et Pagel, 1992, Rosin et Pagel, 1993).

III-2 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

III-2-1 Les inclusions fluides dans la halite

Cette étude s'insère dans le cadre d'un programme de recherche organisé par l'ANDRA (Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs) ayant pour objectif la caractérisation des sites éventuels de stockage de déchets hautement radioactifs.

La production d'énergie nucléaire génère des déchets radioactifs de durée de vie plus ou moins longue regroupés en 3 catégories :

- déchets A : de faible et moyenne activité et de vie courte,
- déchets B : à haute activité et de longue période (déchets alpha),
- déchets C : à haute activité et de durée très longue (déchets vitrifiés).

Ces derniers (renfermant des produits de fission et des transuraniens) doivent être isolés de la biosphère pendant une très longue période : 1 million d'années selon Mc Clain et al. (1985). Si de nombreuses solutions sont envisageables pour isoler ces déchets hautement radioactifs (océan, espace, calotte glaciaire...), l'enfouissement en couche géologique profonde constitue l'option la plus sérieuse (Berest, 1985). La réalisation d'une telle opération nécessite de s'affranchir de deux difficultés majeures :

- la très longue période des éléments radioactifs nécessite un isolement pendant plusieurs centaines de milliers d'années (déchets C).
- les déchets enfouis génèrent une chaleur importante qui ne sera que très lentement dissipée par le massif rocheux.

Quatre substrats géologiques sont principalement étudiés : le granite, le schiste, l'argile et le sel gemme. La série salifère d'Étrez (Ain) a servi d'exemple dans le cadre du programme d'étude de stockage souterrain définitif de déchets radioactifs.

Les dépôts salifères apparaissent particulièrement intéressants. En effet, la pérennité d'un massif de sel gemme (extrêmement soluble) suppose l'absence de circulation importante d'eau dans ce massif (l'eau étant le principal vecteur de contamination). De plus, le sel présente

une très faible porosité et une très grande conductivité thermique. Paradoxalement la solubilité de la halite rend ce substrat vulnérable face à une future dissolution.

C'est pourquoi, il est très important de connaître les conditions de formation de ce bassin, ainsi que sa diagenèse afin d'évaluer les risques de dissolution et sa stabilité au cours du temps.

Le sel renferme des fluides présents sous forme d'inclusions qui constituent une source d'information très puissante pour retracer les conditions de formation du dépôt salifère et sa diagenèse. Les gisements salifères sont composés initialement de halite laiteuse qui est remplacée au cours du temps par la halite limpide.

La halite laiteuse est composée de petits cristaux (millimétrique) d'origine primaire qui précipitent à l'interface eau sédiment au contact de l'air (trémies) ou sur le fond à l'abri de l'air (chevrons). Celle-ci est très riche en fluide (2 à 3%) sous forme d'inclusions (primaires) très petites, monophasées généralement inférieures à 100 μm (jusqu'à 10^{10} inclusions/ cm^3). Ce sont les inclusions les plus intéressantes car elles reflètent les conditions originelles de dépôt du minéral.

La halite limpide est constituée de cristaux de grande taille (centimétrique) d'origine primaire ou secondaire. Beaucoup plus pauvre en fluides (0,1%) ceux-ci sont généralement contenus dans des inclusions de grande taille, biphasées (liquide + gaz) réparties de façon aléatoire dans la halite limpide.

III-2-2 Observation et analyse des inclusions fluides

Les premières études d'inclusions fluides ont été réalisées au début du siècle dernier grâce au développement du microscope optique par Sorby (1858), qui fit l'hypothèse que les inclusions fluides des minéraux étaient représentatives des conditions de formation des cristaux.

Au cours des dernières années, de nombreuses méthodes d'investigation ont été mises au point pour caractériser les inclusions fluides. On distingue les techniques non destructives et les techniques destructives :

Parmi les techniques non destructives, la microthermométrie à basse température permet de déterminer la salinité totale de l'inclusion et de mettre en évidence la présence d'ions divalents (Roedder, 1963 ; Dubessy *et al.*, 1982), alors que la spectroscopie Raman par activation laser permet d'analyser les sulfates.

Les techniques d'analyses destructives, plus adaptées pour la détermination de leur composition chimique, se décomposent en deux étapes importantes : le prélèvement et l'analyse proprement dite. 3 techniques de prélèvement sont couramment employées :

- décrépitation thermique : sous l'effet d'une température élevée, les inclusions fluides décrépitent et libèrent leur contenu, qui pourra alors être récupéré pour l'analyse. Cette technique peut éventuellement être couplée directement à une analyse par ICP-AES (Thompson et al., 1980).

- broyage mécanique : Particulièrement adaptée pour l'analyse des inclusions de petite taille, cette technique est suivie généralement d'une extraction par l'eau ou l'alcool des fluides libérés. Les résultats ainsi obtenus correspondent à une analyse globale d'un ensemble d'inclusions. Les principales limites de cette technique sont liées aux variations du rendement d'extraction, aux contaminations par le minéral et à l'adsorption sur ce dernier (Bottrell et al., 1988 ; Christie et al., 1989). Cette technique a été appliquée par Roedder et al., (1987) afin de caractériser les inclusions fluides dans les chevrons du gisement salifère de Palo Duro Texas. Après avoir broyé les chevrons, préalablement purifiés, le broyat est élué 2 fois avec HCl 12N, sur un filtre de 0,45 μm avant analyse. Moretto (1988) utilise de l'alcool éthylique anhydre, et montre qu'il est préférable de broyer dans l'alcool plutôt que d'éluer le sel broyé à sec afin d'éviter l'adsorption ou la précipitation de la saumure libérée.

- extraction individuelle des inclusions par micropipetage : Cette technique développée par Holser et al. (1963) puis par Petrichenko et al. (1973), semble la plus adaptée pour l'analyse des inclusions fluides puisqu'elle est la seule technique à permettre une caractérisation individuelle de l'inclusion. Toutefois, elle est applicable seulement aux inclusions de grande taille (>200 μm). Lazar et Holland (1988) élaborent un système de prélèvement d'inclusions fluides sous loupe binoculaire par un microforêt électrique. L'inclusion est ensuite prélevée avec un microcapillaire avant d'être diluée puis analysée. Das et al. (1990), puis Horita et al. (1991) reprennent le protocole développé par Lazar et Holland et l'applique respectivement au groupe salifère du bassin du Michigan et à la formation Ochoan Salado du bassin Delaware. Herrmann et al. (1991) améliore le système de Lazar et Holland en ajoutant une caméra vidéo qui permet de suivre l'évolution des différentes phases de l'inclusion pendant le prélèvement.

Après ouverture des inclusions et récupération du fluide, de nombreuses techniques analytiques, résumées dans le tableau III-1 peuvent être utilisées.

Holser et al. (1963) réalisent des analyses d'inclusions fluides du Kansas par microchimie. Les éléments ainsi déterminés sont Mg, Ca, SO₄, Br. Kramer et al. (1965) utilisent la

perte par évaporation pour déterminer la quantité d'eau, puis l'échantillon est entièrement redissous et analysé. Petrichenko *et al.*, (1973) ajoutent des réactifs dans le microcapillaire puis scellent les deux extrémités du tube avant de le centrifuger. Ils comparent ensuite la hauteur de précipitat à des standards. Par cette méthode K, Ca, Mg, Na peuvent être analysés avec une précision moyenne.

Plus récemment le développement de nouvelles techniques analytiques a été mis au profit de l'analyse d'inclusions fluides. Ainsi Lazar et Holland (1988), Das *et al.* (1988), et Horita *et al.* (1991) réalisent les analyses d'inclusions fluides par chromatographie ionique et obtiennent une bonne précision et une balance ionique équilibrée avec une limite de détection de l'ordre de 50 µg/l. 9 éléments sont ainsi analysés : Li, Na, Mg, Cl, K, Ca, Br, Sr, SO₄. Roedder *et al.* (1987) déterminent la composition ionique d'inclusions fluides par ICP-AES pour Na, Mg, K, Sr, Ca. Le potassium est également dosé par photométrie de flamme, alors que les anions (F⁻, Cl⁻, Br⁻, SO₄⁻) sont déterminés par chromatographie ionique. Ils obtiennent ainsi sur des grosses inclusions prélevées individuellement une bonne balance ionique et une bonne précision.

Le très récent développement des techniques d'ablation laser couplées à l'analyse par ICP a été mise au service de l'analyse d'inclusions fluides par Ramsey *et al.* (1992). Ils évitent ainsi les sources d'erreurs et de contaminations liées à l'extraction, et accèdent à l'analyse individuelle d'inclusions de petites tailles (<100µm). Ils obtiennent toutefois une précision sur les rapports médiocres (coefficients de variation de 20 à 45%) qui peut être améliorée en analysant un grand nombre d'échantillons (sous réserve que ceux-ci présentent une variabilité très faible). Chenery *et al.* (1992) utilise une ablation laser haute résolution couplée à un ICP-MS. Ce couplage constitue un outil très performant puisqu'il associe la haute résolution du laser (permettant d'accéder à l'analyse individuelle d'inclusions de taille inférieure à 30 µm) à la sensibilité de l'ICP-MS. Il est à noter toutefois que ces techniques sont très coûteuses et ne permettent qu'une analyse de rapports (la standardisation par ablation laser n'étant pas aisée).

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés dans un premier temps, aux interférences spectrales et non spectrales, générées par les matrices fortement minéralisées que représentent les saumures.

Les très faibles volumes extraits des inclusions fluides nous ont conduit à étudier deux protocoles d'analyses de microvolumes : l'analyse en flux segmenté (avec l'option FIA) et l'acquisition en mode TRA (Time Resolved Acquisition).

Deux techniques d'extraction d'inclusions par broyage/élution d'inclusions primaires et extraction individuelle d'inclusions secondaires ont ensuite été mises au point avant d'être appliquées au gisement salifère de la Bresse. Les résultats ont ensuite été comparés avec ceux

de la littérature et interprétés dans le contexte géologique de Foissiat afin de contribuer à la reconstitution des conditions de formation et de diagenèse du bassin.

| Technique analytique | Eléments dosés | Volume nécessaire | Sensibilité | Coût | Références |
|--|--|-------------------|-------------------------|------|---|
| Absorption Atomique | Na, Mg, Al, K Ca, Mn, Fe, Cu Zn, Ag, Ba, Pb | 1 ml | 1 à 10 µg/l | ++ | Bottrell <i>et al.</i> (1988) Roedder <i>et al.</i> (1987) |
| ICP-AES | Na, Mg, Al, K Ca, Mn, Fe, Cu Zn, Ag, Ba, Pb | 5 ml | 10 à 50 µg/l | +++ | Bottrell <i>et al.</i> (1988), Roedder <i>et al.</i> (1987) |
| Photométrie de flamme | Li, Na, K, Rb | 5 ml | 50 µg/l | + | Bottrell <i>et al.</i> (1988) |
| Activation Neutronique | Cu, Zn, As, Br Na, Cl, K, Mn, Cs | 1 ml | < 1µg/l | +++ | Touray (1976) |
| Polarographie | Cu, Pb, Zn | 20 / 30 ml | < 1µg/l | ++ | |
| Electrodes spécifiques | Cl, F, Br, I | 10 ml | 10 µg/l | + | Bottrell <i>et al.</i> (1988) |
| Colorimétrie | B, F, Cl, SO ₄ | 100 ml | 50 µg/l | + | |
| Micro-colorimétrie | B, F, Cl, SO ₄ | 5 ml | 50 µg/l | + | |
| Précipitation | Mg, K, Ca | | | + | |
| Chromatographie ionique | Li, F, Na, Mg, Cl, K, Ca SO ₄ Br, I | | 5 à 100 µg/l | ++ | Roedder <i>et al.</i> (1987) Lazar <i>et al.</i> (1988) Herrmann <i>et al.</i> (1991) |
| ICP-MS | | 5 ml | 0,1 µg/l | +++ | |
| Ablation Laser / ICP-AES | | inclusion > 50µm | 1 mg/l dans l'inclusion | +++ | Ramsey <i>et al.</i> (1992) |
| Ablation Laser Haute Résolution - ICP-MS | | inclusion > 20µm | 1 mg/l dans l'inclusion | +++ | Chenery <i>et al.</i> (1992) |
| | + | Coût modéré | | | |
| | ++ | Coût peu élevé | | | |
| | +++ | Coût élevé | | | |

Tableau III-1 : Techniques analytiques d'inclusions fluides

III-3 ASPECTS ANALYTIQUES

L'analyse d'inclusions fluides dans la halite par ICP-MS génère 3 difficultés majeures relatives à la nature de l'échantillon prélevé :

- des interférences spectrales spécifiques à cette matrice très minéralisée, qui doivent être préalablement étudiées, avant de sélectionner les isotopes utilisés pour réaliser l'acquisition.

- des interférences non spectrales très importantes puisque la saumure prélevée est proche de la saturation.

- un très faible volume recueilli lors de l'extraction individuelle des inclusions (généralement inférieur à 50 µl) qui interdit l'analyse directe de l'échantillon puisque le volume nécessaire est au minimum de 1 ml.

Différentes solutions seront envisagées pour surmonter ces difficultés analytiques.

III-3-1 Interférences spectrales et choix des isotopes

Les interférences spectrales observées lors de l'analyse de saumures sont principalement sous forme d'oxydes et de polymères atomiques (cf Chap. I). Le tableau III-2 résume les principales interférences rencontrées ainsi que les analytes interférés.

| type d'interférence | Interfèrent | Masse moléculaire | Eléments interférés |
|---------------------|-------------|-------------------|---------------------|
| Oxydes | NaO | 39 | K |
| | MgO | 40/41/42 | Ca |
| | ClO | 51/53 | V |
| | CaO | 56/58/60 | Fe / Ni |
| Hydroxydes | MgOH | 41/42/43 | Ca |
| | ClOH | 40/42 | Ca |
| | CaOH | 57/59/61 | Fe / Co |
| | ArNa | 59/63 | Co / Cu |
| Polymères Atomiques | ArMg | 64/65/66 | Cu / Zn |
| | ArCl | 75/77 | As / Se |
| | ArCa | 80/82/83/84 | Se |

Tableau III-2 : Principales interférences spectrales spécifiques à l'analyse de saumures.

Ces interférences interdisent le dosage direct du potassium (élément mono-isotopique) et du fer (pour qui tous les isotopes sont interférés), et limitent l'analyse du calcium à l'isotope

44. La liste des isotopes sélectionnés, leur pourcentage d'abondance naturelle et les raisons du choix sont présentés dans le tableau III-3.

Le brome, l'iode et le chlore sont des éléments particulièrement difficiles à doser en ICP-MS en raison de leur énergie d'ionisation élevée, et de leur effet de mémoire important. Ces trois éléments ont été dosés en mode Single Ion Monitoring afin de mieux contrôler les variations du signal au cours du temps. Ce mode d'acquisition permet une intégration du signal en fonction du temps pour une masse atomique donnée.

| Elément | Isotope sélectionné | Abondance relative (%) | Justification du choix |
|---------|---------------------|------------------------|----------------------------|
| Li | 7 | 92,5 | isotope le plus abondant |
| B | 11 | 81 | isotope le plus abondant |
| Na | 23 | 100 | monoisotopique |
| Mg | 24 | 78,6 | isotope le plus abondant |
| Al | 27 | 100 | monoisotopique |
| Cl | 35 | 75,4 | isotope le plus abondant |
| Ca | 44 | 2,1 | autres isotopes interférés |
| Br | 79 | 50,6 | isotope le plus abondant |
| Rb | 85 | 72,1 | isotope le plus abondant |
| Sr | 88 | 82,6 | isotope le plus abondant |
| I | 127 | 100 | monoisotopique |
| Cs | 133 | 100 | monoisotopique |
| Ba | 138 | 71,7 | isotope le plus abondant |
| La | 139 | 99,9 | isotope le plus abondant |
| Ce | 140 | 88,5 | isotope le plus abondant |
| Pr | 141 | 100 | monoisotopique |
| U | 238 | 99,3 | isotope le plus abondant |

Tableau III-3 : Liste des isotopes sélectionnés et abondance relative

III-3-2 Interférences non spectrales

Les études préliminaires (Chapitre 1) ont montré l'importance des interférences non spectrales dans des solutions fortement minéralisées ainsi que les variations de leur manifestation selon les caractéristiques de l'analyte et des éléments constituant la matrice. C'est pourquoi les manifestations de ces interférences ont été étudiées sur plusieurs analytes à partir de matrices synthétiques représentatives des saumures à étudier.

Procédure expérimentale

Quatre saumures synthétiques ont été réalisées afin de simuler la matrice des inclusions fluides à étudier. La composition relative de ces saumures, réalisées à partir des chlorures de sodium, magnésium, calcium et potassium est représentée dans le tableau III-4. Les prises d'essais ont été réalisées de façon à obtenir une minéralisation totale de l'échantillon de 2 g/l. Des dilutions successives ont été effectuées afin d'obtenir des solutions à 200, 500, 1000 et 1500 mg/l.

| | Solution 1 | Solution 2 | Solution 3 | Solution 4 |
|------|------------|------------|------------|------------|
| % Cl | 63 | 66 | 63 | 65 |
| % Na | 26 | 20 | 24 | 19 |
| % Ca | 6 | 9 | 6 | 9 |
| % Mg | 3 | 3 | 3 | 3 |
| % K | 2 | 2 | 4 | 4 |

Tableau III-4 : Composition relative de 4 saumures synthétiques

A chaque solution a été ajouté un mélange de terres rares, de bore, de zinc, de molybdène et de baryum afin d'obtenir une concentration finale pour ces différents éléments de 100 µg/l, pour étudier l'importance de l'effet dépresseur dans ces différentes matrices.

Un témoin a été réalisé avec de l'eau ultra-pure. Les différents éléments ont ensuite été dosés dans chacune de ces matrices.

Résultats et discussion

Quelque soit la matrice étudiée, le signal de chaque élément est atténué de la même façon. En effet, pour une même matrice, aucune différence significative n'a pu être mise en évidence, (par le test de Student au risque de 1%) entre les concentrations observées pour les différents éléments. L'effet dépresseur non sélectif observé est donc lié à une cristallisation dans le nébuliseur, ou à un encrassement des lentilles, mais pas à une baisse d'ionisation du plasma (si c'était le cas, le bore serait particulièrement déprimé) ni à un effet de charge électrostatique (le bore serait d'avantage dévié de sa trajectoire que des éléments lourds comme les terres rares).

La variation de la composition de la matrice, par contre fait apparaître des différences significatives quant aux manifestations de l'effet dépresseur. Celles-ci ont été estimées par le test de Student (au risque de 1 %) en série appariée sur la totalité des éléments et pour toutes les

minéralisations étudiées. Les solutions 2 et 4 génèrent les effets de matrice les plus sévères (sans différences significatives entre elles). La présence de calcium en forte concentration explique probablement ce phénomène. La solution 3 est à l'origine d'un effet dépresseur plus sévère que la solution 1 probablement en raison du potassium plus abondant. Quelque soit la matrice étudiée aucun effet dépresseur n'est observé pour une minéralisation totale de l'échantillon inférieure à 1000 mg/l. La figure III-1 représente l'atténuation moyenne du signal pour les différentes matrices étudiées.

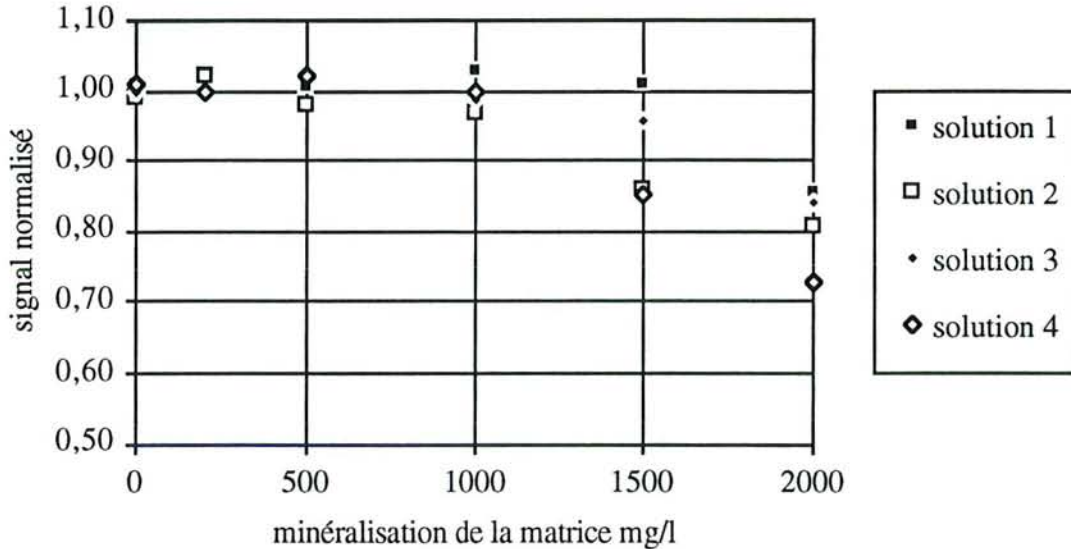


Figure III-1 : Atténuation moyenne du signal dans différentes saumures synthétiques

Conclusion

L'effet dépresseur non spécifique observé permet l'emploi d'un étalon interne unique quelque soit l'élément dosé (en effet tous les éléments sont atténués de la même façon). L'indium sera retenu pour notre expérimentation. Si l'intensité de l'atténuation du signal varie de façon importante en fonction de la composition de la matrice, aucune atténuation toutefois n'a pu être mise en évidence pour une minéralisation inférieure à 1 g/l. Lorsque la dilution de l'inclusion à étudier sera très importante (avec une minéralisation finale après dilution inférieure à 1 g/l) le recours à un étalon interne ne sera donc pas utilisé.

III-3-3 Mise au point de techniques d'analyse de microvolumes par ICP-MS en vu du dosage d'éléments traces dans les grosses inclusions fluides

Pour remédier au problème lié au faible volume recueilli et à sa très forte minéralisation, la solution la plus simple consiste à diluer l'échantillon dans des proportions importantes afin de recueillir un volume supérieur à 1 ml d'une solution peu minéralisée. Cette opération dégrade toutefois la sensibilité relative de la technique de façon importante (un facteur de dilution de 400 entraîne une sensibilité relative de 20 à 100 $\mu\text{g/l}$), et ne sera appliquée que pour les éléments majeurs. Pour le dosage d'éléments traces, deux protocoles d'analyse, évitant une dilution importante de l'échantillon, ont été étudiés: l'analyse en flux continu par l'option FIA (Flow Injection Analysis), et l'analyse en temps résolu par l'option T.R.A (Time Resolved Acquisition).

III-3-3-1 Acquisition en flux segmenté

L'analyse en flux continu, basée sur l'injection d'un échantillon liquide dans un courant continu non segmenté d'un liquide adapté, a été appliquée avec succès à de nombreuses techniques spectroscopiques. Hutton et Eaton (1988) et Eaton *et al.* (1992) ont récemment couplé cette technique à l'ICP-MS. Ils obtiennent pour des analyses de saumures, une bonne reproductibilité et une limite de détection inférieure à 1 $\mu\text{g/l}$ avec une prise d'essai de 200 à 500 μl . Eaton *et al.* (1992) utilisent également cette technique pour la détermination des lanthanides dans des inclusions de quartz.

Le principe de l'injection par FIA est décrit dans la figure III-2. Initialement la valve est en position de chargement (fig a), la solution de transport (généralement de l'eau ultra-pure) est acheminée en continu jusqu'à l'ICP-MS. La solution à analyser est pompée dans la boucle externe avant d'être drainée à l'évier. Une fois que la boucle est remplie, la valve est commutée en position d'injection (fig b), la boucle est alors insérée dans le courant porteur, et un volume fixé de l'échantillon (correspondant au volume de la boucle) est acheminé jusqu'au détecteur. L'injection d'un très faible volume de solution permet d'éviter les effets de matrice liés à l'encrassement du système mais ne permet absolument pas de s'affranchir des autres sources d'effet de matrice comme la baisse d'efficacité de l'ionisation ou la répulsion électrostatique au sein de l'interface (Jiansheng *et al.*, 1990). Eaton *et al.* (1992) notent des effets de matrice importants de l'ordre de 30% pour une matrice NaCl à 5%. Jiansheng *et al.* (1990) perdent 20% du signal dans une matrice à 10 g/l de plomb.

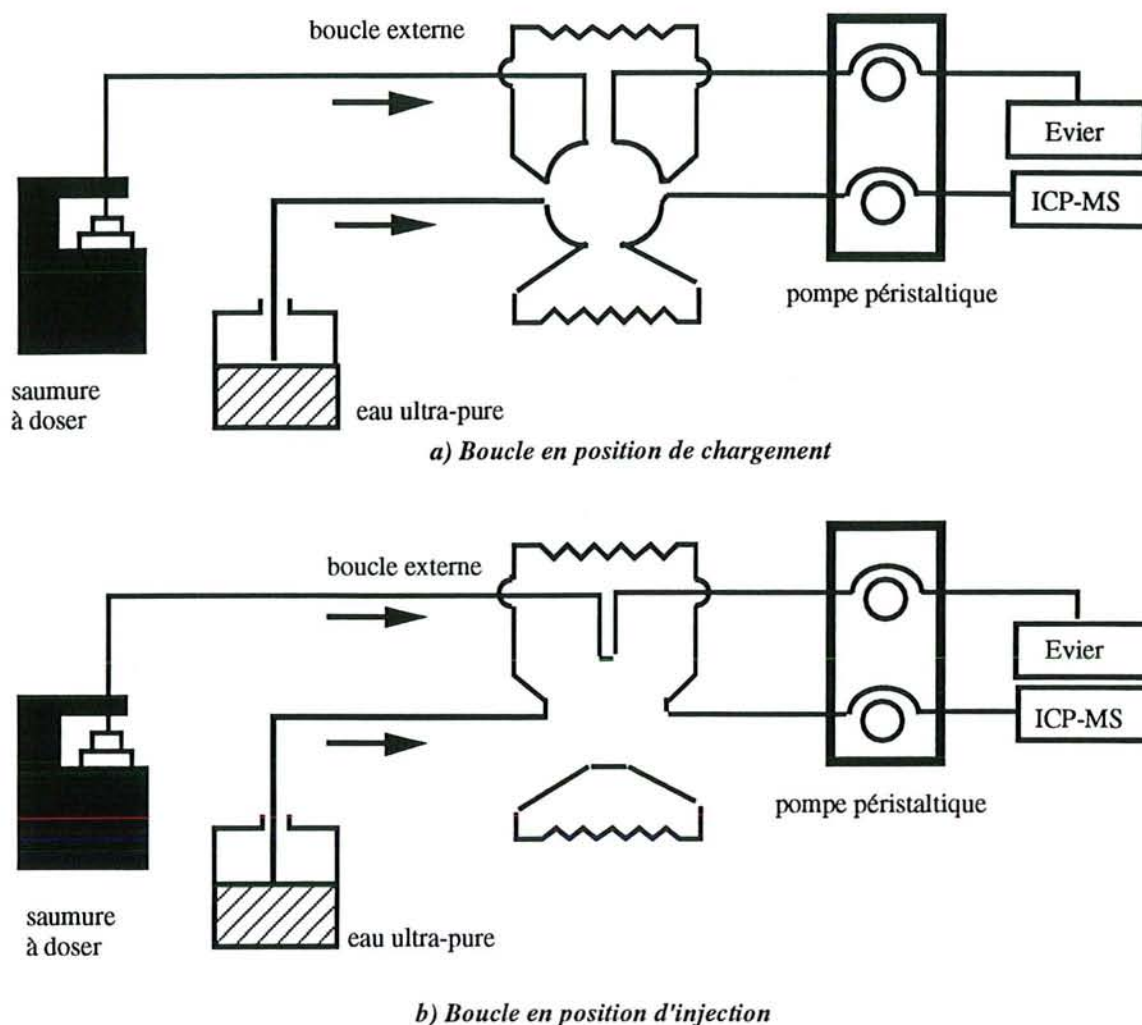


Figure III-2 : Schéma de principe de l'injection en flux continu

L'appareil utilisé pour ces expériences est un FIAtron modèle 2000 (VG inst., fourni par le CNRS de Vernaison) connecté à l'ICP-MS par une interface de type 232. L'appareil est utilisé en mode "serial" où les instructions sont données directement par le système informatique de l'ICP-MS. Plusieurs facteurs doivent être réglés :

- capacité de la boucle d'injection (typiquement 50 à 500 μl).
- diamètre du capillaire. Un capillaire de très faible diamètre permet de limiter la dispersion de l'échantillon dans le fluide porteur.
- distance entre le FIA et le nébuliseur. Plus celle-ci est courte, moins la dispersion de l'échantillon est grande.
- temps d'acheminement de l'échantillon jusqu'au détecteur. Ce temps dépend entre autre de la longueur du capillaire et de la viscosité de l'échantillon.

Le temps d'acheminement de l'échantillon, le temps d'analyse et le temps de rinçage ont été déterminés à partir d'une solution de NaCl à 100 g/l. Le tableau III-5 résume les conditions opératoires utilisés pour notre expérimentation.

| | |
|---------------------------------------|----------------|
| Capacité de la boucle (µl) | 46 |
| Temps de lavage (s) | 30 |
| Temps de chargement de la boucle (s) | 30 |
| Temps d'acheminement au détecteur (s) | 4 |
| Durée de l'injection (s) | 1 |
| Mode d'acquisition | Scanning |
| Détecteur | Pulse Counting |

Tableau III-5: Conditions opératoires du couplage FIA/ICP-MS

La sensibilité de cette technique a été estimée à partir de cette même solution de NaCl à 100 g/l à laquelle ont été ajoutées des terres rares pour obtenir une concentration de 50 µg/l. Un blanc ne renfermant pas de terres rares a été également dosé afin d'estimer le bruit de fond.

Les limites de détection obtenues basées sur 3 déviations standards du bruit de fond, sont représentées dans le tableau III-6 .

| Elément | Isotope | Intensité du bruit de fond | Intensité de l'étalon (50µg/l) | Limite de détection (µg/l) |
|---------|---------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| La | 139 | 5888 | 110142 | 8 |
| Ce | 140 | 1536 | 118600 | 2 |
| Pr | 141 | 1792 | 110409 | 2 |
| Nd | 144 | 2304 | 26884 | 13 |
| Sm | 152 | 2304 | 34054 | 10 |

Tableau III-6: Conditions opératoires du couplage FIA/ICP-MS

Ces limites de détection sont légèrement moins bonnes que celles obtenues par Eaton *et al.* (1992), ou Hutton et Eaton (1988), mais restent toutefois tout a fait acceptables. La difficulté majeure rencontrée réside dans le volume minimum nécessaire pour réaliser une analyse. En effet, 200 µl sont nécessaire pour remplir la boucle d'injection, nécessitant ainsi une dilution de l'échantillon par un facteur 4 au moins. Les limites de détection relative, alors de 10 à 50 µg/l ne permettent pas le dosage d'éléments traces dans de bonnes conditions. C'est pourquoi cette technique a été abandonnée au profit de l'analyse par TRA qui évite cette dilution préalable.

III-3-3-2 Acquisition en temps résolu (TRA)

Ce mode d'acquisition, qui permet une analyse en continu d'un ou de plusieurs éléments, est particulièrement utilisé dans des techniques de couplage avec une ablation laser (en raison d'un signal très transitoire) ou avec un HPLC (en raison de l'importance du temps de

rétenion). L'objectif est ici d'adapter ce mode d'acquisition à un signal transitoire correspondant à l'injection directe d'un volume de 50 µl de saumure. Les avantages de cette technique, tout comme pour l'injection par FIA, sont d'éviter les effets de matrice par encrassement et d'éviter une dilution importante de l'échantillon. De plus puisque l'injection est directe une dilution de l'échantillon n'est pas nécessaire. Après avoir étudié la reproductibilité de l'analyse et la linéarité de la réponse, l'atténuation du signal dans des matrices très minéralisées a été quantifiée afin de déterminer le facteur de dilution optimal permettant d'obtenir la meilleure sensibilité relative.

Conditions opératoires

Comme pour l'analyse en flux continu, les conditions d'acquisition jouent un rôle essentiel dans la qualité de l'analyse. Le mode TRA permet de segmenter le temps total de l'analyse en plusieurs *tranches* pour suivre le signal de l'analyte au cours du temps. La durée de ces tranches dépend des conditions d'analyses sélectionnées : Mode de détection, nombre de balayage, gamme de masses balayées... L'injection de 50 µl de saumure correspond à un signal transitoire d'environ 3 secondes (le débit moyen de la pompe péristaltique étant de 1 ml/mn). Il est nécessaire de réduire la durée des balayages afin de capter le signal transitoire. Ceci peut être réalisé en réduisant le nombre de répétitions de chaque balayage. Les conditions opératoires sélectionnées (Tableau III-7) permettent ainsi d'obtenir un signal visuel toutes les secondes. Le mode balayage a été sélectionné car il est nécessaire, tout comme avec le système FIA, d'avoir une acquisition des données très rapide, qui ne peut pas être obtenue avec le mode saut de pics. Le temps nécessaire pour un balayage complet (5 à 240 UMA) est estimé par Eaton *et al.* (1992). à moins de 100 ms, alors que ce temps est beaucoup plus important dans l'autre mode.

| | |
|---------------------------------|-------------------|
| Détecteur | Comptage de coups |
| Mode de détection | Balayage |
| Nombre de répétition / balayage | 10 |
| 1ère masse balayée (U.M.A.) | 138 |
| Dernière masse balayée (U.M.A.) | 175 |
| Durée de chaque acquisition (s) | 0,8 |
| Durée de chaque répétition (ms) | 80 |

Tableau III-7 : Conditions opératoires des analyses en mode TRA

Des solutions synthétiques ont été réalisées à partir de NaCl afin d'obtenir des solutions de minéralisation croissante jusqu'à 200 g/l. Une concentration connue de terres rares a été ajoutée afin de réaliser les dosages.

Reproductibilité du signal et linéarité de la réponse

La reproductibilité est estimée en réalisant 5 dosages successifs d'une solution à 50 µg/l d'un mélange de terres rares dans une matrice NaCl de minéralisation totale de 10 g/l.

Les résultats présentés dans le tableau III-8 mettent en évidence une bonne reproductibilité de l'analyse. Aucune baisse de signal relative à un encrassement du système optique n'est enregistrée au cours des acquisitions, grâce aux très faibles volumes utilisés.

L'emploi d'un étalon interne (le lutécium) permet d'améliorer sensiblement la reproductibilité du dosage.

| Elément | Isotope | nombre de répétitions | Coefficient de variation. % | Coefficient de variation % (+ étalon interne : Lu) |
|---------|---------|-----------------------|-----------------------------|--|
| La | 139 | 5 | 4,5 | 5,8 |
| Ce | 140 | 5 | 8,4 | 4,5 |
| Pr | 141 | 5 | 6,1 | 6,0 |
| Nd | 144 | 5 | 10,9 | 6,8 |

Tableau III-8 : reproductibilité des acquisitions en mode TRA

La linéarité de la réponse, estimée en observant l'intensité du signal en fonction de la concentration injectée, est identique à celle obtenue dans des conditions normales d'utilisation (linéarité jusqu'à 1mg/l).

Perte de sensibilité et facteur de dilution optimal

La sensibilité est étudiée en fonction de la minéralisation de l'échantillon, par dilutions successives d'une solution de NaCl à 200 g/l renfermant une concentration connue de terres rares. Celle-ci, calculée sur la base de 3 déviations standards du bruit de fond, dépend non seulement de l'atténuation du signal, mais également de l'évolution du bruit de fond en fonction de la minéralisation de l'échantillon. Ce dernier est mesuré dans une matrice de minéralisation croissante et dépourvue de terres rares (tableau III-9).

| Elément | Isotope | 0 g/l | 1 g/l | 2 g/l | 10 g/l | 50 g/l | 100 g/l | 200 g/l |
|---------|---------|-------|-------|-------|--------|--------|---------|---------|
| La | 139 | 4 | 3 | 3 | 3 | 5 | 6 | 6 |
| Ce | 140 | 5 | 5 | 5 | 3 | 6 | 6 | 4 |
| Pr | 141 | 3 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 | 3 |
| Nd | 144 | 3 | 3 | 3 | 3 | 5 | 4 | 3 |

Tableau III-9: Evolution du bruit de fond (Hz) en fonction de la minéralisation de la matrice.

Le bruit de fond observé très bas ne varie pas en fonction de la minéralisation de l'échantillon.

L'atténuation du signal de terres rares dans des matrices de minéralisation croissante a été étudiée. La figure III-3 reporte l'évolution du signal normalisé de 4 terres rares (par rapport à un témoin dans de l'eau ultra-pure) dans une matrice NaCl jusqu'à 200 g/l. L'effet dépresseur observé est très homogène d'une terre rare à l'autre. Aucune différence significative n'a pu être mise en évidence par le test de student (au risque de 1 %). Ces observations justifient l'emploi d'un étalon interne de caractéristique très proche (le lutécium sera retenu). L'atténuation du signal observée dès une minéralisation de 1 g/l atteint 90% pour une matrice de 200 g/l.

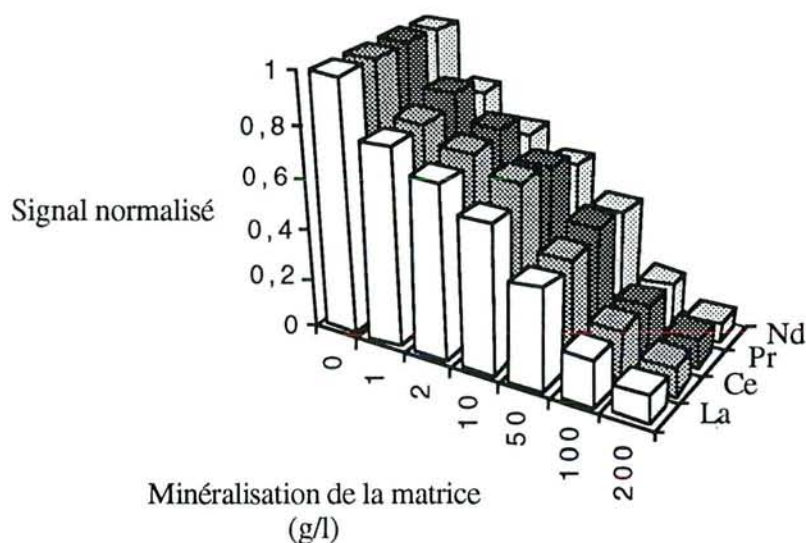


Figure III-3 : Evolution du signal normalisé de 4 terres rares dans une matrice NaCl.

Les limites de détection calculées sur la base de 3 déviations standards du blanc, sont très basses même dans les matrices les plus minéralisées. Elles sont généralement inférieures au $\mu\text{g/l}$ dans l'eau ultra-pure, et atteignent $10 \mu\text{g/l}$ dans une solution à 200 g/l (tableau III-10).

| Isotope | Elément | 0 g/l | 1 g/l | 2 g/l | 10 g/l | 50 g/l | 100 g/l | 200g/l |
|---------|---------|-------|-------|-------|--------|--------|---------|--------|
| 139 | La | 0,4 | 0,5 | 0,6 | 0,7 | 1,0 | 2,1 | 3,3 |
| 140 | Ce | 0,4 | 0,5 | 0,7 | 0,6 | 1,0 | 2,2 | 3,7 |
| 141 | Pr | 0,4 | 0,4 | 0,6 | 0,6 | 0,8 | 1,9 | 3,2 |
| 144 | Nd | 1,1 | 1,5 | 2,0 | 2,0 | 2,6 | 6,3 | 15,0 |

Tableau III-10 : Seuils de détection en mode TRA dans une matrice NaCl de minéralisation croissante.

Les limites de détection dans l'eau ultra-pure sont toutefois inférieures à celles obtenues en mode normal d'acquisition en raison du caractère transitoire du signal. Dans les matrices les plus minéralisées, les sensibilités obtenues sont meilleures que par le couplage FIA/ICP-MS. La variation de sensibilité d'une terre rare à l'autre est essentiellement liée aux variations d'abondances naturelles.

A partir d'un très faible volume de saumure prélevée la quantité minimale détectable résultera donc d'un compromis entre deux phénomènes antagonistes :

- l'effet de dilution: lorsque le facteur de dilution augmente, la quantité minimale détectable augmente de la même façon.
- atténuation du signal: lorsque le facteur de dilution diminue, l'effet dépresseur devient de plus en plus sévère, et par conséquent dégrade la sensibilité, et augmente la quantité minimale détectable dans l'inclusion.

La dilution optimale de l'échantillon correspond donc au meilleur compromis entre ces deux effets. La sensibilité relative pour les différents éléments (limite de détection dans les inclusions) est représentée dans le tableau III-11. Celle-ci est calculée en multipliant les sensibilités obtenues dans le tableau III-10 par le facteur de dilution à appliquer (à partir d'une saumure saturée en NaCl) pour obtenir les concentrations désirées.

| Elément | Isotope | facteur de dilution | | | | | |
|---------|---------|---------------------|-------|--------|--------|---------|--------|
| | | 350 | 175 | 35 | 7 | 3,5 | 1,75 |
| | | minéralisation | | | | | |
| | | 1 g/l | 2 g/l | 10 g/l | 50 g/l | 100 g/l | 200g/l |
| La | 139 | 171 | 113 | 23 | 7 | 7 | 12 |
| Ce | 140 | 185 | 116 | 23 | 7 | 8 | 13 |
| Pr | 141 | 152 | 98 | 20 | 6 | 7 | 11 |
| Nd | 144 | 510 | 355 | 70 | 18 | 22 | 53 |

Tableau III-11: Sensibilité relative dans les inclusions obtenues par le mode TRA

Les résultats mettent en évidence un facteur de dilution optimal aux environs de 7 correspondant à une minéralisation totale d'environ 50 g/l. Pour des dilutions supérieures, la sensibilité relative se dégrade rapidement par effet de dilution, alors que pour de très faibles dilutions, l'effet de matrice devient très sévère.

Cette zone optimale de dilution est schématisée en figure III-4 où sont représentés la sensibilité relative moyenne des terres rares ainsi que l'intensité des effets de matrice en fonction du facteur de dilution appliqué. Le facteur de dilution à appliquer permet d'obtenir une prise d'essai généralement au moins égale à 50 µl.

La figure III-5 résume les deux protocoles analytiques retenus pour l'analyse d'inclusions fluides ainsi que leurs avantages et inconvénients.

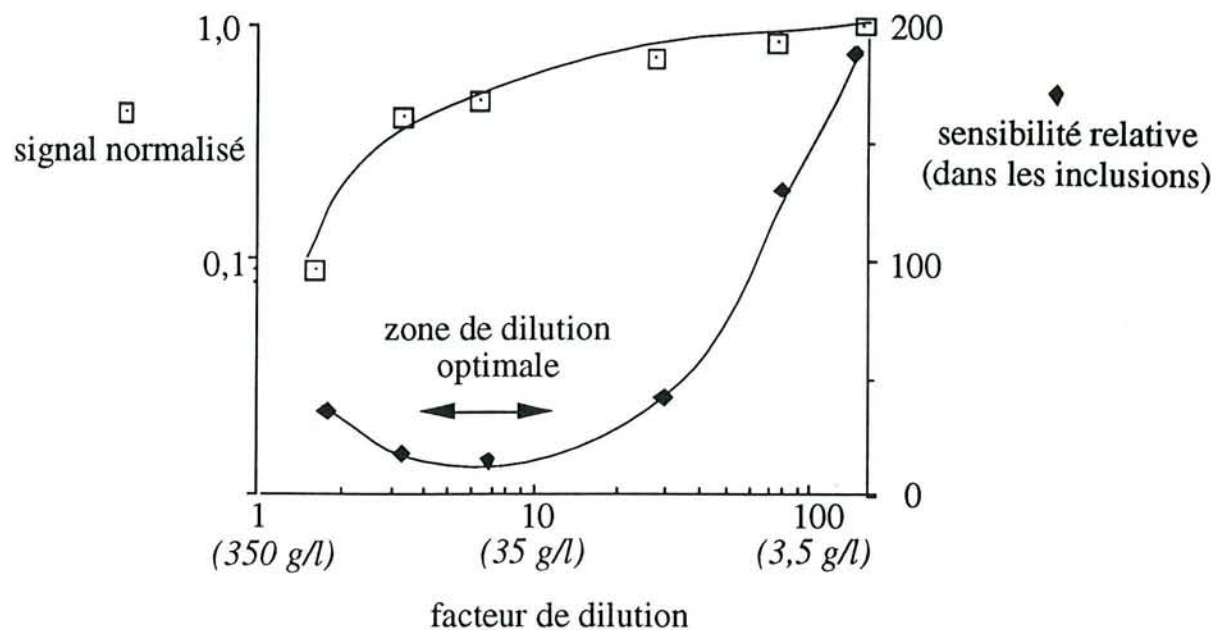


Figure III-4 : Détermination de la zone optimale de dilution par acquisition en mode TRA.

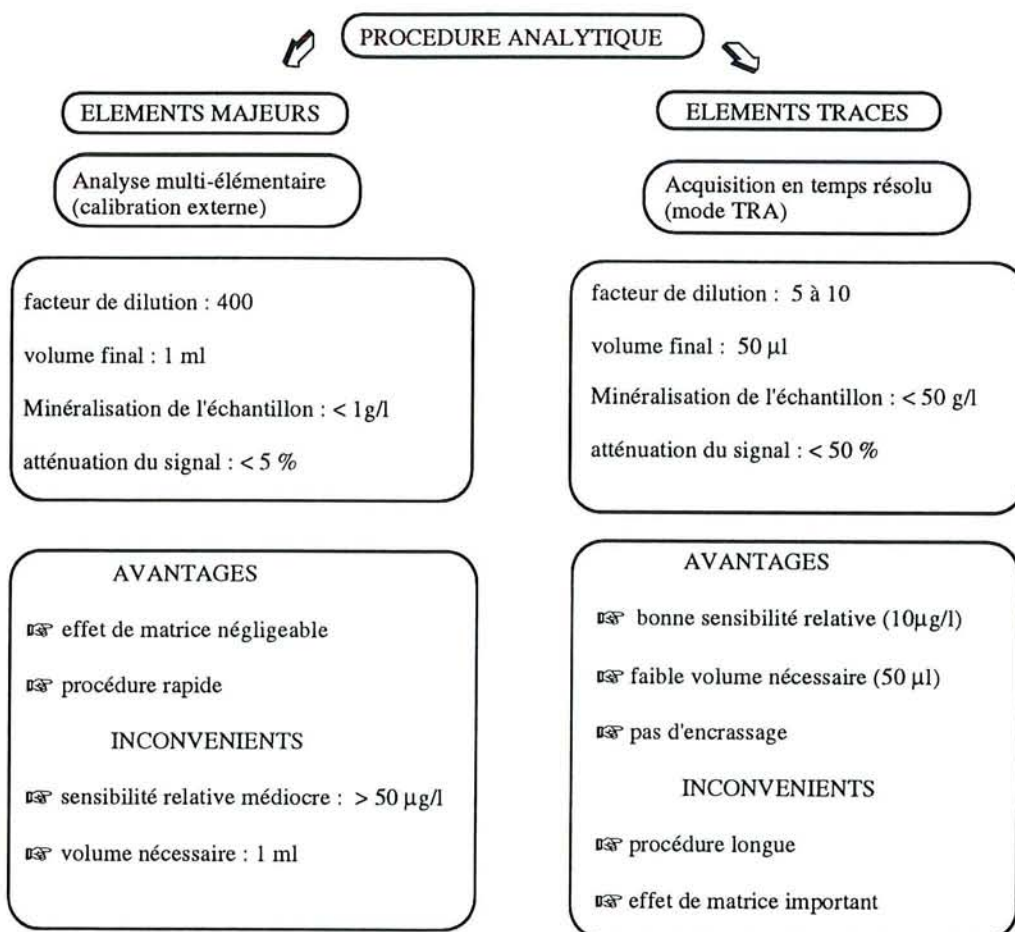


Figure III-5 : Résumé de la procédure analytique retenue pour le dosage des inclusions fluides par ICP-MS

III-4 MISE AU POINT DE TECHNIQUES DE PRELEVEMENTS D'INCLUSIONS FLUIDES DANS LA HALITE

Les prélèvements de saumures nécessitent des précautions afin d'éviter toute contamination des échantillons (salle propre, vaisselle nettoyée à l'acide nitrique...) et des blancs sont réalisés systématiquement.

III-4-1 Mise au point d'une technique de broyage et d'élution des inclusions primaires

Le broyage du sel suivi d'une extraction du liquide par un solvant est à ce jour le seul moyen d'accéder à la composition ionique des plus petites inclusions ($< 50 \mu\text{m}$) piégées dans les chevrons.

Différents solvants ont été testés. La bonne extraction de la saumure piégée dépend de plusieurs critères :

- anhydricité du solvant : les traces d'eau présentes dans le solvant peuvent être à l'origine d'une contamination par dissolution de la matrice halitique.

- solubilité de la halite dans le solvant: même dans le cas d'un solvant totalement anhydre une contamination, liée à la solubilité de la halite dans le solvant peut se produire.

- miscibilité de l'eau dans le solvant utilisé : le solvant utilisé doit être miscible à l'eau afin de permettre une homogénéisation du mélange saumure/solvant et donc un bon rendement d'extraction.

Cinq alcools de poids moléculaire croissant ont été testés: l'emploi d'un alcool de poids moléculaire élevé permet une diminution de la contamination due à la dissolution de la matrice halitique, mais entraîne une plus faible miscibilité du solvant dans l'eau. (tableau III-12)

L'acide chlorydrique a également été testé puisque ce dernier avait été utilisé avec succès par Roedder et al. (1987).

Deux autres solvants : l'éther diéthylique et l'acétone ont également été testés en raison de la faible solubilité de NaCl ou de leur caractère anhydre.

La contamination maximale apportée par les traces d'eau dans le solvant, ou par la solubilité de la halite dans le solvant peut être estimée par le calcul (Tableau III-12).

Tableau III-12 : Caractéristiques et contaminations théoriques de différents solvants utilisés pour l'extraction-élution d'inclusions fluides primaires

| Solvant | Ethanol | Propanol-2 | Butanol-2 | Pentanol-2 | Hexanol-2 | Acide chlorhydrique | Diéthyl éther | Acétone |
|--|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| Fournisseur | Merck | Rathburn Chemicals | Merck | Merck | Merck | Merck | Merck | Merck |
| Formule | C ₂ H ₆ O | C ₃ H ₈ O | C ₄ H ₁₀ O | C ₅ H ₁₂ O | C ₆ H ₁₄ O | HCl | C ₄ H ₁₀ O | C ₃ H ₆ O |
| Poids Moléculaire | 46,07 | 60,10 | 74,12 | 88,15 | 102,18 | 36,46 | 74,12 | 58,08 |
| Densité | 0,790 | 0,785 | 0,807 | 0,810 | 0,816 | 1,186 | 0,710 | 0,790 |
| Constante di-électrique | 24,5 | 18,3 | 15,8 | 14,4 | 13,3 | / | 4,34 | 20,7 |
| Miscibilité dans l'eau à 20°C ⁽¹⁾ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | légèrement miscible | ∞ | légèrement miscible | ∞ |
| % eau dans le solvant | <0,01 % | <0,1 % | <0,005 % | <0,1 % | <0,1 % | | <,0075 % | <0,01 % |
| solubilité de NaCl dans le solvant (% en poids) | 0,176 | 0,096 | 4,7 10 ⁻⁴ | / | / | / | / | 3,2 10 ⁻⁵ |
| Contamination maximale due à l'eau contenue dans 5 ml de solvant (mg NaCl) | 35 mg | 350 mg | 17 mg | 350 mg | 350 mg | ? | 26 mg | 35 mg |
| Contamination maximale due à la solubilité du sel dans 5 ml de solvant (mg NaCl) | 7 mg | 4 mg | 0,019 mg | ? | ? | ? | ? | 0,002 |

(1) D'après Stephen (1963)

Les calculs sont réalisés pour une prise d'essai de 5 ml, et une solubilité de la halite dans l'eau de 350 g/l. Il apparaît alors que la principale source théorique de cette contamination est la teneur en eau du solvant.

La prise d'essai de 0,3 g correspond à un fragment de halite, riche en chevrons, et débarrassé de toute impureté sous la loupe binoculaire. Le broyage de la roche est réalisé, directement dans le solvant ou à sec et suivi d'une élution par le solvant. Après un broyage suffisamment fin pour libérer la saumure, le solvant est séparé du résidu par filtration à 0,45µm sur membrane en téflon (Millex), ou par centrifugation durant 30 mn à 6200g. Le solvant est alors évaporé à sec sous courant d'air, puis le dépôt est dissous avec 5 ml d'eau ultra-pure acidifiée avant d'être dosé par ICP-MS.

Le rendement de l'extraction est estimé à partir du dosage du magnésium. En effet, il est généralement admis (Moretto, 1988) que cet élément est présent uniquement dans les fluides, et n'entre pas dans la composition de la matrice halitique. Le rendement d'extraction peut par conséquent être évalué par le rapport entre la teneur en magnésium de l'extrait et la teneur en magnésium de l'extrait et du résidu. Le résidu de broyage est séché, pesé puis dissous dans de l'eau ultra-pure acidifiée avant d'être dosé par ICP-MS.

Le contrôle de la contamination par la matrice est réalisé grâce à un fragment halitique témoin dépourvu d'inclusions fluides. Un morceau de halite limpide est broyé à sec dans un mortier en agathe, chauffé dans un four à 500 °C pendant deux heures afin d'éliminer toute traces d'eau, puis refroidi progressivement dans un dessiccateur. 0,3 g de cet échantillon subissent alors un protocole identique aux échantillons. La contamination est alors estimée par le rapport de concentration de Na et Cl entre l'échantillon et le témoin. Plus ce rapport est grand, plus la contamination est faible.

Le broyage dans le solvant (tableau III-13) permet d'obtenir un meilleur rendement d'extraction (92% contre 60%). Cette différence, probablement liée à une adsorption ou une précipitation de la saumure libérée, est en accord avec les résultats de Moretto (1988). Le broyage dans le solvant sera par conséquent retenu sauf dans le cas de l'acide chlorydrique, où un broyage à sec est pratiqué comme le préconisent Roedder *et al.* (1987). La séparation par filtration ou centrifugation n'induit aucune différence quant au rendement d'extraction, ou à l'importance des contaminations (tableau III-14), la filtration est retenue en raison de sa plus grande commodité.

| Solvant (1) | $\frac{[\text{Na}]_{\text{échantillon}}}{[\text{Na}]_{\text{témoin}}}$ | $\frac{[\text{Cl}]_{\text{échantillon}}}{[\text{Cl}]_{\text{témoin}}}$ | Rendement d'extraction(2) |
|------------------------------|--|--|---------------------------|
| Ethanol broyage à sec | 1 | 1 | 60 % |
| Ethanol centrifugation | 1 | 1 | 95 % |
| Ethanol filtration | 1 | 1 | 92 % |
| Propanol-2 filtration | 1 | 1 | 79 % |
| Butanol-2 filtration | 1 | 20 | 80 % |
| Pentanol-2 filtration | 1 | 7 | 78 % |
| Hexanol-2 filtration | 1 | 6 | 76 % |
| HCl filtration broyage à sec | 1 | / | 29 % |
| Diethyl-ether filtration | 1 | 1 | < 5 % |
| Acétone filtration | 1 | 1 | < 5 % |

(1) les broyages sont réalisés dans le solvant sauf si indication

(2) $[\text{Mg}]_{\text{extrait}} * 100 / ([\text{Mg}]_{\text{extrait}} + [\text{Mg}]_{\text{résidu}})$

Tableau III-13 : Contaminations et rendements d'extraction des différents solvants.

L'éther diéthylique a un très faible rendement d'extraction, probablement en raison de sa faible miscibilité dans l'eau. L'acétone présente également un rendement d'extraction inférieur à 5%. L'acide chlorhydrique permet d'obtenir un rendement légèrement supérieur de l'ordre de 30%. Seuls les alcools permettent d'obtenir un bon rendement d'extraction de l'ordre de 80%. Les 20 % correspondent probablement aux plus petites inclusions qui ne peuvent pas être extraites par le broyage. L'éthanol permet d'obtenir un rendement supérieur à 90%, probablement en raison de la solubilité importante de la halite dans ce solvant. Parmi les alcools testés, le rapport $[\text{Cl}]_{\text{échantillon}} / [\text{Cl}]_{\text{témoin}}$ est de 1 pour l'éthanol et le propanol-2 indiquant ainsi une importante contamination par la matrice halitique (due principalement à la solubilité du sel dans ces solvants). Les alcools de poids moléculaire élevé (butanol, pentanol et hexanol) présentent des rapports $[\text{Cl}]_{\text{échantillon}} / [\text{Cl}]_{\text{témoin}} > 1$. Le solvant le plus adapté est le butanol-2 avec un rapport de 20. Les rapports $[\text{Na}]_{\text{échantillon}} / [\text{Na}]_{\text{témoin}}$ par contre sont toujours égaux à 1. En effet, les teneurs en sodium des inclusions sont beaucoup plus faibles que les teneurs en chlore, et la teneur en sodium ainsi extraite est très inférieure à la teneur en sodium apportée par la contamination de la matrice.

Des essais de reproductibilité ont été entrepris en broyant 4 fragments de halite issus du même échantillon dans du butanol-2, et en comparant les compositions ioniques ainsi obtenues. Les résultats (tableau III-14) obtenus présentent des coefficients de variations inférieurs à 20% sur les valeurs brutes. Les meilleurs résultats obtenus sur les rapports (coefficients de variation

(< 10%) sont logiques puisqu'ils font abstraction des variations de rendement d'extraction d'un échantillon à l'autre.

| élément | concentration moyenne dans 5 ml d'eau | coefficients de variation |
|----------|---|------------------------------|
| Li g/l | 0,7 | 16 % |
| Mg g/l | 12,5 | 8 % |
| Cl g/l | 41,0 | 6 % |
| Ca g/l | 11,8 | 14 % |
| éléments | rappports moyens | coefficients de variation |
| Mg / Li | 18,5 | 6 % |
| Cl / Li | 61 | 7 % |
| Cl / Mg | 3,3 | 9 % |
| Cl / Ca | 3,5 | 7 % |

Tableau III-14 : Essais de reproductibilité de la technique de broyage/lessivage (4 répétitions)

Le protocole retenu pour la procédure de broyage-lessivage d'inclusions dans les chevrons est donc le suivant :

- 1) broyage de 0,3 g de halite riche en inclusions dans un mortier en agathe avec 5 ml de butanol-2.
- 2) filtration du solvant à 0,45 μm sur membrane en téflon.
- 3) évaporation à sec et reprise du dépôt avec 5 ml d'eau ultra-pure acidifiée
- 4) dosage par ICP-MS.

III-4-2 Mise au point d'une technique d'extraction individuelle des inclusions secondaires

III-4-2-1 Technique de prélèvement

L'ensemble des opérations est réalisé sous loupe binoculaire avec un grossissement de 40. Un fragment de halite est clivé avec une lame de rasoir afin d'approcher une inclusion.

L'approche du "toit" de l'inclusion se fait par dissolution progressive du fragment de halite avec un coton imbibé d'eau ultra-pure. Lorsque la paroi halitique est suffisamment fine (<500 μm), celle-ci est percée à l'aide d'un capillaire en verre, élaboré par Petrichenko et de

diamètre externe de 100 à 200 μm ou pour les plus grosses inclusions un capillaire calibré de 5 μl et de diamètre externe 1 mm (fourni par Corning). La saumure est prélevée par effet de capillarité ou aspirée. La hauteur de saumure dans le capillaire est alors repérée pour une calibration ultérieure du capillaire. Celle-ci est alors diluée dans de l'eau ultra-pure acidifiée, et conservée en chambre froide (+ 4°C) jusqu'au moment de l'analyse afin d'éviter toute évaporation.

Le protocole de prélèvement des inclusions est résumé dans la figure III-6.

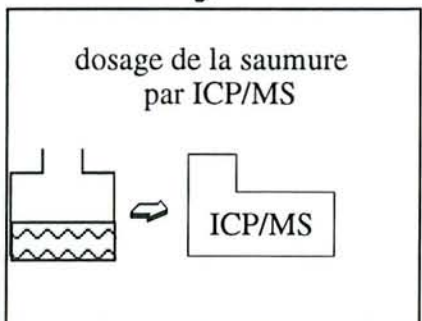
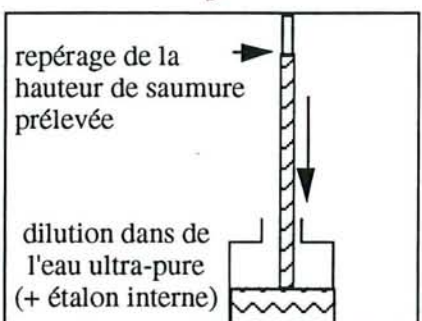
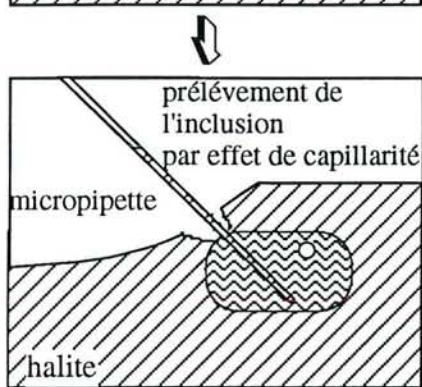
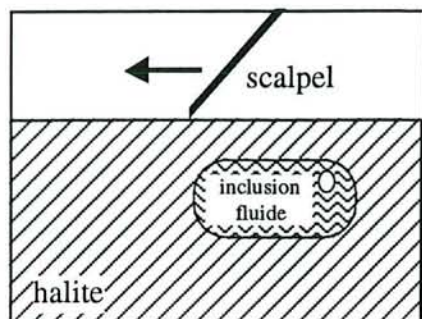
L'observation des inclusions fluides sous loupe a permis de mettre en évidence une pression interne très élevée: en effet certaines inclusions se vidangent avant même le perçage de l'inclusion par éclatement de la paroi amincie. Ces observations sont en accord avec les résultats de Petrichenko qui a noté une pression interne de 8 atmosphères.

Détermination du volume prélevé

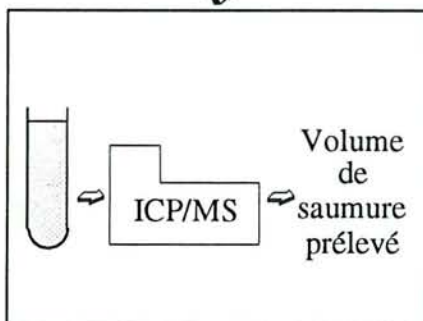
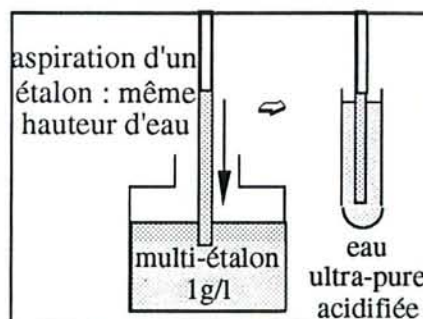
Les capillaires les plus fins utilisés pour les prélèvements ne sont pas calibrés. Le calibrage de ces capillaires est effectué par prélèvement d'une hauteur équivalente d'une solution multi-étalon à 1 g/l (Merck). La solution étalon est ensuite diluée dans une fiole de 100 ml d'eau ultra-pure acidifiée, puis analysée par ICP-MS. A partir de la concentration obtenue, il est possible de calculer le volume d'étalon prélevé et, par la même, le volume de saumure. Ce volume est :

$$\text{Volume}_{\text{capillaire}} = \frac{\text{Concentration}_{\text{fiolle}} * \text{Volume}_{\text{fiolle}}}{\text{Concentration}_{\text{capillaire}}}$$

PRELEVEMENT DE L'INCLUSION FLUIDE SOUS LOUPE BINOCULAIRE



DETERMINATION DU VOLUME PRELEVE



COMPOSITION DE L'INCLUSION FLUIDE

Figure III-6 : protocole de prélèvement des inclusions fluides secondaires

III-4-2-2 Validation des résultats

Contrôle du bilan ionique

Le calcul du bilan ionique est un critère fondamental pour contrôler une analyse. Pour un pH voisin de 7, la somme des anions exprimée en concentration équivalent (concentration molaire de l'ion * valence de l'ion), doit correspondre à la somme des cations exprimée de la même manière.

Un tel contrôle a été réalisé sur deux grosses inclusions fluides (millimétriques), à partir de Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , I^- pour les anions et Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , K^+ , Sr^{++} pour les cations. Les analyses de SO_4^{2-} ont été réalisées par flux continu (la chélation du bleu méthyl thymol avec le baryum indique la fin du dosage des sulfates par le chlorure de baryum). K^+ est dosé par photométrie de flamme à 766,5 nm. Les résultats, représentés dans le tableau III-15, montrent une balance ionique très bien équilibrée avec une variation inférieure à 10 %. De plus les valeurs obtenues correspondent à la saturation de NaCl (6,3 e/l à 0°C et 6,9 e/l à 100°C).

| | | Anions | | Cations | | |
|------------------------|--------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------|
| | | g.l ⁻¹ | e.l ⁻¹ | g.l ⁻¹ | e.l ⁻¹ | |
| Inclusion 1 | Cl^- | 230,00 | 6,48 | Na^+ | 59,80 | 2,60 |
| | Br^- | 3,00 | 0,04 | Mg^{++} | 20,00 | 1,66 |
| | SO_4^{2-} | 2,80 | 0,06 | Ca^{++} | 49,50 | 2,50 |
| balance ionique | | | 6,60 | | | 6,76 |
| Inclusion 2 | Cl^- | 224 | 6,31 | Na^+ | 79 | 3,43 |
| | Br^- | 2,87 | 0,04 | Mg^{++} | 12,8 | 1,06 |
| | | | | Ca^{++} | 40,15 | 2,03 |
| | | | | K^+ | 0,3 | 0,01 |
| | | | | Sr^{++} | 0,85 | 0,02 |
| balance ionique | | | 6,35 | | | 6,55 |

Tableau III-15 : Calcul de la balance ionique sur deux inclusions fluides

Comparaison avec d'autres techniques

L'établissement de la balance ionique n'est pas toujours suffisant pour certifier un résultat. En effet, une balance ionique équilibrée peut dissimuler deux erreurs agissant en sens contraire. C'est pourquoi, sur ces mêmes inclusions ayant servi au bilan ionique, des dosages ont été effectués en parallèle par ICP-MS, colorimétrie et micro-colorimétrie. Les analyses de chlorures ont été réalisées avec une méthode argentométrique ; AFNOR NT-90014 et en flux continu (méthode au thiocyanate mercurique). La dureté totale (somme de Ca et Mg en e/l) a été dosée en flux continu par une méthode titrimétrique à base d'EDTA. Les résultats représentés dans le tableau III-16, mettent en évidence un bon accord entre les différentes techniques mises en oeuvre à l'exception du potassium qui est interféré en ICP-MS par NaO.

| | | ICP-MS | colorimétrie | flux continu | photométrie de flamme |
|-------------|---|----------|--------------|--------------|--------------------------|
| inclusion 1 | Cl ⁻ (g/l) | 220 | 230 | 220 | / |
| | Ca ⁺⁺ + Mg ⁺⁺ (e/l) | 4,16 | / | 3,92 | / |
| inclusion 2 | Cl ⁻ (g/l) | 224 | 210 | / | / |
| | K ⁺ (mg/l) | 60 (NaO) | / | / | 0,3 |

Tableau III-16: Comparaison des résultats avec d'autres techniques

Essais de reproductibilité

Après avoir vérifié l'exactitude des analyses, un test de reproductibilité a été mis en oeuvre. 3 prélèvements répétés sur une même inclusion (millimétrique) avec différents capillaires ont été effectués. Les capillaires ont été ensuite calibrés selon la technique décrite ci-dessus. Les résultats, représentés dans le tableau III-17, montrent une très bonne reproductibilité des résultats.

| | Na | Mg | Ca |
|------------------------------|----|----|------|
| prélèvement 1 | 56 | 14 | 51 |
| prélèvement 2 | 49 | 14 | 50 |
| prélèvement 3 | 48 | 14 | 53 |
| moyenne (g.l ⁻¹) | 51 | 14 | 51,3 |

Tableau III-17 : Comparaison de la composition d'échantillons issus d'une même inclusion
Analyse d'une inclusion fluide synthétique

Une inclusion fluide synthétique a été échantillonnée puis analysée afin de vérifier qu'aucune contamination ou adsorption ne se produit lors du prélèvement.

Une cavité préexistante au niveau d'un plan de clivage est remplie avec une saumure synthétique. Cette saumure est réalisée à partir de chlorures des différents sels (produits Merck) dilués dans de l'eau ultra-pure afin d'obtenir des teneurs comparables à celles des premières inclusions naturelles analysées. La cavité est alors hermétiquement fermée avec du parafilm. Le lendemain, l'inclusion est ouverte (du côté opposé au plan de clivage) selon le protocole décrit plus haut puis analysé.

Les résultats (tableau III-18) montrent des teneurs très proches dans l'inclusion synthétique et dans la saumure. Seul le baryum est plus abondant dans l'inclusion probablement en raison d'une contamination par le capillaire.

| élément | composition de la saumure | composition de l'inclusion synthétique |
|-----------|------------------------------|---|
| Na (g/l) | 62,4 | 64,3 |
| Mg (g/l) | 18,2 | 17,9 |
| Cl (g/l) | 230 | 217 |
| Ca (g/l) | 35,5 | 34,6 |
| Br (g/l) | 1,8 | 1,6 |
| Li (mg/l) | 40 | 45 |
| Sr (mg/l) | 478 | 576 |
| I (mg/l) | 32,0 | 33,3 |
| Cs (mg/l) | 27,0 | 34,2 |
| Ba (mg/l) | 10,0 | 31,5 |
| La (mg/l) | 18,0 | 21,0 |
| Ce (mg/l) | 21,0 | 21,1 |
| Pr (mg/l) | 17,6 | 21,6 |
| Nd (mg/l) | 19,5 | 20,8 |
| U (mg/l) | 0,3 | 0,4 |

Tableau III-18: Analyse d'une inclusion fluide synthétique par ICP-MS

III-5 APPLICATION AU FORAGE DE FOISSIAT DP 104**III-5-1 Le bassin géologique de la Bresse***Les bassins évaporitiques*

La formation de dépôts évaporitiques, généralement en zone aride chaude nécessite au moins trois conditions :

- une évaporation supérieure aux apports (marins, continentaux ou atmosphériques)
- un faible apport détritique
- un confinement

A partir d'une eau de mer "standard", une évaporation progressive conduit à une précipitation graduelle des espèces minérales (tableau III-19) jusqu'au point eutonique (où plus aucun changement dans la composition de tous les sels ne se produit).

| Degré de saturation | Formule | facteur de concentration par rapport à l'eau de mer | % eau restant dans la saumure |
|---------------------|---|---|-------------------------------|
| Eau de mer | | 1 | 100 |
| Calcite | CaCO ₃ | 3,5 | 28,44 |
| Gypse | CaSO ₄ .2H ₂ O | 5 | 19,62 |
| Halite | NaCl | 11 | 9,31 |
| Sylvite | KCl | 26 | 3,91 |
| Carnallite | KClMgCl ₂ .2H ₂ O | 32 | 3,12 |
| Bischofite | MgCl ₂ .6H ₂ O | 36 | 2,75 |
| Tachyhydrite | CaMg ₂ .Cl ₄ . 12H ₂ O | 53 | 1,87 |
| Point eutonique | | 100 | 0 |

Tableau III-19 : Evolution des différentes espèces minérales en fonction de l'évaporation de l'eau de mer (d'après Sonnenfeld, 1984)

La halite précipite pour une salinité de 35% c'est à dire lorsque 90 % de l'eau initiale a disparu. Initialement seule la halite laiteuse est présente, celle-ci est remplacée au cours du temps par la halite limpide.

Le bassin de la Bresse

Situé entre les monts du Mâconnais et le Jura, le bassin de la Bresse s'inscrit dans le vaste couloir rhodanien et s'étend sur plusieurs dizaines de kilomètres. Celui-ci renferme d'importantes formations salifères (jusqu'à 1400 mètres dans les zones subsidentes), formées au cours de l'Eocène et de l'Oligocène. Le secteur étudié est celui du champ de stockage d'Etrez (sondage Foissiat DP 104), le plus connu de par les nombreux sondages réalisés. Le forage DP 104 a été implanté dans la partie nord du bassin salifère Bressan.

5 unités (E1 à E5) regroupées en trois grandes séries (salifère inférieure, stérile intermédiaire et salifère supérieure) constituent les formations salifères étudiées (Figure III-7).

*Les différents faciès**Les dépôts terrigènes*

Les faciès détritiques terrigènes sont constitués de sédiments fins (argilites).

Les dépôts carbonatés.

Ils sont peu abondants (sauf dans l'unité E3 et dans la couverture de la série salifère) et constitués essentiellement de calcite.

Les dépôts sulfatés calciques.

Le gypse a totalement disparu de la série salifère, alors que l'anhydrite se présente sous la forme de nodules.

Les dépôts halitiques

Deux variétés ont été mises en évidence selon la présence ou l'absence d'inclusions (voir description ci-dessus: la halite limpide et la halite laiteuse).

Les minéraux accessoires

La célestite SrSO_4 : présente sous forme de cristaux automorphes, sa croissance est postérieure aux carbonates, à l'anhydrite, à la silice ou à la pyrite et son origine probablement diagénétique (par transformation de gypse anhydrite puis reprécipitation). La dolomite est très peu abondante.

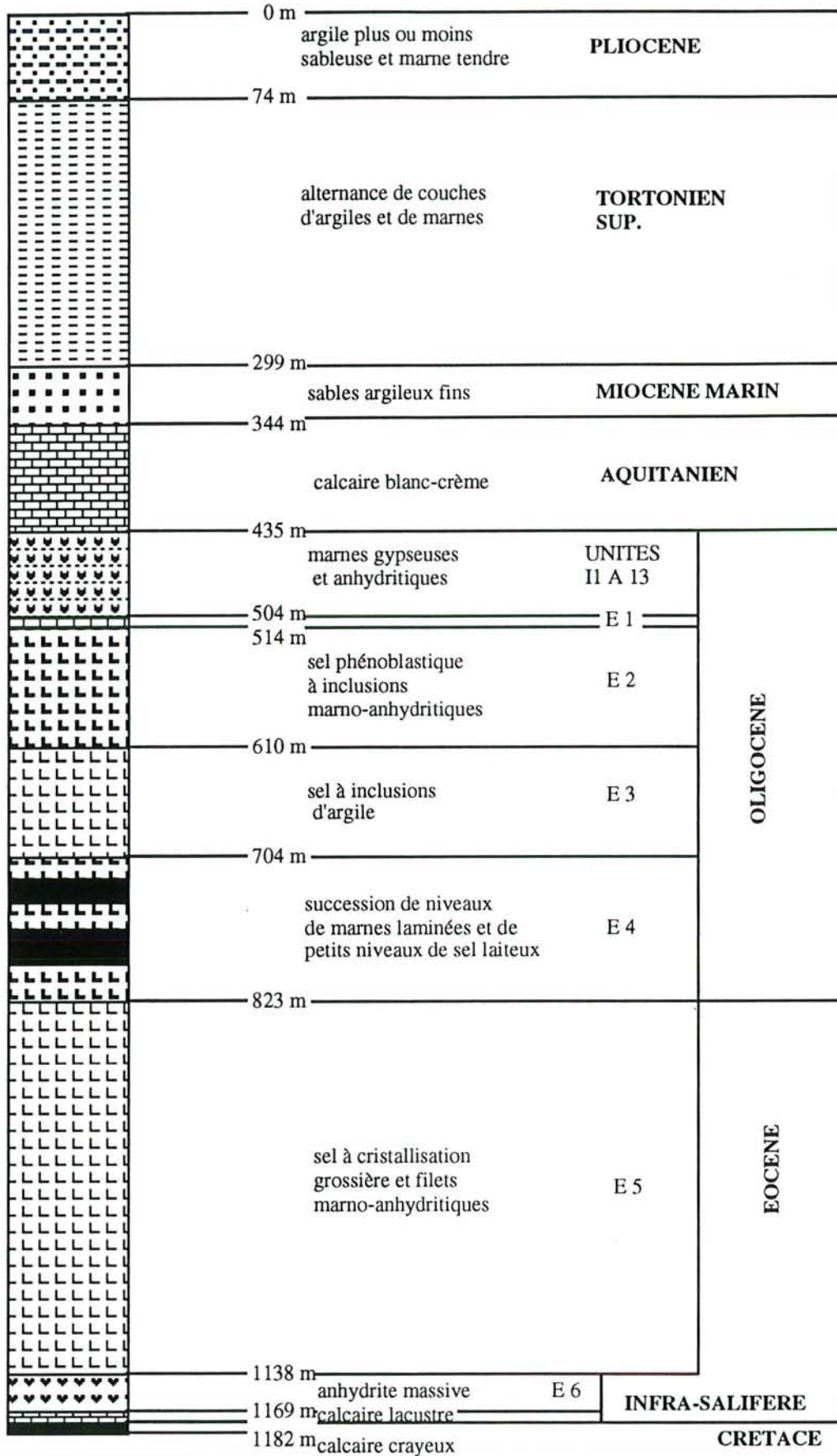


Figure III-7 : Coupe stratigraphique du sondage Foissiat DP 104

Géochimie de la halite

L'évolution des teneurs en brome dans la halite du bassin de la Bresse a été étudiée par Moretto (1986). Les résultats montrent une augmentation progressive des teneurs depuis E5 jusqu'à E3 indiquant une augmentation de la salinité en rapport avec une vitesse d'évaporation accrue. Une décroissance jusqu'au sommet de l'unité E1 (la même évolution est observée pour le potassium) indique un recyclage de plus en plus intense du sel initialement déposé.

III-5-2 Les inclusions fluides de la halite limpide

Ces inclusions fluides ont été prélevées individuellement par des microcapillaires selon le protocole décrit ci dessus. 15 inclusions fluides provenant du sondage Foissiat DP 104, ont pu être analysées. Tous les éléments n'ont pu être dosés sur le même échantillon en raison des très faibles volumes recueillis. Pour le dosage d'éléments majeurs (tableau III-20) une dilution importante a été effectuée afin d'obtenir une minéralisation de l'échantillon inférieure à 1 g/l. Les analyses ont ensuite été effectuées par calibration externe sans étalon interne.

| profondeur | Na g/l | Mg g/l | Cl g/l | Ca g/l | Br g/l | Sr g/l | cations e/l | anions e/l | balance ionique |
|------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------|---------------|--------------------|
| 529 m | | | 240 | | 3.2 | | | | |
| 546 m | 101 | 12 | | 35 | | | | | |
| | 91.2 | 12 | | 26.4 | | | | | |
| | 141.5 | 2.8 | | | | 1.1 | | | |
| 553 m | 79 | 12.8 | 224 | 40.1 | 2.9 | 0.85 | 6,48 | 6,34 | 1,02 |
| 578 m | 166 | 20.4 | | 59.5 | | | | | |
| 634 m | 38.2 | 8.4 | | 18.4 | | | | | |
| | 92 | 2.3 | | 62 | | | | | |
| | 119 | 23.5 | | 61 | | | | | |
| 831 m | 102 | 4.3 | | 13.3 | | | | | |
| | 62 | 7.3 | | | | 0.53 | | | |
| | 38.5 | 9.9 | | | | 0.97 | | | |
| | 43.5 | 19 | | | | 1.1 | | | |
| | 72 | 54 | | 72 | | | | | |
| ETREZ | 59.8 | 20 | 230 | 49.5 | 3 | | 6,70 | 6,51 | 1,03 |

Tableau III-20 : Analyses d'inclusions fluides individuelles de la halite secondaire du sondage Foissiat DP 104.

La balance ionique, calculée pour les inclusions où tous les éléments majeurs ont pu être dosés, est équilibrée (variation inférieure à 3%). Les anions dosés présentent des teneurs très peu variables de 224 à 240 g/l pour le chlore et 2,8 à 3,2 g/l pour le brome. Au contraire les cations présentent des variations importantes de 38 à 166 g/l pour le sodium, 13 à 72 g/l pour le calcium et 2,3 à 54 g/l pour le magnésium. Aucune évolution des teneurs (ou des rapports entre éléments) en fonction de la profondeur n'a pu être mise en évidence (Tableau III-21). Le calcul du rapport Cl/Br, relativement constant d'une inclusion à l'autre correspondrait à un degré d'évaporation de 70% (selon Mc Caffrey *et al.*, 1987).

| profondeur | Na/Mg | Na/Ca | Ca/Mg | Cl/Br |
|------------|-------|-------|-------|-------|
| 529 m | | | | 75 |
| 546 m | 8.4 | 2.9 | 2.9 | |
| | 7.6 | 3.5 | 2.2 | |
| | 50.2 | | | |
| 553 m | | | | 78 |
| 578 m | 8.2 | 2.8 | 2.9 | |
| 634 m | 4.6 | 2.1 | 2.2 | |
| | 39.3 | 1.5 | 26.4 | |
| | 5.1 | 2.0 | 2.6 | |
| 831 m | 23.7 | 7.7 | 3.1 | |
| | 8.5 | | | |
| | 3.9 | | | |
| | 2.3 | | | |
| | 1.3 | 1.0 | 1.3 | |
| ETREZ | 3.0 | 1.2 | 2.5 | 77 |

Tableau III-21 : Evolution des rapports de concentration des inclusions fluides en fonction de la profondeur.

La grande homogénéité des rapports Ca/Mg observée dans les inclusions de la halite limpide nous a permis de réaliser une dernière vérification du protocole d'extraction des inclusions primaires. Des fragments de halite limpide riches en grosses inclusions ont été broyés dans du butanol selon le protocole décrit ci-dessus. Le rapport de Ca/Mg obtenu à partir de cet extrait, de 2,6, correspond aux rapports observés après extraction individuelle des inclusions (Tableau III-21).

Les éléments traces ont été recherchés sur les plus grosses inclusions par calibrage externe ou acquisition en mode TRA (Tableau III-22).

| Elément | Inclusion 1 (mg/l) 546 mètres | Inclusion 2 (mg/l) 553 mètres | Inclusion 3 (mg/l) 634 mètres |
|---------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Li | 21 | | 16.7 |
| B | 41 | | 67 |
| Al | 5.7 | 0.7 | 8.3 |
| K | | 300 | |
| Rb | 111 | | 52 |
| I | 45 | 1 | 123 |
| Cs | | 16.5 | |
| Ba | 2.7 | 1.6 | 6.7 |
| La | | | 0.4 |
| Ce | | | 1.6 |
| Pr | | | 0.4 |
| U | | | 0.1 |

Tableau III-22 : *Eléments traces dans trois inclusions fluides de la halite secondaire.*

Douze éléments traces ont pu être détectés : le lithium, le bore, l'aluminium, le potassium, le rubidium, l'iode, le césium, le baryum, 3 terres rares (La, Ce, Pr) et l'uranium à des concentrations variant de 100 µg/l à plusieurs centaines de mg/l. Les teneurs en terres rares et en uranium sont comparables d'une inclusions à l'autre mais sont beaucoup plus élevées que dans l'eau de mer et non explicables par un simple phénomène d'évaporation.

Les éléments qui ne précipitent pas à des étapes précoces d'évaporation de la saumure sont principalement Br, K et Mg. Ces éléments sont particulièrement intéressants car, s'ils se concentrent au cours de l'évaporation, leur rapports doivent rester constant au cours de l'évaporation jusqu'à la précipitation de ces éléments (figure III-8). Une dérive de ces rapports par rapport à l'évaporation d'une eau de mer témoigne d'une modification de la composition de la saumure ou d'interactions entre la saumure et la roche.

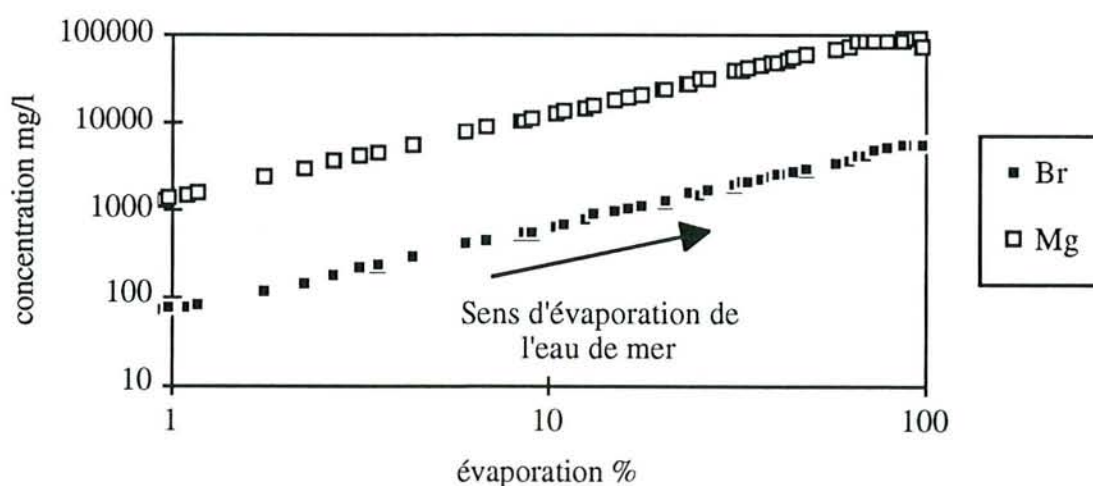


Figure III-8 : *évolution du brome et du magnésium sur une eau de mer évaporée (d'après Mc Caffrey *et al.*, 1987)*

Les graphes suivants ont pour abscisse le brome comme indicateur du degré d'évaporation. La différence molaire Cl-Na constitue également un paramètre qui n'évolue pas dans les premières phases de l'évaporation (Dass et Bein, 1988). Les figures III- 9 et III-10 représentent respectivement l'évolution du magnésium et de la différence Cl-Na en fonction des teneurs en brome dans les inclusions fluides par rapport à une eau de mer évaporée (Mc Caffrey *et al.*, 1987).

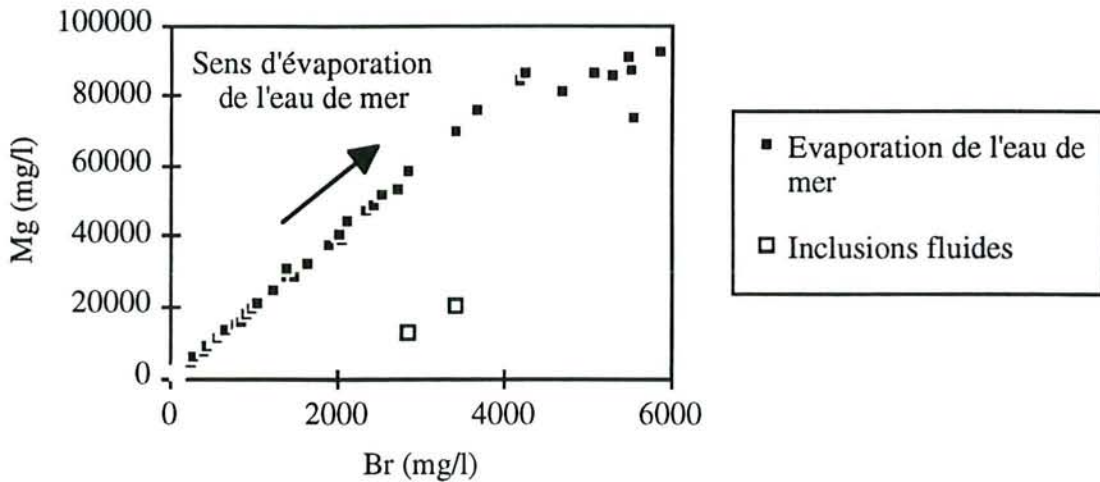


Figure III-9 : Evolution des teneurs en magnésium dans les inclusions fluides et dans l'eau de mer évaporée en fonction des teneurs en brome.

Les teneurs en magnésium de l'eau de mer croissent linéairement lors de son évaporation en fonction des teneurs en brome (Figure III-9) jusqu'à la précipitation de la carnallite ($KClMgCl_2 \cdot 6H_2O$), ou du sulfate de magnésium. Les teneurs enregistrées pour les inclusions fluides mettent en évidence un défaut important de magnésium ou un excès tout aussi important de brome. Les teneurs en Na et Cl augmentent lorsque l'eau de mer s'évapore jusqu'à la précipitation de la halite, où la consommation de ces deux éléments est équimolaire.

La différence Cl-Na évolue donc de façon linéaire dans les premiers stades de l'évaporation de l'eau de mer. Les inclusions fluides étudiées se superposent à la courbe de l'eau de mer évaporée pour ces paramètres (Figure III-10), confirmant ainsi l'hypothèse du défaut de Mg plutôt que celle de l'excès de Br.

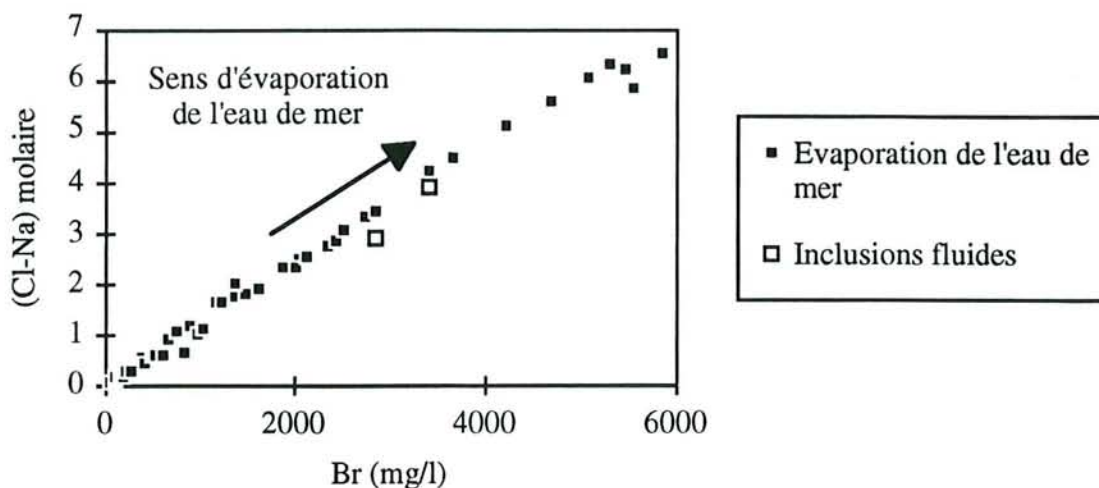


Figure III-10 : Evolution de (Cl-Na) dans les inclusions fluides et dans l'eau de mer évaporée en fonction des teneurs en brome.

Les figures III-11, III-12 et III-13 représentent respectivement l'évolution des teneurs en Cl, Ca et Na en fonction des teneurs en brome sur une eau de mer évaporée (Mc Caffrey *et al.*, 1987) et dans les inclusions fluides.

Les teneurs en chlore croissent dans l'eau de mer linéairement jusqu'au début de la précipitation de la halite (Figure III-11). Les teneurs enregistrées pour les inclusions fluides mettent en évidence un léger excès de chlore par rapport aux teneurs en brome enregistrées.

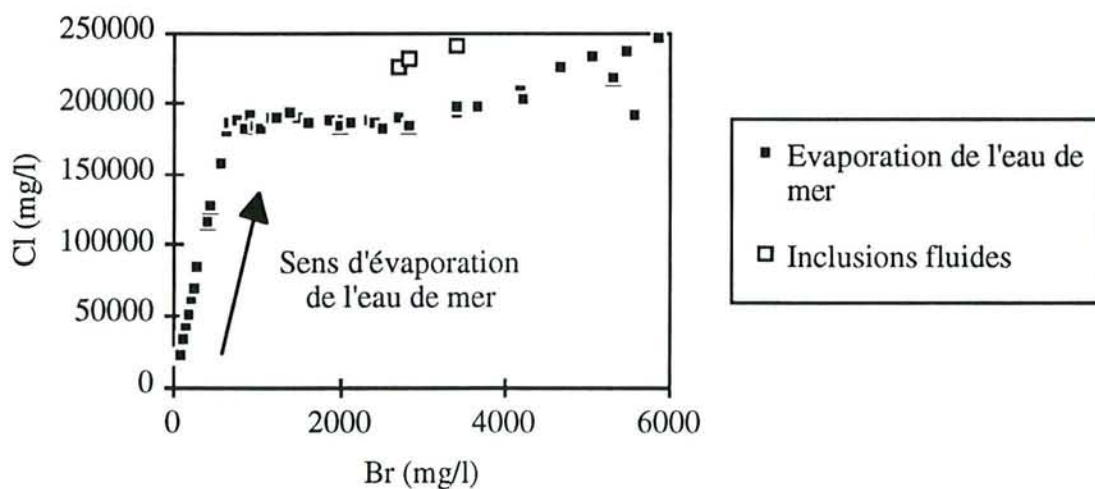


Figure III-11 : Evolution des teneurs en chlore en fonction des teneurs en brome sur une eau de mer évaporée et dans les inclusions fluides.

Les teneurs en calcium augmentent durant les étapes très précoces de l'évaporation puis diminuent très rapidement dans la saumure avec la précipitation de la calcite dès un degré d'évaporation de 1,8 (figure III-12). Les teneurs ne sont plus mesurées pour un degré d'évaporation supérieur à 13%. Les teneurs en calcium enregistrées dans les inclusions fluides sont beaucoup plus importantes que dans l'eau de mer et ne peuvent pas être expliquées par une simple évaporation.

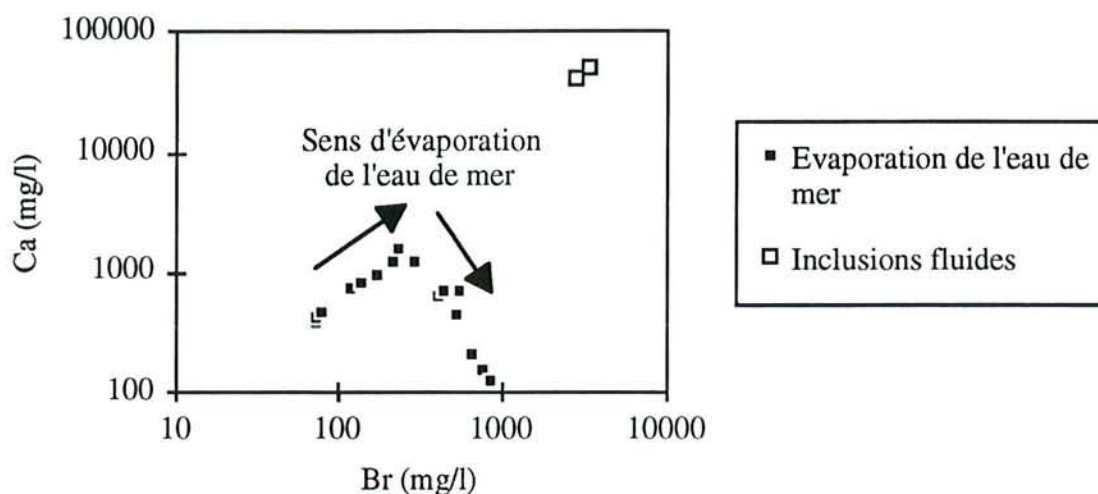


Figure III-12 : Teneurs en calcium en fonction des teneurs en brome sur une eau de mer évaporée et dans les inclusions fluides.

Les teneurs en sodium croissent dans la saumure durant les premières étapes de l'évaporation, puis décroissent rapidement pour un degré d'évaporation de 10,6 (figure III-13).

Les teneurs en sodium des inclusions fluides sont légèrement supérieures à celles attendues par une simple évaporation.

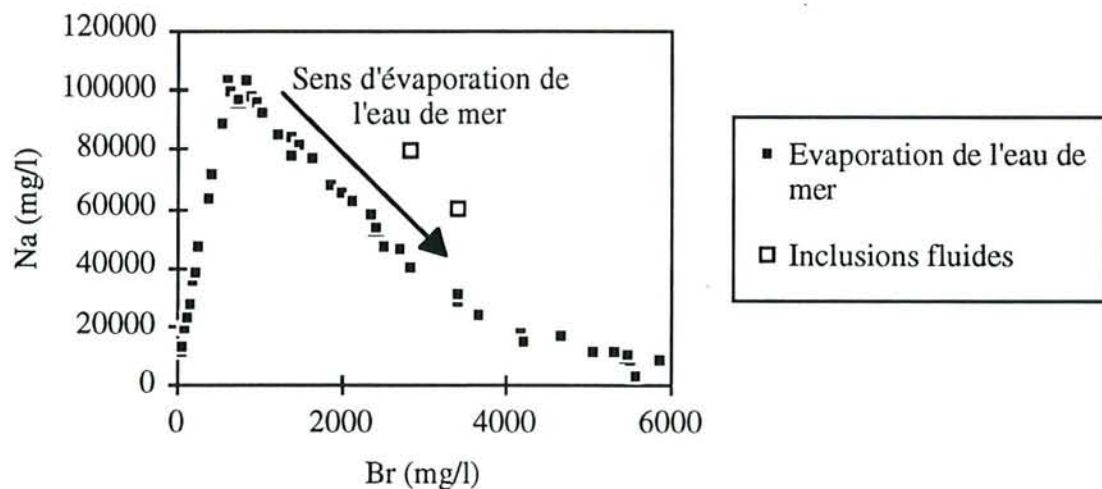


Figure III-13 : Evolution des teneurs en sodium en fonction des teneurs en brome sur une eau de mer évaporée et dans les inclusions fluides.

La figure III-14 représente l'évolution du rapport molaire Na / Cl en fonction du rapport pondéral Cl / Br dans une eau de mer évaporée et dans les inclusions fluides (Mc Caffrey *et al.*, 1987). Les rapports des inclusions fluides se superposent correctement aux rapports observés pour une eau de mer évaporée.

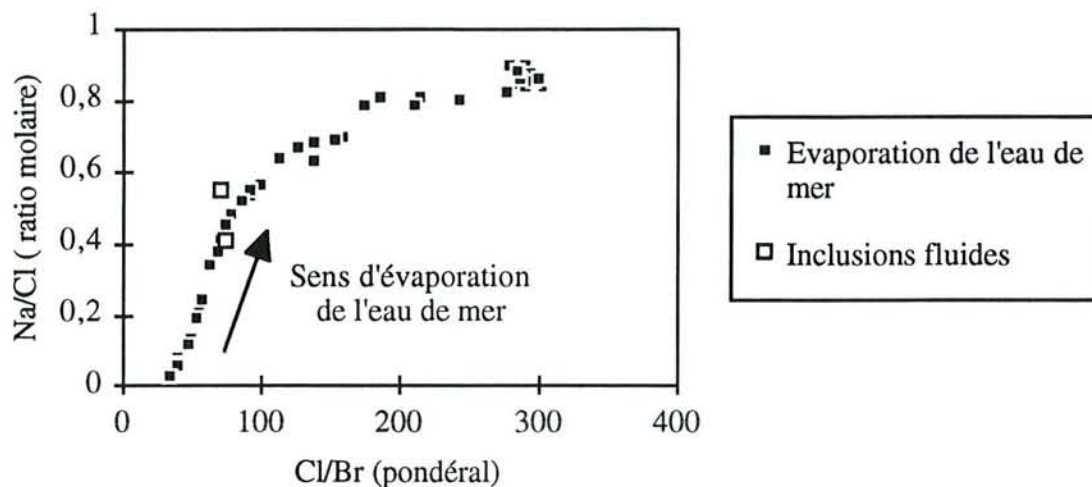


Figure III-14 : Evolution du rapport Na / Cl molaire en fonction du rapport Cl / Br pondéral sur une eau de mer évaporée et dans les inclusions fluides.

La composition des inclusions fluides de la halite limpide montre quelques analogies par rapport à une eau de mer évaporée, notamment pour le chlore, le sodium et le brome (Figures III-10 et III-14). Le rapport Cl/Br obtenu (75) correspond à un degré d'évaporation de 70% environ. Par contre il existe des différences fondamentales qui ne s'expliquent pas par un simple phénomène d'évaporation. Les différences les plus notables sont un excès de calcium (qui précipite très rapidement sous forme de calcite dans l'eau de mer évaporée), et un défaut de magnésium (qui ne précipite pas durant les premières phases de l'évaporation d'une saumure), illustrés dans la figure III-15.

Les teneurs obtenues par Petrichenko sur des inclusions provenant des mêmes échantillons sont également reportées sur la figure III-15. Les résultats, obtenus par une technique de microprécipitation montrent des teneurs identiques à celles obtenus par ICP-MS et confortent donc ces résultats.

Les teneurs en sulfate dans les inclusions fluides sont également très faibles (entre 1 et 1,5 g/l par spectrométrie Raman) et très inférieures à celles d'une eau de mer évaporée à 70 % (115 g/l selon Mc Caffrey 1987).

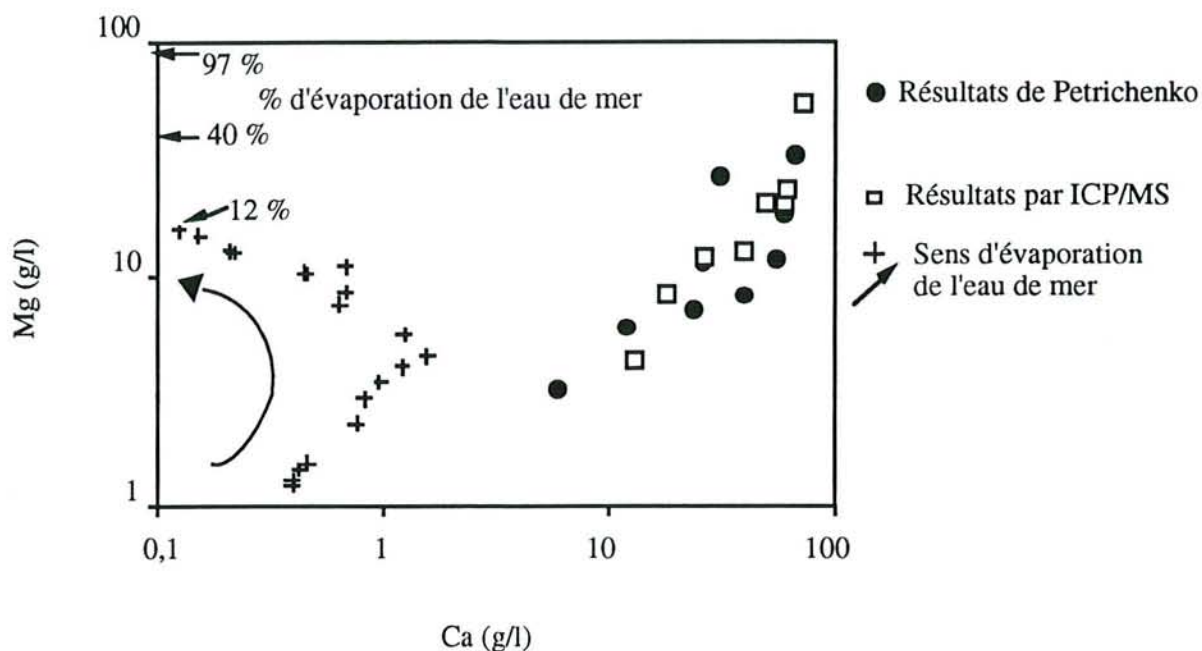


Figure III-15 : *Corrélation entre les teneurs en calcium et les teneurs en magnésium sur une eau de mer évaporée et dans les inclusions fluides de la halite limpide.*

III-5-3 Les inclusions fluides des chevrons

Le protocole de broyage/lessivage de chevrons dans le butanol-2 décrit précédemment a été appliqué à 13 échantillons du sondage Foissiat DP104 à différentes profondeurs.

Les rendements d'extraction obtenus pour les différents échantillons, calculés à partir des teneurs en magnésium du résidu broyé et lessivé, varient de 60 à 85%. Les analyses de Li, Na, Mg, Cl, Ca et Br ont été effectuées en ICP-MS, les analyses de potassium par photométrie de flamme.

Les concentrations brutes dans la prise d'essai de 5 ml d'eau ultra-pure acidifiée sont représentées dans le tableau III-24 (ces valeurs ne sont exploitables que par leurs rapports et sont données ici seulement pour indication). Une contamination importante du solvant en bore, aluminium et baryum interdit le dosage de ces trois éléments dans les échantillons. Les études préliminaires n'ont pas permis de mettre en évidence une différence significative entre les teneurs en sodium d'un extrait de chevrons et d'un extrait témoin de halite limpide. Cet élément n'est donc pas représenté dans le tableau ci-dessous.

| prof. (m) | Li | Mg | Cl | K | Ca | Br | Sr |
|-----------|-----|------|-------|------|------|-----|------|
| 572,8 | 23 | 220 | 1500 | 484 | 560 | 39 | 1,0 |
| 645,1 | 39 | 450 | 2300 | 726 | 1180 | 63 | 2,6 |
| 658,8 | 23 | 300 | 1300 | 484 | 680 | 31 | 2,7 |
| 668,7 | 43 | 480 | 2800 | 726 | 980 | 71 | 2,5 |
| 700 | 99 | 1200 | 5300 | 1690 | 1980 | 196 | 7,7 |
| 708,4 | 119 | 1500 | 6300 | | 2180 | 236 | |
| 714,8 | 99 | 1400 | 5800 | 1210 | 1680 | 236 | 7,3 |
| 727,4 | 69 | 1000 | 4100 | 1450 | 1180 | 157 | 3,6 |
| 738,9 | 89 | 1100 | 4800 | 484 | 1580 | 173 | 6,0 |
| 744,3 | 149 | 1600 | 7300 | 1210 | 2380 | 267 | 9,0 |
| 746,1 | 63 | 1000 | 38000 | | 1380 | 141 | 3,7 |
| 770,9 | 119 | 1600 | 67000 | 1453 | 2280 | 251 | 12,4 |
| 828,4 | 43 | 400 | 23000 | 484 | 780 | 74 | 7,0 |

Tableau III-23 : Composition relative des inclusions fluides issues des chevrons de la halite primaire.

Le calcul de la balance ionique n'a pas été possible en raison des sulfates, dont le dosage par microcolorimétrie a été gêné par des interférences importantes en raison de la matrice fortement minéralisée.

Contrairement aux inclusions fluides issues de la halite limpide, une évolution des rapports entre éléments en fonction de la profondeur peut être notée sur les extraits d'échantillons issus des chevrons.

L'établissement de corrélations linéaires entre la profondeur des échantillons et les différents rapports met en évidence une augmentation des rapports Ca/Li, K/Br, K/Li, Cl/Br, Cl/Sr, et Ca/Sr de la profondeur vers la surface. Le tableau III-24 regroupe les coefficients de corrélation obtenus pour les différents rapports en fonction de la profondeur.

| Ratio | r * |
|---------|--------|
| Cl / Li | -0,683 |
| Ca / Li | -0,685 |
| K / Br | -0,72 |
| K / Li | -0,672 |
| Cl / Br | -0,656 |
| Cl / Sr | -0,705 |
| Ca / Sr | -0,895 |

Tableau III-24 : coefficients de corrélation linéaires pour les différents rapports entre éléments en fonction de la profondeur (seuls les rapports montrant une corrélation significative à 98% avec la profondeur sont représentés . r* : calculé à partir de 13 valeurs).

La figure III-16 représente l'évolution du rapport Ca/Sr dans les inclusions fluides primaires issues des différents profils du gisement salifère.

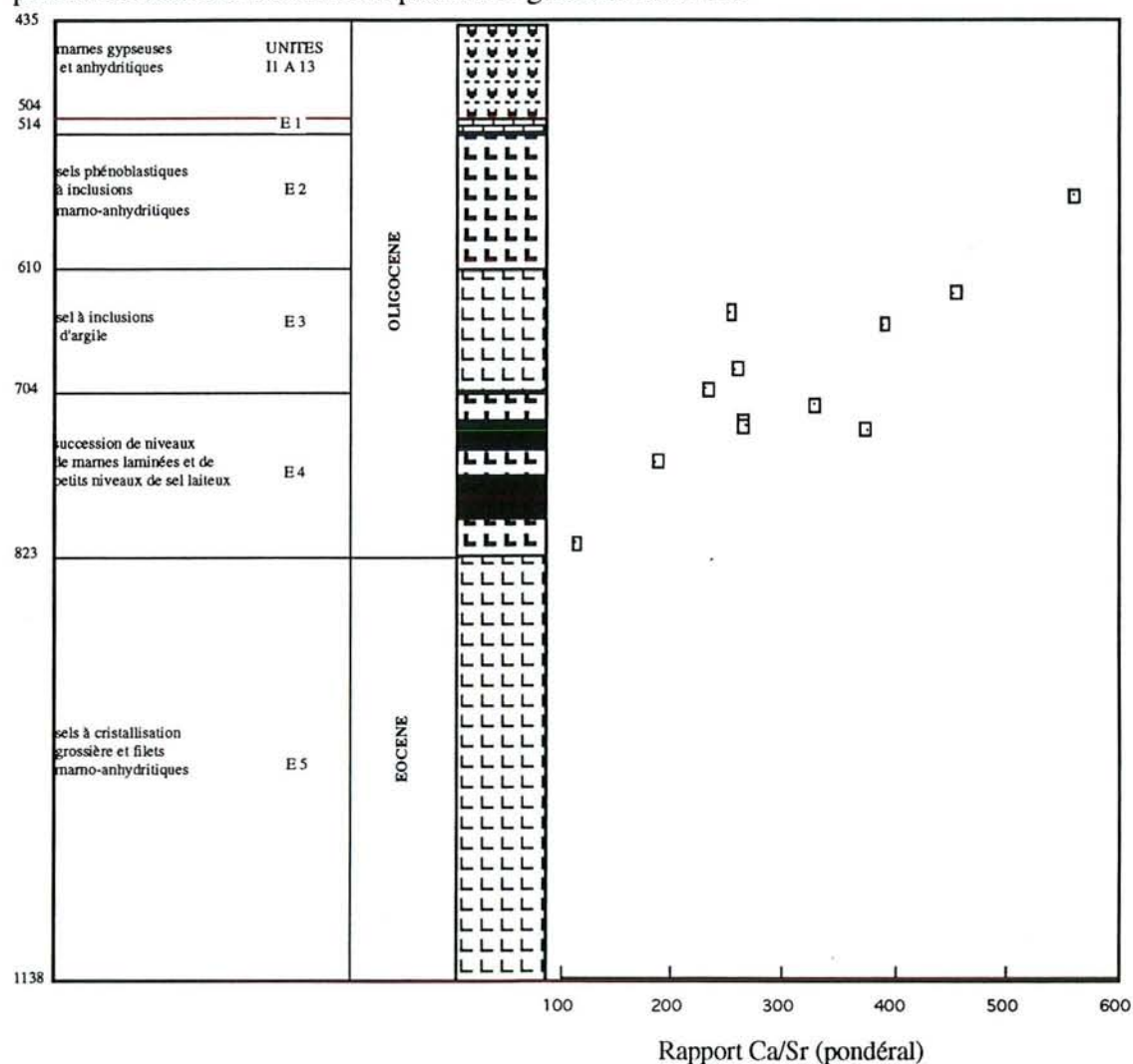


Figure III-16 : Evolution du rapport Ca/Sr dans les inclusions fluides primaires en fonction de la profondeur.

Les rapports moyens entre éléments issus des inclusions fluides des chevrons ont été comparés aux rapports obtenus à partir des inclusions de la halite limpide (Tableau III-25).

| Rapport pondéral | inclusions primaires | | | inclusions secondaires | | | Evaporation de l'eau de mer* |
|------------------|----------------------|---------|---------|------------------------|---------|---------|------------------------------|
| | moyen | minimum | maximum | moyen | minimum | maximum | |
| Cl/Br | 310 | 250 | 420 | 76 | 75 | 78 | 291 à 34 |
| Cl/Mg | 47 | 38 | 68 | 15 | 12 | 18 | 16,2 à 2,6 |
| Cl/Ca | 28 | 19 | 35 | 5 | 4,6 | 5,6 | 52 à >1400 |
| Cl/Li | 570 | 490 | 650 | 10600 | / | / | 27500 à 11600 |
| Cl/K | 44 | 27 | 60 | / | / | / | 51 à 7,8 |
| Cl/Na | / | / | / | 3 | 2,8 | 3,8 | 1,8 à 55 |
| Cl/Sr | 8430 | 3290 | 15000 | 263 | / | / | / |
| Ca/Sr | 306 | 111 | 560 | 48 | / | / | / |
| Ca/Li | 21 | 16 | 30 | / | / | / | / |
| Ca/Br | 12 | 7 | 22 | 16 | / | / | 5,6 à < 0,1 |
| Mg/Br | 6,6 | 5,4 | 9,6 | 5 | 4,5 | 5,6 | 21 à 13 |
| Mg/Ca | 0,6 | 0,4 | 0,8 | 0,3 | 0,04 | 0,8 | 3,2 à >125 |
| Mg/Li | 12 | 9 | 16 | 370 | 240 | 520 | > 7100 à 4400 |
| Mg/Na | / | / | / | 0,1 | 0,02 | 0,8 | 0,1 à 21 |
| Na/Br | / | / | / | 24 | 20 | 28 | 162 à 0,6 |
| Na/Li | / | / | / | 2300 | 940 | 3600 | 8000 à 213 |
| K/Br | 6 | 2,2 | 12 | 0,1 | / | / | 5,9 à 0,8 |
| K/Li | 14 | 5 | 21 | / | / | / | > 2100 à 267 |
| Br/Li | 1,9 | 1,3 | 2,3 | 100 | / | / | < 362 à 339 |

Tableau III-25 : Comparaison des rapports d'éléments dans les inclusions fluides primaires (chevrons) et secondaires (halite limpide) avec les rapports d'éléments d'une eau de mer évaporée (* Selon Mc Caffrey *et al.* 1987)

Le tableau III-25 permet de distinguer des éléments "conservatifs" et d'autres non conservatifs par rapport à une eau de mer évaporée :

- les rapports du chlore, du brome et du potassium dans les inclusions fluides issues des chevrons sont assez proches de ceux d'une eau de mer. Les concentrations de ces éléments s'expliquent par un simple phénomène d'évaporation.

- les autres éléments présentent des rapports qui ne correspondent pas à une eau de mer évaporée. En particulier un excès important de calcium et de lithium est noté par rapport à un défaut de magnésium.

Si les rapports obtenus à partir des inclusions des chevrons avec ceux obtenus à partir des inclusions de la halite limpide sont généralement très différents, des analogies sont tout de même observées :

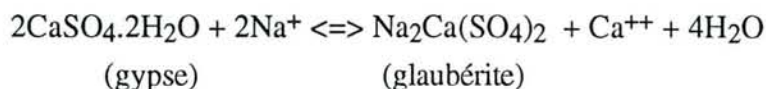
- les éléments "conservatifs" par rapport à une eau de mer évaporée sont identiques : sodium, brome et chlore.

- un excès de calcium et de lithium et un défaut magnésium par rapport à une eau de mer évaporée est noté pour les inclusions fluides primaires et secondaires.

III-5-4 : Interprétations des données

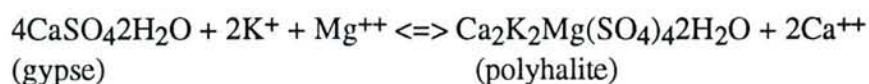
Des différences de concentration d'éléments dans des inclusions fluides par rapport à une eau de mer évaporée (excès de Ca et défaut de Mg) ont déjà été décrites par Roedder *et al.* (1987) et Bein *et al.* (1991) dans le bassin de Paolo Duro (USA). L'augmentation des teneurs en calcium et la baisse des teneurs en magnésium et en sulfates par rapport à une eau de mer évaporée peut avoir de nombreuses origines, et peut s'expliquer sans faire appel à des apports extérieurs :

L'hypothèse de la formation de glaubérite à partir du gypse est plausible et peut expliquer une augmentation des teneurs en calcium dans les inclusions selon la réaction :

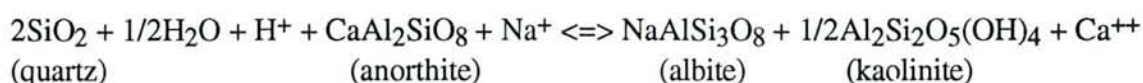


Selon Horita *et al.* (1991), la formation de Magnésite (MgCO_3) ou de polyhalite contribue également à une diminution des teneurs en magnésium. Cette explication est peu satisfaisante puisque ces minéraux n'ont pas été observés sur le gisement de la Bresse par Moretto (1987). Seules des traces de dolomite associées à la halite limpide, et donc diagenétiques ont pu être mises en évidence.

Une augmentation des teneurs en calcium par rapport à une eau de mer évaporée a déjà été observée dans des inclusions fluides par Bein *et al.* (1991) et Roedder *et al.* (1987). Celle-ci peut avoir pour origine une polyhalitisation selon l'équation :

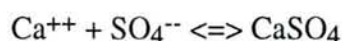
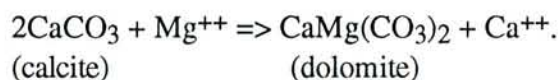


L'albitisation de plagioclases peut également être à l'origine d'un enrichissement de la saumure en calcium (et en strontium) selon la réaction :



L'hypothèse de la dolomitisation précoce de la calcite constitue l'hypothèse la plus séduisante permettant d'expliquer les anomalies pour le calcium, le magnésium et le strontium :

Cette hypothèse est confortée par la figure III-15 où la corrélation entre les teneurs en calcium et en magnésium des saumures met en évidence une droite d'une pente de 45 ° environ. Cette observation traduit une dolomitisation plus ou moins importante de la calcite. La calcite formée durant les premières étapes d'évaporation consomme le magnésium. Le calcium ainsi libéré piège les sulfates présents dans la saumure :



Lorsque tous les sulfates ont été piégés, les teneurs en calcium augmentent dans la saumure jusqu'à un équilibre avec la calcite et la dolomite. L'action de bactéries sulfato-réductrices peut également favoriser la libération de calcium par déplacement d'équilibre chimique. La présence de dolomite associée à la halite limpide ou en inclusion dans la halite confirme cette hypothèse. L'observation minéralogique effectuée par Moretto (1987) met également en évidence la présence de smectites magnésiennes qui contribuent également à la baisse des teneurs en magnésium dans la saumure. Les résultats du tableau III-24 montrent que les teneurs en calcium et en strontium évoluent de la même façon. Ces deux éléments, intimement liés, proviennent de la dissolution du gypse, de l'anhydrite et de la célestite.

Si les concentrations des éléments majeurs présents dans les inclusions s'expliquent relativement facilement (par simple concentration pour Na, Cl, Br ou modification diagénétique pour Ca, Mg, SO₄), les teneurs observées pour les éléments traces (Li, Sr, Ba) s'expliquent plus difficilement.

Même si le lithium est un élément qui ne précipite pas dans les premières étapes de l'évaporation, les teneurs rencontrées dans les inclusions (15 à 20 ppm) ne s'expliquent pas par une simple évaporation. Selon Mc Caffrey *et al.* (1987) les teneurs maximales en lithium dans une eau très évaporée sont de 2 ppm. Les teneurs en strontium et en baryum rencontrées dans les inclusions fluides de la halite limpide sont également très supérieures à celles attendues dans une eau de mer évaporée. Les teneurs en terres rares et en uranium des inclusions de la halite limpide ne s'expliquent pas non plus par une simple évaporation. Pour ces éléments l'hypothèse de lessivage de minéraux par des eaux météoritiques est possible. En effet, si les saumures des inclusions ont une origine mixte (marine et continentale), les hypothèses diagénétiques décrites précédemment restent valables puisque les eaux météoritiques ne modifieront que très peu les rapports obtenus pour les différents éléments. Le lessivage et la dissolution de célestite ou de barite par ces eaux est envisageable.

L'établissement d'un spectre de terres rares et des mesures isotopiques sur les inclusions primaires et secondaires pourraient permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

III-6 CONCLUSION

Le couplage torche à plasma-spectrométrie de masse a été appliqué avec succès à l'analyse d'inclusions fluides dans la halite, grâce à la sensibilité obtenue et au grand nombre d'éléments dosables.

Les difficultés liées à la forte minéralisation et au faible volume des échantillons ont été surmontées par dilution importante des saumures prélevées pour la détermination des éléments majeurs. Pour les éléments traces, une acquisition en mode de temps résolu (TRA) s'est avérée plus performante que l'analyse par couplage FIA/ICP-MS plus couramment utilisée. Les résultats sont reproductibles, et la sensibilité obtenue s'est avérée meilleure.

Après une mise au point des techniques de prélèvement de grosses inclusions secondaires sous loupe binoculaire et de populations d'inclusions primaires par extraction dans

du butanol, de nombreuses vérifications ont permis de valider les protocoles de prélèvement et d'analyse.

Ces techniques de prélèvement et d'analyse ont été appliquées au gisement salifère de la Bresse et ont permis de contribuer à l'étude de la diagenèse du gisement salifère, en mettant notamment en évidence des phénomènes diagénétiques précoces.

Il serait intéressant d'étendre cette étude en y intégrant de nombreux résultats et en établissant des spectres de terres rares afin de confirmer les hypothèses émises sur la diagenèse du bassin. L'application d'une technique d'ablation laser haute résolution développée par Shenery *et al.* (1992) serait intéressante car elle permettrait l'analyse individuelle d'inclusions primaires, mais ne permettrait pas pour autant d'accéder à la concentration élémentaire (en raison des difficultés pour calibrer les analyses en ablation laser).

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans cette thèse a montré les apports de la technique de couplage torche à plasma spectrométrie de masse à l'analyse de l'eau. En effet, cette technique présente une très bonne sensibilité (seuil de détection inférieur à 100 ng/l) pour de nombreux éléments et une gamme de linéarité permettant de réaliser des dosages dans des gammes de concentration élevées (jusqu'à 100 mg/l).

Une mise au point des conditions opératoires, et surtout des conditions de prélèvement et de conservation des échantillons sont nécessaires pour obtenir des performances optimales. De mauvaises conditions de nettoyage des flacons ou de conservation des échantillons peuvent en effet être à l'origine de biais importants.

La comparaison de résultats analytiques avec ceux obtenus par d'autres techniques (A.A., ICP-AES) et l'analyse de matériaux standards nous ont permis de valider, pour la plupart des éléments, les résultats obtenus par ICP-MS .

Ces tests ont également montré la principale limite de cette technique: les interférences spectrales et non spectrales. Ces interférences nécessitent d'une part une bonne connaissance de la matrice et des propriétés de l'élément à analyser (masse atomique, énergie d'ionisation...) et d'autre part, peut exiger le recours à différentes solutions pour s'affranchir de ces interférences.

Ainsi, dans le cas d'analyses d'eaux de mer, d'eaux minérales ou de saumures, le recours à une préparation d'échantillon (concentration sur résine...) ou à un couplage (FIA, ETV...) peut s'avérer nécessaire. Les interférences spectrales sont également gênantes et sont, par exemple, à l'origine de difficultés importantes rencontrées dans notre étude pour le dosage du fer et du chrome. Enfin les éléments présentant des énergies d'ionisation élevées sont également difficilement dosables en raison du faible rendement d'ionisation et de la difficulté pour obtenir un bon calibrage.

Les apports de l'ICP-MS ont ensuite été évalués à travers deux applications :

- en filière de potabilisation : dans cette étude, la sensibilité de l'ICP-MS a permis de suivre l'élimination des éléments minéraux à l'échelle d'une filière de potabilisation sans avoir recours à un pilote dopé. De nombreux éléments ont pu être étudiés y compris des éléments non normés. Des travaux de spéciation par filtration sur membrane, chélation sur résines et dialyse *in situ* nous ont permis d'étudier le rôle de la forme métallique en eau brute sur son élimination en filière de traitement. Ces travaux de spéciation n'ont toutefois pas pu être appliqués pour des éléments dont la concentration totale en eau brute n'excédait pas 1 µg/l. Des analyses réalisées sur des boues de station et charbon actif ont mis en évidence la présence de nombreux autres éléments qui n'ont pu être détectés en eau brute en raison de leurs teneurs trop faibles. Certains éléments comme le fer, l'arsenic ou le chrome n'ont pas pu être suivis par ICP-MS en raison des interférences spectrales rencontrées.

- pour la caractérisation chimique de saumures piégées : cette application présentait deux difficultés majeures : de très faibles volumes recueillis et une minéralisation de l'échantillon de plusieurs centaines de grammes par litre. Ces deux difficultés ont été partiellement surmontées en diluant les échantillons (pour le dosage d'éléments majeurs) ou en ayant recours à un mode d'acquisition en temps résolu, plus performant que l'analyse en flux segmenté. Les résultats obtenus sont reproductibles, et montrent une limite de détection dans la saumure de l'ordre de 10 microgrammes par litre. Cette technique a ensuite pu être appliquée au Bassin salifère de la Bresse afin de contribuer à l'étude de la diagenèse du bassin.

Le couplage torche à plasma-spectrométrie de masse ouvre de nouveaux horizons analytiques (Rosin *et al.*, 1992c ; Rosin *et al.*, 1992d ; Braun *et al.*, 1993). Toutefois, une faible tolérance aux matrices chargées, de nombreuses interférences spectrales entre 40 et 80 uma et un coût d'investissement et de maintenance élevé constituent les principales limites de cette technique.

De nombreuses étapes ont été franchies depuis 1975, date à laquelle Date obtint la première extraction d'ions à partir d'un plasma HF et il est probable que cet essor continue dans les années à venir.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ABENSUR R., 1986. Renouveau du saturnisme hydrique dans les Vosges : un modèle d'intoxication chronique par de faibles doses de plomb. Thèse Méd. Nancy, 1986, 497p.
- ALVES L. C., WIEDERIN D. R. & HOUK R. S., 1992. Reduction of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry by cryogenic desolvation. Anal. Chem., **64**, 1164-1169.
- AMARASIRIWARDENA C. J., GRECKEN B., ARGENTINE M. D. & BARNES M., 1990. Semi-quantitative analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., **5**, 457-462.
- ASTRUC M., LECOMTE J. & MERICAM P., 1981. Evaluation of methods for speciation of heavy metals in water. Environ. Technol. letters., (2), 1-8.
- ASTRUC M. & PINEL R., 1985. La spéciation des éléments en trace dans les systèmes aquatiques. L'actualité chimique, 29-35.
- AZCUE J. M. P., PFEIFFER W. C., FISZMAN M. & MALM O., 1988. Heavy metal removal by different water treatment plants, in Rio De Janeiro state, Brazil. Environ. Technol. Letters, **9**, 429-436.
- BATLEY G. E. & GARDNER D., 1977. Sampling and storage of natural waters for trace metals analysis. Wat. Res., **11**, 745-756.
- BATLEY G. E., 1989. Trace element speciation : analytical methods and problems. Batley G. E., CRC Press, Boca Raton, USA 350p.
- BEAUCHEMIN D., MCLAREN J. W., MYKYTIUK A. P. & BERMAN S. S., 1987. Determination of trace metals in a river water reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Chem., **59**, 778-783.

- BEAUCHEMIN D., MCLAREN J. W. & BERMAN S. S., 1988. Determination of trace metals in an open ocean water reference material by inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., **3**, 305-308.
- BEAUCHEMIN D., SIU K. W. M., McLAREN J. W. & BERMAN S. S., 1989. Determination of arsenic species by high-performance liquid chromatography - inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., **4**, 285-289.
- BEIN A., HOVORKA S. D. & FISHER R.S., 1991. Fluid inclusions in bedded permian halite, Palo Duro basin, Texas : evidence for modification of seawater in evaporite brine-pools and subsequent early diagenesis. Jour. Sed. Petrology., **61**, 1-14.
- BENES P. & STEINNES E., 1974. In situ dialysis for the determination of the state of trace elements in natural waters. Wat. Res., **8**, 947-953.
- BENES P., 1980. Semicontinuous monitoring of truly dissolved forms of trace elements in streams using dialysis in-situ I. Principle and conditions. Wat. Res., **14**, 511-514.
- BEREST P., 1985. Problèmes géotechniques soulevés par la réalisation d'un enfouissement de déchets nucléaires dans le sel gemme. Soc. géol. France, **8**, 807-814.
- BOTTRELL H., YARDLEY B. & BUCKLEY F., 1988. A modified crush-leach method for the analysis of fluid inclusion electrolytes. Bull. Mineral., **111**, 279-290.
- BOURG A., 1979. Spéciation chimique des métaux traces dans les systèmes aquatiques. J. Franç. hydrol., **10**, 159-164.
- BOUWER E.J & CROWE P. B., 1988. Biological processes in drinking water treatment. J. Am. Water Works Assoc., **80**, 82-93.
- BRAUN J. J., PAGEL M., HERBILLON A. & ROSIN C., 1993. Mobilization and redistribution of REE and Thorium in a syenitic lateritic profile : a mass balance study. Geochim. Cosmochim. Acta (sous presse).
- BRENER L. & RICHARD Y., 1978. Complémentarité de l'épuration par le charbon actif et autres traitements de clarification de l'eau. Cebedeau., **12**, 461- 475.
- BRZEZINSKA-PAUDYN A. & VAN LOON J. C., 1988. Determination of tin in environmental samples by graphite furnace atomic absorption and inductively coupled plasma mass spectrometry. Fresenius Z. Anal. Chem., **331**, 707-712.
- CAMPBELL M. J. & DELVES T. H., 1989. Accurate and precise determination of lead isotope ratios in clinical and environmental samples using inductively coupled plasma mass spectrometer. J. Anal. Atom. Spectrom., **4**, 235-236.
- CHANG S. D. & SINGER P. C., 1991. The impact of ozonation on particle stability and the removal of TOC and THM precursors. J. Am. Water Works Assoc., **3**, 71-79.
- CHENERY S. R. N., COOK J. M. & SHEPHERD T. J., 1992. Analysis of single fluid inclusions by high resolution laser ablation ICP-MS. 3 rd International Conference on Plasma Source Mass Spectrometry. Durham U.K.
- CHRISTIE A. B., GOGUEL R. L. & ROBINSON B. W., 1989. Problems of crush-leach analyses of low-salinity inclusion-poor material. Chem. Geol., **78**, 35-49.
- CLIFFORD D. & SORG T. J., 1986. Removing dissolved inorganic contaminants from water. Environ. Sci. Technol., **20**, 1072-1080.

- CORRYEL C. D., CHASE J. W. & WINCHESTER J. W., (1963). A procedure for geochemical interpretation of terrestrial rare earth abundance patterns. J. Geophys. Res., 68, 559-566.
- CRAIN J. S., HOUK R. S. & ECKELS D. E., 1989. Noise power spectral characteristics of an inductively coupled plasma mass spectrometer. Anal. Chem., 61, 606-612.
- CRAUN G. F. & MCCABE L. J., 1975. Problems associated with metals in drinking water. J. Am. Water Works Assoc., 67, 593-599.
- CROMLEY J. T. & O'CONNOR J. T., 1976. Effect of ozonation on the removal of iron from o ground water. J. Am. Water Works Assoc., 6, 315-319.
- DADI S., 1991. Qualité des eaux de la Moselle à la prise d'eau du District Urbain de l'agglomération Nancéienne analyse des données pour la période 1973-1988. Thèse soutenue à l'Université de Nancy 1, 158p.
- DAS, N. HORITA J. & HOLLAND H. D., 1990. Chemistry of fluid inclusions in halite from the Salina Group of the Michigan Basin: implications for late Silurian seawater and the origin of sedimentary brines. Geochim. Cosmochim. Acta, 54, 319-327.
- DATE A. R., CHEUNG Y. Y. & STUART M. E., 1987. The influence of polyatomic ion interferences in analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Spectrochim. Acta, 42B, 3-20.
- DATE A. R., CHEUNG Y. Y., STUART M. E. & XIU H. J., 1988. Application of inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of iron ores. J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 653-658.
- DATE A. R. & GRAY A. L., 1981. Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and high resolution quadrupole mass filter. Analyst., 106, 1255-1267.
- DATE A. R. & GRAY A. L., 1983. Development Progress in plasma source mass spectrometry. Analyst., 108, 159-165.
- DATE A. R. & GRAY A. L., 1989. Applications of inductively coupled plasma mass spectrometry. Blackie, Londres 254 p.
- DEAN J. R. & EBDON L., 1988. Characteristics of flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry for trace metal analysis. J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 349-354.
- DE MORA S. J. & ROY M. H., 1983. The use of physical separation techniques in trace metal speciation studies. Wat. Res., 17, 723-733.
- DOHERTY W., 1989. Internal standardization procedure for the determination of yttrium and rare earth elements in geological materials by inductively coupled plasma-mass spectrometry. Spectrochim. Acta, 44B, 263-280.
- DORE M., 1989. Chimie des oxydants et traitement des eaux. Technique et documentation-Lavoisier, Paris, 350p.
- DOUGLAS D. J. & FRENCH J.B., 1981. Elemental analysis with a microwave-induced plasma/quadrupole mass spectrometer system. Anal. Chem., 53, 37-41.
- DOUGLAS D. J. & FRENCH J.B., 1988. Gas dynamics of the ICP/MS interface. J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 743-747.

- DOUGLAS D. J. & KERR A., 1988. Study of solids deposition on inductively coupled plasma mass spectrometry samplers and skimmers. J. Anal. Atom. Spectrom., **3**, 749-752.
- DUBESSY, J., AUDEOUD, D., WILKINS, R. & KOSZTOLANYI, C., 1982. The use of the Raman microprobe MOLE in the determination of the electrolytes dissolved in the aqueous phase of fluid inclusions. Chem. Geol., **37**, 137-150.
- DUC M. & KAMINSKI P., 1987. Le saturnisme hydrique : aspects médicaux. T.S.M., **82**, 109-115.
- EATON A. N., HUTTON R. C. & HOLLAND J. G., 1992. Application of flow injection sample to inductively coupled plasma-mass spectrometry for geochemical analysis. Chem. Geol., **95**, 63-71.
- EVANS E. H. & EBDON L., 1990. Effect of organic solvents and molecular gases on polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., **5**, 425-430.
- FERGUSON D., MCGUIRE M. J., KOCH B., WOLFE R. L. & AIETA E. M., 1990. Comparing peroxone and ozone for controlling taste and odor compounds, disinfection by-products and microorganisms. J. Am. Water Works Assoc., **82**, 181-191.
- FIGURA P. & McDUFFIE B., 1977. Characterization of the calcium form of chelex-100 for trace metal studies. Anal. Chem., **49**, 1950-1953.
- FIGURA P. & McDUFFIE B., 1979. Use of chelex resin for determination of labile trace metal fractions in aqueous ligand media and comparison of the method with anodic stripping voltametry. Anal. Chem., **51**, 120-125.
- FLORENCE T.M., 1977. Trace metal species in fresh waters. Wat. Res., **11**, 681-687.
- FLORENCE T. M., 1982. The speciation of trace elements in waters. Talanta, **29**, 345-364.
- FLORENCE T. M., 1983. Trace element speciation and aquatic toxicology. Anal. Chem., **2**, 162-166.
- FLORENCE T. M. & BATLEY G. E., 1977. Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc. Talanta, **24**, 151-158.
- FLORENCE T. M. & BATLEY G. E., 1980. Exchange of comments on scheme for classification of heavy metal species in natural waters. Anal. Chem., **52**, 1962-1963.
- GARBARINO J. R. & TAYLOR H. E., 1987. Stable isotope dilution analysis of hydrologic samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Chem., **59**, 1568-1575.
- GILLSON G. R., DOUGLAS D. J., FULFORD J. E., HALLIGAN K. W. & TANNER S. D., 1988. Nonspectroscopic interelement interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Chem., **60**, 1472-1474.
- GINOCCHIO J.C., 1982. Elimination des ions métalliques dans le traitement de l'eau potable. Eau Ind. Nuisances, (70), 55-60.
- GRASSO D., WALTER J., WEBER J.R. & DEKAM J. A., 1989. Effects of preoxidation with ozone on water quality : a case study. J. Am. Water Works Assoc., **81**, 85-92.

- GRAY A. L., 1975. Mass spectrometric analysis of solutions using an atmospheric pressure ion source. Analyst., **100**, 289-299.
- GRAY A.L. & DATE A. R., 1983. Inductively coupled plasma mass spectrometry using continuum flow ion extraction. Analyst., **108**, 1033-1050.
- GRAY A.L., 1985. The ICP as an ion source. Origins, achievements and prospects. Spectrochim. Acta., **40B**, 1525-1537.
- GRAY A. L., 1986. Mass spectrometry with an inductively coupled plasma as an ion source : the influence on ultratrace analysis of background and matrix response. Spectrochim. Acta., **41B**, 151-167.
- GRAY A. L. & WILLIAMS J. G., 1987. System optimisation and the effect on polyatomic, oxide and doubly charged ions response of a commercial inductively coupled plasma spectrometry instrument. J. Anal. Atom. Spectrom., **2**, 599-606.
- GREGOIRE D. C., 1987. The effect of easily ionizable concomitant elements on non-spectroscopic interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. Spectrochim. Acta., **42B**, 895-907.
- GREGOIRE C. R., 1988. Determination of platinum, palladium, ruthenium and iridium geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by electrothermal vaporisation. J. Anal. Atom. Spectrom., **3**, 309-314.
- GUIBAL E., 1990. Contribution à l'étude de la biofixation de l'uranium par un champignon filamenteux : *Mucor Miehi*. Thèse soutenue à l'Université de Lyon.
- HAARHOFF J. & CLEASBY J. L., 1988. Comparing aluminium and iron coagulants for on line filtration of cold water. J. Am. Water Works Assoc., **80**, 168-175.
- HALL E.M. B. & PELCHAT J.C., 1988. Relative merits of two methods of sample introduction in inductively coupled plasma mass spectrometry : electrothermal vaporization and direct sample insertion. J. Anal. Atom. Spectrom., **3**, 791-797.
- HALL G. E.M. & PELCHAT J.C., 1990. Determination of zirconium, niobium, hafnium and tantalum at low levels in geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., **5**, 339-349.
- HAHN L., 1992. L'aluminium résiduel dans le traitement de potabilisation de l'eau, influence de la nature du matériau de filtration. Eau Ind. Nuisances, (155), 37-39.
- HAMON J. L., LAMBLIN H. & REGNIER Y., 1979. Production d'eau potable : efficacité des filières actuelles de traitement pour l'élimination des métaux lourds présents dans l'eau de rivière. Techn. de l'eau et Assainissement., **2**, 13-19.
- HANNAH S. A. & COHEN J. M., 1977. Removal of uncommon trace metals by physical and chemical treatment processes. J. WPCF., **11**, 2297-2309.
- HART B. T. & DAVIES S. H. R., 1977. A batch method for the determination of ion-exchangeable trace metals in natural waters. Aust J. Mar. Freshwater Res., **28**, 397-402.
- HART B. T. & DAVIES S. H. R., 1981. Trace metal speciation in three Victorian lakes. Aust J. Mar. Freshwater Res., **32**, 175-183.

- HEITHMAR E. M., HINNERS T. A., ROWAN J. T. & RIVIELLO J.M., 1990. Minimization of interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry using on-line preconcentration. Anal. Chem., **62**, 857-864.
- HENSHAW J. M., HEITHMAR E. M. & HINNERS. T. A., 1989. Inductively coupled plasma mass spectrometric determination of trace elements in surface waters subject to acidic deposition. Anal. Chem., **61**, 335-342.
- HERRMANN A. G., KNIPPING B., SCHRÖDER K. & BORSTEL L. E. V., 1991. The quantitative analysis of fluid inclusions in marine evaporite. N. Jb. Miner. Mh., **1**, 39-48.
- HERZOG R. & DIETZ F., 1989. ICP-Massenspektrometrie - erfahrungen mit einer neuen analysenmethode in der wasseruntersuchung. Vom Wasser, **73**, 67-109.
- HOLSER W. T., 1963. Chemistry of brine inclusion in Permian salt from Hutchinson, Kansas. 1st symposium on salt, 86-95.
- HORITA, J. FRIEDMAN T. J., LAZAR B. & HOLLAND H. D., 1991. The composition of Permian seawater. Geochim. Cosmochim. Acta, **55**, 417-432.
- HOUEL N., 1984. Elimination des micropolluants minéraux dans les usines de potabilisation : le cas de la région parisienne. J. Franç. Hydrol., **15**, 155-167.
- HOUK R. S., FASSEL V. A., FLESCH G. D., SVEC H. J., GRAY A. L. & TAYLOR C. E., 1980. Inductively coupled argon plasma as an ion source for mass spectrometric determination of trace elements. Anal. Chem., **52**, 2283-2289.
- HUSSON G.P, 1976. Sur l'effet de paroi comme cause d'erreur en provenance des récipients d'échantillonnages en hydrologie analytique . J. Franç. Hydrol., **7**, 33- 44.
- HUTTON R. C. & EATON A.N., 1987. Role of aerosol water vapour loading in inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., **2**, 595-598.
- HUTTON R. C. & EATON A. N., 1988. Analysis of solutions containing high levels of dissolved solids by inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., **3**, 547-550.
- JANGHORBANI M. & TING B. T. G., 1989. Comparison of pneumatic nebulization and hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry for isotopic analysis of selenium. Anal. Chem., **61**, 701-708.
- JARDINE P. M., ZELAZNY L. W. & EVANS J. R., 1986. Solution aluminium anomalies resulting from various filtering materials. Soil Sci. Soc. of Am. Jour., **50**, 891-894.
- JARVIS K.E., GRAY A.L. & HOUK R. S., 1992. Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry. Blackie, Londres 380p.
- JIANSHENG W., SHEN W.L., EVANS H. E., CARUSO J. A. & FRICKE F. L., 1990. Effects of ion-lens tuning and flow injection on non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., **5**, 445-449.
- JOHANSSON E. & LILJEFORS T., 1990. Semi-quantitative estimation of some elements in standards and drinking water by ICP-MS. Applications of Plasma Source Mass Spectrometry, Durham, UK.

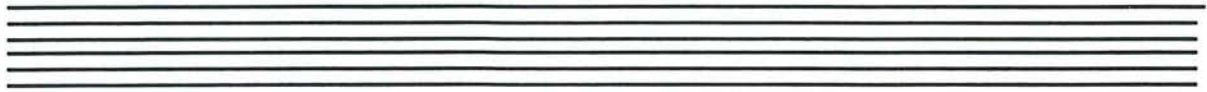
- KENNEDY V. C. & ZELLWEGER G. W., 1974. Filter pore-size effects on the analysis of Al, Fe, Mn and Ti in water. Wat. Resour. Res., **10**, 785-790.
- KOPPENAAL D. W. & QUINTON L. F., 1988. Development and assessment of a helium inductively coupled plasma ionisation source for inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., **3**, 667-672.
- KRAMER J. R., 1965. History of seawater : constant temperature pressure equilibrium models compared to fluid inclusion analyses. Geochim. Cosmochim. Acta, **29**, 921-945.
- L'HOPITAULT J. CI., PHILIPPO A., POMMERY J. & THOMAS P., 1981. Evolution d'une eau de surface en cours des traitement de potabilisation. Comportement des espèces métalliques au contact des matières humiques. J. Franç. Hydrol., **12**, 7-28.
- LAXEN D. P.H & CHANDLER I. M., 1982. Comparison of filtration techniques for size distribution in freshwaters. Anal. Chem., **54**, 1350-1355.
- LAZAR, B. AND HOLLAND, H. D., 1988. The analysis of fluid inclusions in halite. Geochim. Cosmochim. Acta, **52**, 485-490.
- LECOMTE J., 1981. Etude d'un schéma de spéciation du cadmium et du plomb application à l'étude de la préozonation d'eaux de rivière. Thèse présentée à l'Université de Pau.
- LESPE G., POTIN-GAUTHIER M. & ASTRUC A., 1992. ICP-MS : revue des applications à la spéciation des éléments traces dans les milieux aquatiques et biologiques. Envir. Tech., **13**, 207-220.
- LETTERMAN R. D. & DRISCOLL C. T., 1988. Survey of residual aluminium in filtered water. J. Am. Water Works Assoc., **80** , 154-158.
- LIU Y. & INGLE J. D., 1989. Automated two-column ion exchange system for determination of the speciation of trace metals in natural waters. Anal. Chem., **61**, 525- 529.
- LONGERICH H. P., FRYER B. J., STRONG D. F. & KANTIPULY C. J., 1987. Effects of operating conditions of the determination of the rare earth elements by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Spectrochim. Acta, **42B**, 75-92.
- LONGERICH H. P., JENNER G.A., FRYER B. J. & JACKSON S.E., 1990. Inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis of geological samples : a critical evaluation based on case studies. Chem. Geol., **83**, 105-118.
- McCAFFREY, LAZAR B. & HOLLAND H.D., 1987. The evaporation path of seawater and the coprecipitation of Br- and K+ with halite. Jour. Sed. Petrology., **57**, 928-937.
- McCLAIN W. C. & RUSSELL J. E., 1985. Radioactive Waste Isolation. Fifth International Symposium on Salt- Northern Ohio Geological Society.
- McLAREN J. W., MYKYTIUK A. P., WILLIE S.N. & BERMAN S. S., 1985. Determination of trace metals in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with preconcentration on silica-immobilized 8-hydroxyquinoline. Anal. Chem., **57**, 2907-2911.
- McLAREN J.W., BEAUCHEMIN D. & BERMAN S.S., 1987. Application of isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry to the analysis of marine sediments. Anal. Chem., **59**, 610-613.

- MICHAUD-POUSSEL E., 1989. Etude des couplages plasma-spectrométrie de masse en vue d'applications analytiques : mise en oeuvre et espèces observées. Thèse présentée à l'Université de Lyon 175 p.
- MONTIEL A., 1974. Etude de l'élimination de certains oligo-éléments au cours du processus de coagulation-floculation-décantation et d'affinage par le charbon actif. T.S.M., 69, 326-331.
- MONTIEL A., CARRE J., DEVOUCOUX J. & BOUSQUET G., 1981. Conservation des échantillons. T.S.M., 5, 285-290.
- MONTIEL A., WELTE B. & COLMONT M., 1984. Influence du coagulant lors de l'élimination par des micropolluants minéraux par les traitements de clarification. J. Franç. Hydrol., 15, 119-129.
- MONTIEL A., WELTE B., FRANCHET C. & LEGRAND S., 1991. Etude de l'élimination du strontium dans les filières de potabilisation des eaux de surface. Environ. Technol. letters, 12, 797-802.
- MOODY J. R. & LINDSTROM R. M., 1977. Selection and cleaning of plastic for storage trace elements samples. Anal. Chem. 49, 2265-2267.
- MOREL F. M. M. & MORGAN J.J., 1972. A numerical method for computing equilibria in aqueous chemical systems. Envir. Sci. Technol., 6, 58-62.
- MORETTO R., 1987. Etude sédimentologique et géochimique des dépôts de la série salifère paléogène du bassin de Bourg en Bresse. Thèse soutenue à l'Université de Nancy 1, 252 p.
- MORETTO R., 1988. Observations on the incorporation of trace elements in halite of Oligocene salt beds, Bourg-en-Bresse Basin, France. Geochim. Cosmochim. Acta. 52, 2809-2814.
- MORLOT M., ROSIN C., FRANCAIS T., LUKASZKA R., BLACHERE G. & MUNCH C., 1992. Comparaison d'une filière de traitement biologique avec une filière classique : performance de l'élimination, en particulier, des précurseurs d'haloformes. communication aux journées CHA de l'AGHTM, Paris.
- NILSSON R., 1988. Aluminium in natural waters toxicity to fish and man. Heavy metals in the hydrological cycle. Astruc M. et Lester I. N., Ed Selper Ltd., Londres.
- OLIVARES J. A. & HOUK R. S., 1986. Suppression of analyte signal by various concomitant salts in inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Chem., 58, 20-25.
- PARCK C. J. & HALL G. E. M., 1987. Analysis of geological materials by inductively coupled plasma mass spectrometry with sample introduction by electrothermal vaporisation. Part 1. Determination of molybdenum and tungsten. J. Anal. Atom. Spectrom., 2, 473-480.
- PEDRO G. & DELMAS A. B., 1970. Les principes géochimiques de la distribution des éléments-traces dans les sols. Ann. Agrom., 21, 483-518.
- PETRICHENKO O. I., 1973. Methods of studying inclusions in minerals of saline rocks. (en Russe). Mineral. Sb. (L'viv), 27, 263-274.
- PHILIPOT J.M. & PASCAL O., 1984. Elimination spécifique du chrome hexavalent : réalisation industrielle. J. Franç. Hydrol., 15, 131-143.

- PLANTZ M. R., FRITZ J. S., SMITH F. G. & HOUK R.S., 1989. Separation of trace metal complexes for analysis of samples of high salt content by inductively coupled plasma mass spectrometry. Anal. Chem., 61, 149-153.
- PRETTY J. R., EVANS E. H., BLUBAUGH E. A., SHEN W.L., CARUSO J. A. & DAVIDSON T.M., 1990. Minimisation of sample matrix effects and signal enhancement for trace analytes using anodic stripping voltametry with detection by inductively coupled plasma atomic emission and inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., 5, 437-443.
- QURESHI N. & MALMBERG R. H., 1985. Reducing aluminium residuals in finished water. J. Am. Water Works Assoc., 77, 101-108.
- RAMSEY M. H., COLES B. J. C., WILKINSON J. J. & RANKIN A. H., 1992. Single fluid inclusions analysis by laser ablation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry : quantification and validation. J. Anal. Atom. Spectrom., 7, 587-593.
- RICHARD Y. & BERSILLON J. L., 1979. Les métaux lourds dans le traitement des eaux potables. J. Franç. Hydrol., 10, 173-178.
- ROBBE D., MARCHANDISE P., BAUDET D. & MAGNIN A., 1980. Filtration des solutions aqueuses en vue du dosage des cations métalliques. Environ. Technol. letters, 1, 283-290.
- ROEDDER E., 1963. Studies of fluid inclusions II : Freezing data and their interpretation. Geol., 58, 167-210.
- ROEDDER E., D'ANGELO W. M., DORRZAPF A.F. & ARUSCAVAGE P. J., 1987. Composition of fluid inclusions in permian salt beds, Palo Duro Basin, Texas, U.S.A.. Chem. Geol., 61, 79-90.
- ROSIN C., MORLOT M. & HARTEMANN P., 1991. L'ICP/MS : une technique analytique performante pour le dosage des micropolluants minéraux dans l'eau. Analisis, 19, 31-33.
- ROSIN C., MORLOT M., HARTEMANN P. & BOEGLIN J.C., 1991. Application de la méthode par couplage torche à plasma / spectromètre de masse au suivi de l'élimination des métaux lourds sur une filière d'eau potable. T.S.M.L'eau, (3), 147-155.
- ROSIN C. & PAGEL M., 1992. Application of ICP/MS to the analysis of fluid inclusions in halite. 3rd International Conference on Plasma Source Mass Spectrometry, Durham U.K.
- ROSIN C., MORLOT M., GANNE N., HARTEMANN P. & BOEGLIN J.C., 1992a. Interêt de l'ICP/MS pour le dosage des micropolluant minéraux dans l'eau. Colloque A.P.F.H. Apports et interêts des nouvelles technologies pour l'analyse de l'eau.
- ROSIN C., MORLOT M., GANNE N., HARTEMANN P. & BOEGLIN J.C., 1992b. Application de l'ICP/MS à l'étude de l'élimination des micropolluants minéraux sur une filière d'eau potable. Journées Information Eaux, Journée jeunes chercheurs POITIERS.
- ROSIN C., MORLOT M.; GANNE N., HARTEMANN P. & BOEGLIN J.C., 1992c. L'ICP/MS au service de l'environnement.. 9^e Journées Françaises de Spectrométrie de Masse. Metz
- ROSIN C., MORLOT M., HARTEMANN P. & BOEGLIN J.C., 1992d. Inventaire de la micropollution minérale en réseaux de distribution par ICP/MS. Colloque A.P.F.H.

- ROSIN C. & PAGEL M., 1993. Application of ICP/MS to the analysis of fluid inclusions in halite. soumis à Chem. Geol.
- SAUNIER B.M, SELLECK R.E & TRUSSELL R.R, 1983. Preozonation as a coagulant aid in drinking water treatment. J. Am. Water Works Assoc., 75, 239- 246.
- SHABANI M. B., AKAGI T., SHIMIZU H. & MASUDA A., 1990. Determination of trace lanthanides and yttrium in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after preconcentration with solvent extraction and back-extraction. Anal. Chem., 62, 2709-2714.
- SHARP B. L., 1988. Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry, a review, part 1. nebulisers. J. Anal. Atom. Spectrom., 3, 613-652.
- SHEN W.L., CARUSO J. A., FRICKE F. L. & SATZGER D. R., 1990. Electrothermal Vaporisation interface for sample introduction in inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., 5, 451-455.
- SHEPPARD B. S., SHEN W. L., CARUSO J. A., HEITKEMPER D. T. & FRICKE F. L., 1990. Elimination of the argon chloride interference on arsenic speciation in inductively coupled plasma mass spectrometry using ion chromatography. J. Anal. Atom. Spectrom., 5, 431-435.
- SINGER P.C, 1990. Assessing ozonation research needs in water treatment. J. Am. Water Works Assoc., 82, 78-88.
- SOLOMENTSEVA I. M., VELICHANSKAYA L. A. & GERASIMENKO I. G., 1991. Residual aluminium in treated water. Khimiya i Tekhnologiya Vody, 13, 517-534.
- SORBY H. C., 1858. On the microscopical structure of crystals indicating the origin of rocks and minerals. Q. J. Geol. Soc., 14, 453-500.
- SORG T. J. & LOGDSON G. S., 1978. Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics: part 2. J. Am. Water Works Assoc., 70, 379-393.
- SORG T. J., CSANADY M. & GAY S., 1978. Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics: part 3. J. Am. Water Works Assoc., 70, 680-691.
- SORG T. J., LOGDSON S., 1980. Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics: part 5. J. Am. Water Works Assoc., 72, 411-423.
- STEPHEN T., 1963. Solubilities of inorganic and organic compounds. Pergamon press, Oxford.
- STUMM W. & MORGAN J. J., 1962. Chemical aspects of coagulation. J. Am. Water Works Assoc., 54, 971-990.
- SUFFET I. H., 1980. An evaluation of activated carbon for drinking water treatment: a national academy of science report. J. Am. Water Works Assoc., 72, 41-50.
- TESSIER A., CAMPBELL P. G. C. & BISSON M., 1979. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Anal. Chem., 51, 844- 851.

- THOMPSON M., RANKIN A. H., WALTON S. J., HALLS C. & FOO B. N., 1980. The analysis of fluid inclusion decrepitate by inductively-coupled plasma atomic emission spectroscopy : an exploration study. Chem. Geol., **30**, 121-133.
- TING B. T. G. & JANGHORBANI M., 1988. Optimisation of instrumental parameters for the precise measurement of isotope ratios with inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., **3**, 325-336.
- TOURAY, 1976. Activation analysis for liquid inclusions studies : a brief review. Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristal., **99**, 162-164.
- TRASSY C. & MERMET J. M., 1984. Les applications analytiques des plasmas HF. Technique et Documentation- Lavoisier, Paris, 327 p.
- TRUITT R. E. & WEBER J. H., 1979. Influence of fulvic acid on the removal of trace concentrations of cadmium (II), copper (II), and zinc (II) from water by alum coagulation. Wat. Res., **13**, 1171-1177.
- VAN BERKEL W. W., OVERBOSCH A. W., FEENSTRA G. & MAESSEN F. J. M., 1988. Enrichment or artificial sea water. A critical examination of chelex-100 for group-wise analyte pre-concentration and matrix separation. J. Anal. Atom. Spectrom., **3**, 249-257.
- VAUGHAN M.A. & HORLICK G., 1989. Analysis of steels using inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., **4**, 45-50.
- WANG J, SHEN W. L., SHEPPARD B. S., EVANS E.H., CARUSO J. A. & FRICKE F. L., 1990. Effect of ion lenses tuning and flow injection on non-spectroscopic matrix interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom., **5**, 445-449.
- WELTE B., BLES N. & MONTIEL A., 1983. Etude des différentes méthodes de spéciation des métaux lourds dans les sédiments. Environ. Technol. letters, **4**, 79-88.
- WELTE B., MONTIEL A. & OUVRARD J., 1984. Elimination du chrome hexavalent par les traitements de potabilisation des eaux. J. Franç. Hydrol., **15**, 143-153.
- WILSON D. A., VICKERS G. H., HIEFTJE G. M. & ZANDER A. T., 1987. Analytical characteristics of an Inductively coupled plasma-mass spectrometer. Spectrochim. Acta, **42B**, 29-38.
- WILKE O., 1991. Spurenanalytische untersuchung von 154 natürlichen mineralwassern und 7 heilwassern auf gehalt und oxidatiionszustand von mangan, arsen und chrom. Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes. Berlin, 67 p.



ANNEXES



RESULTATS DE L'ETUDE EN FILIERE DE POTABILISATION

| caractéristiques de l'eau de la Moselle | | | | | | | | | |
|---|---------------|------------------------------|-----|--|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|------------------|
| date | débit m3/s | température de l'eau (°C) | pH | oxyd.KMnO ₄ mg O ₂ /l | C.O.T. mg/l | NH ₄ mg/l | NO ₂ mg/l | Ntk mgN/l | turbidité NIU |
| 19/09/90 | 4,9 | 16,5 | 8,8 | 4,1 | 2,61 | 0,16 | 0,05 | 0,22 | 1,4 |
| 24/10/90 | 7,0 | 11,2 | 7,9 | 2,4 | 2,66 | 0,12 | 0,04 | 0,22 | 1,5 |
| 14/11/90 | 41,7 | 8,7 | 7,6 | 4,3 | 2,86 | 0,10 | 0,06 | 0,20 | 3,7 |
| 22/11/90 | 204,0 | 7,7 | 7,9 | 7,8 | 2,67 | 0,30 | 0,07 | 0,23 | 20,4 |
| 18/12/90 | 21,7 | 1,9 | 7,7 | 2,6 | 2,53 | 0,28 | 0,06 | 0,27 | 1,5 |
| 9/01/91 | 185,0 | 5,4 | 7,5 | 3,5 | 3,51 | 0,18 | 0,03 | 0,17 | 7,0 |
| 24/01/91 | 76,6 | 3,3 | 7,7 | 2,5 | 2,90 | 0,10 | 0,03 | 0,16 | 1,4 |
| 20/02/91 | 19,7 | 2,4 | 7,8 | 2,1 | 3,11 | 0,35 | 0,05 | 0,28 | 0,9 |
| 28/03/91 | 37,9 | 7,4 | 8,0 | 2,8 | 3,98 | 0,13 | 0,06 | 0,18 | 2,4 |
| 10/04/91 | 22,0 | 10,5 | 8,5 | 3,1 | 3,00 | 0,23 | 0,07 | 0,15 | 1,9 |
| 17/04/91 | 17,5 | 13,0 | 8,5 | 3,2 | 3,10 | 0,22 | 0,10 | 0,26 | 3,4 |
| 13/05/91 | 21,9 | 12,6 | 7,9 | 3,5 | 2,76 | 0,24 | 0,10 | 0,29 | 1,5 |
| 05/06/91 | 11,0 | 17,2 | 8,8 | 3,1 | 3,00 | 0,25 | 0,14 | 0,42 | 1,8 |
| 19/06/91 | 16,0 | 16,4 | 7,9 | 5,4 | 3,00 | 0,26 | 0,11 | 0,29 | 4,5 |
| 10/07/91 | 10,0 | 23,5 | 8,6 | 5,7 | 3,88 | 0,26 | 0,06 | 0,26 | 3,4 |
| 24/07/91 | 6,0 | 23,0 | 8,9 | 4,4 | 4,02 | 0,14 | 0,04 | 0,34 | 3,2 |
| 07/08/91 | 4,0 | 23,4 | 8,5 | 4,5 | 3,02 | 0,19 | 0,03 | 0,26 | 3,6 |
| 28/08/91 | 3,0 | 21,7 | 9,0 | 6,1 | 3,79 | 0,20 | 0,01 | 0,29 | 4,0 |
| 04/09/91 | 3,0 | 20,5 | 8,4 | 5,2 | 2,38 | 0,20 | 0,02 | 0,25 | 3,2 |
| 18/09/91 | 5,2 | 19,0 | 8,6 | 5,9 | 2,80 | 0,27 | 0,04 | 0,29 | 3,8 |
| 01/10/91 | 44,7 | 13,2 | 7,5 | 7,0 | 4,60 | 0,22 | 0,07 | 0,24 | 2,9 |
| 16/10/91 | 18,0 | 13,4 | 7,7 | 4,1 | 3,00 | 0,22 | 0,06 | 0,18 | 3,2 |
| 6/11/91 | 72,0 | 8,1 | 7,4 | 6,3 | 7,38 | 0,34 | 0,06 | 0,73 | 2,6 |
| 13/11/91 | 95,3 | 8,2 | 7,5 | 4,5 | 3,60 | 0,20 | 0,06 | 0,35 | 4,5 |

Qualité de l'eau en sortie filière pilote

| date | préozonation g/m ³ | sulfate d'aluminium g/m ³ | pH | oxyd. KMnO ₄ mg O ₂ /l | C.O.T. mg/l | NH ₄ mg/l | NO ₂ mg N/l | Ntk mg/l | turbidité NTU |
|----------|----------------------------------|---|------|---|----------------|-------------------------|---------------------------|-------------|------------------|
| 19/09/90 | 3,0 | 26 | 7,34 | 0,36 | 1,36 | 0 | 0 | 0 | 0,1 |
| 24/10/90 | 1,6 | 19 | 7,27 | 0,6 | 1,11 | 0 | 0,03 | 0,05 | 0 |
| 14/11/90 | 1,3 | 18 | 7,55 | 0,75 | 1,35 | 0 | 0,2 | 0,06 | 0,11 |
| 22/11/90 | 2,6 | 70 | 7,02 | 0,6 | 0,94 | 0 | 0,09 | 0,02 | 0,1 |
| 18/12/90 | 1,3 | 23 | 6,99 | 0,59 | 1,16 | 0 | 0,4 | 0,04 | 0,07 |
| 9/01/91 | 1,3 | 69 | 5,76 | 0,28 | 1,43 | 0 | 0,03 | 0,02 | 0,11 |
| 24/01/91 | 1,3 | 27 | 6,81 | 0,78 | 1,97 | 0 | 0,03 | 0,02 | 0,09 |
| 20/02/91 | 0,8 | 23 | 7,25 | 0,56 | 1,59 | 0 | 0,17 | 0,09 | 0,08 |
| 28/03/91 | 1,7 | 27 | 7,06 | 0,29 | 1,68 | 0 | 0 | 0,05 | 0,14 |
| 10/04/91 | 1,5 | 27 | 7,04 | 0,36 | 1,13 | 0 | 0,01 | 0,03 | 0,2 |
| 17/04/91 | 1,6 | 32 | 7,22 | 0,8 | 1,6 | 0 | 0 | 0,05 | 0,14 |
| 13/05/91 | 1,5 | 26 | 7,13 | 1,03 | 1,01 | 0 | 0 | 0,05 | 0,24 |
| 05/06/91 | 1,9 | 38 | 7,05 | 0,8 | 1 | 0,04 | 0 | 0,08 | 0,08 |
| 19/06/91 | 1,6 | 27 | 7,04 | 0,88 | 1 | 0 | 0 | 0,05 | 0,3 |
| 10/07/91 | 1,8 | 48 | 6,98 | 0,72 | 1,17 | 0 | 0 | 0,06 | 0,14 |
| 24/07/91 | 1,7 | 43 | 7,14 | 0,48 | 0,99 | 0 | 0 | 0,06 | 0,12 |
| 07/08/91 | 1,2 | 27 | 6,98 | 0,8 | 0,821 | 0 | 0 | 0,05 | 0,17 |
| 28/08/91 | 1,6 | 35 | 7,21 | 0,36 | 1,18 | 0 | 0 | 0,01 | 0,2 |
| 04/09/91 | 2,1 | 35 | 7,16 | 0,88 | 0,55 | 0 | 0 | 0,04 | 0,18 |
| 18/09/91 | 2,0 | 33 | 7,07 | 0,93 | 1,1 | 0 | 0 | 0,13 | 0,1 |
| 01/10/91 | 1,7 | 40 | 6,90 | 0,72 | 0,8 | 0 | 0 | 0,04 | 0,21 |
| 16/10/91 | 1,2 | 27 | 6,91 | 0,81 | 1,79 | 0 | 0 | 0,06 | 0,16 |
| 6/11/91 | 2,4 | 35 | 6,29 | 2,59 | 1,1 | 0 | 0 | 0,12 | 0,07 |
| 13/11/91 | 2,2 | 32 | 6,33 | 0,63 | 1,3 | 0 | 0 | 0,11 | 0,08 |

Qualité de l'eau en sortie de filière E. Imbeaux

| date | préchloration g/m ³ | sulfate d'aluminium g/m ³ | pH | oxyd. KMnO ₄ mg O ₂ /l | C.O.T. mg/l | NO ₂ mg N/l | Ntk mgN/l | turbidité NIU |
|----------|-----------------------------------|---|------|---|----------------|---------------------------|--------------|------------------|
| 19/09/90 | 1,8 | 28 | 7,35 | 0,84 | 1,73 | 0 | 0,11 | 0,09 |
| 24/10/90 | 2,2 | 13 | 7,34 | 1,01 | 1,63 | 0 | 0,09 | 0 |
| 14/11/90 | 2,4 | 16 | 7,33 | 1,03 | 1,79 | 0,01 | 0,14 | 0,09 |
| 22/11/90 | 3,8 | 45 | 6,96 | 1,59 | 1,82 | 0 | 0,05 | 0,06 |
| 18/12/90 | 3,2 | 18 | 6,94 | 1,07 | 1,98 | 0,01 | 0,07 | 0,08 |
| 9/01/91 | 2,5 | 60 | 7,08 | 0,56 | 1,81 | 0 | 0,08 | 0,12 |
| 24/01/91 | 2,2 | 13 | 7 | 1,33 | 1,95 | 0 | 0,06 | 0,08 |
| 20/02/91 | 2,5 | 18 | 7,46 | 1,2 | 2,77 | 0 | 0,12 | 0,05 |
| 28/03/91 | 2,0 | 18 | 7,04 | 0,82 | 1,43 | 0 | 0,08 | 0,09 |
| 10/04/91 | 2,4 | 21 | 7,04 | 0,72 | 1,51 | 0 | 0,05 | 0,1 |
| 17/04/91 | 2,8 | 31 | 7,04 | 0,82 | 1,4 | 0 | 0,08 | 0,09 |
| 13/05/91 | 2,7 | 24 | 6,99 | 0,96 | 1,51 | 0 | 0,06 | 0,15 |
| 05/06/91 | 2,7 | 35 | 6,94 | 0,88 | 1,5 | 0,01 | 0,08 | 0,07 |
| 19/06/91 | 3,0 | 23 | 7,02 | 1,19 | 1,5 | 0 | 0,1 | 0,08 |
| 10/07/91 | 3,8 | 42 | 6,86 | 0,88 | 1,88 | 0,01 | 0,06 | 0,1 |
| 24/07/91 | 3,6 | 34 | 6,99 | 1,19 | 1,31 | 0 | 0,07 | 0,12 |
| 07/08/91 | 3,5 | 27 | 6,98 | 1,82 | 1,2 | 0 | 0,08 | 0,09 |
| 28/08/91 | 4,1 | 30 | 7,34 | 1,3 | 1,86 | 0 | 0,11 | 0,15 |
| 04/09/91 | 3,4 | 32 | 7,3 | 0,73 | 1,3 | 0 | 0,02 | 0,17 |
| 18/09/91 | 3,3 | 30 | 7,07 | 1,26 | 1,2 | 0 | 0,08 | 0,16 |
| 01/10/91 | 3,9 | 25 | 6,69 | 1,19 | 1,7 | 0 | 0,06 | 0,13 |
| 16/10/91 | 2,5 | 24 | 6,94 | 0,92 | 1,81 | 0 | 0,08 | 0,18 |
| 6/11/91 | 4,4 | 30 | 6,36 | 0,8 | 1,54 | 0 | 0,28 | 0,06 |
| 13/11/91 | 2,9 | 20 | 6,86 | 1,07 | 2,2 | 0 | 0,14 | 0,06 |

| Qualité de l'eau en sortie de filière E. Imbeaux (filtre lent) | | | | | | | |
|--|-----------------------------------|---|------|---|----------------|--------------|------------------|
| date | préchloration g/m ³ | sulfate d'aluminium g/m ³ | pH | oxyd. KMnO ₄ mg O ₂ /l | C.O.T. mg/l | Ntk mgN/l | turbidité NTU |
| 19/09/90 | 1,8 | 28 | 7,36 | 0,72 | 1,53 | 0,14 | 0,11 |
| 24/10/90 | 2,2 | 13 | 7,29 | 0,81 | 1,91 | 0,09 | 0 |
| 14/11/90 | 2,4 | 16 | 7,14 | 0,79 | 1,62 | 0,12 | 0,07 |
| 22/11/90 | 3,8 | 45 | 6,92 | 1,49 | 1,53 | 0,07 | 0,06 |
| 18/12/90 | 3,2 | 18 | 6,96 | 0,99 | 1,79 | 0,06 | 0,07 |
| 9/01/91 | 2,5 | 60 | 7,03 | 0,64 | 2 | 0,07 | 0,13 |
| 24/01/91 | 2,2 | 13 | 7 | 1,01 | 1,86 | 0,04 | 0,09 |
| 20/02/91 | 2,5 | 18 | 7,25 | 1,19 | 2,31 | 0,1 | 0,06 |
| 28/03/91 | 2,0 | 18 | 7,02 | 0,7 | 1,43 | 0,01 | 0,06 |
| 10/04/91 | 2,4 | 21 | 7,07 | 0,68 | 1,5 | 0,08 | 0,09 |
| 17/04/91 | 2,8 | 31 | 7,02 | 0,7 | 1,43 | 0,1 | 0,06 |
| 13/05/91 | 2,7 | 24 | 7,01 | 1 | 1,67 | 0,05 | 0,1 |
| 05/06/91 | 2,7 | 35 | 6,97 | 0,96 | 1,67 | 0,08 | 0 |
| 19/06/91 | 3,0 | 23 | 6,98 | 1,15 | 1,67 | 0,12 | 0,1 |
| 10/07/91 | 3,8 | 42 | 6,88 | 1,03 | 1,69 | 0,07 | 0,13 |
| 24/07/91 | 3,6 | 34 | 6,96 | 1,19 | 1,43 | 0,06 | 0,13 |
| 07/08/91 | 3,5 | 27 | 6,95 | 1,37 | 1,1 | 0,07 | 0,14 |
| 28/08/91 | 4,1 | 30 | 7,53 | 1,2 | 1,5 | 0,12 | 0,13 |
| 04/09/91 | 3,4 | 32 | 7,24 | 0,8 | 1,03 | 0,05 | 0,14 |
| 18/09/91 | 3,3 | 30 | 7,04 | 1,22 | 1,3 | 0,09 | 0,15 |
| 01/10/91 | 3,9 | 25 | 6,76 | 1,19 | 1,4 | 0,07 | 0,15 |
| 16/10/91 | 2,5 | 24 | 6,93 | 0,92 | 1,6 | 0,07 | 0,22 |
| 6/11/91 | 4,4 | 30 | 6,5 | 1,11 | 1,62 | 0,3 | 0,08 |
| 13/11/91 | 2,9 | 20 | 6,8 | 1,15 | 2,2 | 0,14 | 0,1 |

Éléments minéraux présents dans l'eau de la Moselle

| date | Ca mg/l | Na mg/l | Mg mg/l | Li µg/l | B µg/l | Al µg/l | Mn µg/l | Fe µg/l | Cu µg/l | Zn µg/l | Sr µg/l | Y µg/l | Zr µg/l | Mo µg/l | Sn µg/l | Cs µg/l | Ba µg/l | La µg/l | Ce µg/l | Pr µg/l | Nd µg/l | Eu µg/l | Sm µg/l | W µg/l | Tl µg/l | Hg µg/l | Pb µg/l | Bi µg/l | Th µg/l | U µg/l |
|----------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|------------|------------|------------|------------|------------|-----------|
| 19/09/90 | 51 | 16 | 12 | 10 | 69 | 131 | 64 | 170 | 1,3 | 3 | 962 | 0,57 | 1,9 | 1 | 0,16 | 0,6 | 105 | 0,19 | 0,58 | 0,06 | 0,23 | 0,04 | 0,07 | 0 | 0 | 0 | 2,5 | 0,15 | 0,09 | 0,83 |
| 24/10/90 | 45 | 16 | 11 | 8 | 76 | 88 | 43 | 110 | 1,9 | 6 | 520 | 0,18 | 1,85 | 0,37 | 0 | 0,4 | 72,3 | 0,14 | 0,28 | 0,06 | 0,2 | 0,05 | 0,11 | 0,05 | 0,01 | 0 | 3,1 | 0,05 | 0 | 0,61 |
| 14/11/90 | 26 | 7 | 4 | 5 | 29 | 391 | 31 | 320 | 3,5 | 11 | 221 | 0,7 | 0 | 0,5 | 0,09 | 0,6 | 32,2 | 0,16 | 0,31 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,06 | 0,05 | 0,02 | 0 | 3,4 | 0 | 0 | 0,35 |
| 22/11/90 | 13 | 3 | 2 | 37 | 32 | 741 | 98 | 1040 | 5,5 | 20 | 130 | 2,2 | 0,25 | 0 | 0 | 0,8 | 66 | 1,16 | 2,7 | 0,38 | 1,6 | 0,08 | 0,48 | 0 | 0 | 0 | 6,3 | 0 | 0,08 | 0,66 |
| 18/12/90 | 48 | 28 | 8 | 55 | 38 | 101 | 22 | 128 | 4 | 9 | 440 | 0,12 | 0,09 | 0,17 | 0,06 | 0,4 | 65 | 0,1 | 0,15 | 0,02 | 0,01 | 0 | 0 | 0,1 | 0,25 | 0 | 2,1 | 0,07 | 0,1 | 0,53 |
| 9/01/91 | 21 | 5 | 3 | 3 | 29 | 871 | 65 | 540 | 4 | 18 | 153 | 0,24 | 0,35 | 0,27 | 0,2 | 0,3 | 42 | 0,36 | 0,64 | 0,08 | 0,37 | 0,01 | 0,11 | 0,1 | 0,03 | 0 | 0,6 | 0,05 | 0,07 | 0,23 |
| 24/01/91 | 26 | 8 | 6 | 3 | 62 | 193 | 24 | 157 | 5,3 | 18 | 362 | 0,31 | 0,16 | 0,46 | 0 | 0,4 | 69 | 0,14 | 0,25 | 0,04 | 0,49 | 0,02 | 0,05 | 0 | 0 | 0 | 5,9 | 0,03 | 0,06 | 0,34 |
| 20/02/91 | 62 | 16 | 10 | 6 | 106 | 58 | 25 | 158 | 5 | 18 | 580 | 0,07 | 0,28 | 0,3 | 0,26 | 0,4 | 82 | 0,06 | 0,1 | 0,01 | 0,08 | 0 | 0 | 0,04 | 0,02 | 0 | 3 | 0 | 0,17 | 0,53 |
| 28/03/91 | 16 | 5 | 4 | 4 | 76 | 192 | 24 | 226 | 2,2 | 8 | 292 | 0,2 | 0 | 0,4 | 0 | 0,4 | 66 | 0,13 | 0,27 | 0,04 | 0,16 | 0,01 | 0,08 | 0,05 | 0,02 | 0 | 0,7 | 0 | 0,1 | 0,55 |
| 10/04/91 | 29 | 9 | 6 | 4 | 50 | 261 | 38 | 215 | 4,5 | 17 | 443 | 0,17 | 0,07 | 0,4 | 0,25 | 0,3 | 68 | 0,18 | 0,38 | 0,05 | 0,23 | 0,01 | 0,01 | 0,08 | 0 | 0 | 2,7 | 0,08 | 0,06 | 0,85 |
| 17/04/91 | 32 | 10 | 8 | 3 | 55 | 135 | 55 | 161 | 4,5 | 10 | 600 | 0,28 | 0,3 | 0,6 | 0,35 | 0,6 | 59 | 0,2 | 0,4 | 0,05 | 0,24 | 0,01 | 0,15 | 0,13 | 0 | 0 | 2,4 | 0,1 | 0,13 | 1 |
| 13/05/91 | 32 | 11 | 6 | 6 | 57 | 110 | 57 | 150 | 3 | 9 | 391 | 0,22 | 0,3 | 0,4 | 0,2 | 0,6 | 80 | 0,16 | 0,33 | 0,05 | 0,22 | 0,01 | 0,11 | 0,1 | 0 | 0,04 | 1,7 | 0,06 | 0,71 | 0,2 |
| 05/06/91 | 49 | 15 | 11 | 5 | 82 | 126 | 64 | 150 | 1,8 | 0 | 535 | 0,13 | 0,12 | 1 | 0 | 0,4 | 67 | 0,12 | 0,25 | 0,04 | 0,15 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 1 | 0,1 | 0,02 | 0,51 |
| 19/06/91 | 46 | 15 | 11 | 8 | 83 | 274 | 87 | 196 | 3 | 13 | 620 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 0 | 0,6 | 103 | 0,05 | 0,12 | 0,01 | 0,08 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,5 | 0,07 | 0,06 | 0,7 |
| 10/07/91 | 36 | 15 | 8 | 5 | 58 | 140 | 96 | 205 | 4,5 | 14 | 456 | 0,4 | 0,6 | 0,4 | 0 | 0,6 | 36 | 0,2 | 0,48 | 0,06 | 0,26 | 0,01 | 0,1 | 0,2 | 0 | 0 | 2,3 | 0 | 0,4 | 0,4 |
| 24/07/91 | 42 | 13 | 9 | 5 | 58 | 126 | 52 | 159 | 4,5 | 26 | 561 | 0,21 | 0,25 | 0,7 | 0 | 0,4 | 40 | 0,15 | 0,36 | 0,05 | 0,2 | 0,06 | 0 | 0,15 | 0 | 0 | 2 | 0,1 | 0,2 | 0,4 |
| 07/08/91 | 37 | 11 | 7 | 3 | 54 | 158 | 50 | 143 | 3 | 3 | 381 | 0,2 | 0,15 | 0,5 | 0 | 0,4 | 26 | 0,12 | 0,32 | 0,04 | 0,19 | 0 | 0,09 | 0,15 | 0 | 0 | 0,7 | 0 | 0,15 | 0,5 |
| 28/08/91 | 68 | 16 | 14 | 5 | 105 | 157 | 77 | 121 | 2 | 6 | 823 | 0,2 | 0,2 | 1 | 0 | 0,4 | 84 | 0,34 | 0,89 | 0,11 | 0,45 | 0,04 | 0,25 | 0,2 | 0 | 0 | 2,6 | 0,07 | 0,2 | 0,7 |
| 04/09/91 | 48 | 16 | 12 | 5 | 106 | 105 | 78 | 138 | 14 | 10 | 933 | 0,2 | 0 | 0,8 | 0,1 | 0,4 | 48 | 0,12 | 0,24 | 0,04 | 0,15 | 0,02 | 0,04 | 0 | 0 | 0 | 1,3 | 0 | 0,1 | 0,8 |
| 18/09/91 | 40 | 17 | 8 | 5 | 102 | 111 | 23 | 130 | 5 | 11 | 575 | 0,2 | 0 | 0,9 | 0 | 0,4 | 38 | 0,13 | 0,33 | 0,05 | 0,16 | 0,05 | 0,03 | 0,15 | 0 | 0 | 0,6 | 0 | 0,03 | 0,6 |
| 01/10/91 | 17 | 10 | 3 | 4 | 25 | 223 | 19 | 490 | 2 | 5 | 218 | 0,4 | 0,4 | 0,3 | 0 | 0,6 | 18 | 0,2 | 0,6 | 0,08 | 0,34 | 0,14 | 0,02 | 0 | 0 | 0 | 0,4 | 0,1 | 0,1 | 0,4 |
| 16/10/91 | 29 | 12 | 6 | 6 | 38 | 55 | 11 | 610 | 1,8 | 6 | 329 | 1 | 0,2 | 0,2 | 0,9 | 1 | 20 | 0,2 | 0,3 | 0,1 | 0,13 | 0,06 | 0,09 | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 0,11 | 0,11 | 0,53 |
| 6/11/91 | 17 | 7 | 4 | 3 | 53 | 57 | 15 | 160 | 2,5 | 5 | 333 | 0,4 | 0 | 0,1 | 0 | 0,8 | 28 | 0,2 | 0,4 | 0,1 | 0,1 | 0,05 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0,4 | 0 | 0,1 | 0,5 |
| 13/11/91 | 25 | 6 | 4 | 5 | 48 | 58 | 14 | 239 | 2 | 6 | 285 | 0,3 | 0 | 0,2 | 0 | 0,8 | 23 | 0,13 | 0,3 | 0,05 | 0,02 | 0,05 | 0,02 | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 0 | 0,1 | 0,4 |

Éléments minéraux présents en sortie de filière pilote

| date | Li | B | Al | Mn | Fe | Cu | Zn | Sr | Y | Zr | Mo | Sb | Sn | Cs | Ba | La | Ce | Pr | Nd | Eu | Sm | W | Tl | Hg | Pb | Bi | Th | U |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l |
| 19/09/90 | 10 | 68 | 15,8 | 0,0 | 0 | 5,1 | 10,8 | 992 | 0,14 | 0,17 | 1,2 | 1,5 | 0 | 0,38 | 89 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,1 | 0,08 | 0 | 0 |
| 24/10/90 | 7 | 83 | 5,7 | 4,6 | 0 | 1 | 10,2 | 459 | 0,03 | 0,25 | 0,38 | 1,3 | 0 | 0,31 | 84 | 0,02 | 0,03 | 0,02 | 0,02 | 0 | 0 | 0,03 | 0,01 | 0 | 0,3 | 0 | 0 | 0 |
| 14/11/90 | 5 | 32 | 18,9 | 11,5 | 0 | 0 | 2,7 | 227 | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 0 | 0,4 | 30 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 22/11/90 | 28 | 33 | 5,4 | 4,5 | 0 | 0 | 1,5 | 218 | 0 | 0 | 0 | 0,33 | 0 | 0,25 | 51 | 0,05 | 0,05 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18/12/90 | 57 | 37 | 3,6 | 1,5 | 0 | 1,2 | 2,8 | 430 | 0,02 | 0,02 | 0,3 | 0,7 | 0,2 | 0,36 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,07 | 0 | 0 | 5,7 | 0,03 | 0,13 | 0,03 |
| 9/01/91 | 1 | 27 | 136 | 17,0 | 0 | 4 | 13,6 | 166 | 0,02 | 0 | 0,33 | 0,32 | 0,3 | 0,14 | 51 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,65 | 0,05 | 0 | 6,1 | 0,1 | 0,1 | 0,01 |
| 24/01/91 | 3 | 48 | 9,1 | 2,9 | 0 | 1 | 5 | 356 | 0,03 | 0,2 | 0,7 | 0,45 | 0 | 0,35 | 52 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,04 | 0 |
| 20/02/91 | 5 | 112 | 22,0 | 3,8 | 1 | 2 | 7 | 627 | 0 | 0 | 0,21 | 0,62 | 0 | 0,34 | 84 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,06 | 0 | 0 | 2,7 | 0,1 | 0,37 | 0 |
| 28/03/91 | 3 | 78 | 10,0 | 0,8 | 0 | 0,7 | 6,4 | 337 | 0 | 0 | 0,38 | 0,35 | 0 | 0,2 | 44 | 0,01 | 0,01 | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0,04 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 10/04/91 | 4 | 43 | 19,0 | 1,0 | 0 | 1,6 | 7 | 454 | 0,01 | 0,08 | 0,5 | 0,7 | 0,3 | 0,3 | 58 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,06 | 0 | 0,1 | 1 | 0,09 | 0 | 0 |
| 17/04/91 | 4 | 51 | 16,0 | 1,5 | 0 | 3 | 7,5 | 565 | 0,03 | 0,15 | 0,5 | 0,8 | 0,3 | 0,33 | 59 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,08 | 0 | 0 | 1,7 | 0,08 | 0,07 | 0,02 |
| 13/05/91 | 5 | 52 | 19,0 | 1,3 | 2 | 1,5 | 5,5 | 439 | 0,03 | 0,08 | 0,36 | 1 | 0,2 | 0,42 | 72 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,06 | 0 | 0,1 | 0,7 | 0,02 | 0,01 | 0,01 |
| 05/06/91 | 6 | 50 | 6,5 | 0,7 | 1 | 2 | 0 | 540 | 0,01 | 0,5 | 0,5 | 0,9 | 0,2 | 0,4 | 69 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,05 | 0 | 0 | 0,24 | 0,01 | 0,01 | 0,15 |
| 19/06/91 | 6 | 66 | 17,0 | 0,8 | 0 | 1,1 | 5,5 | 620 | 0,05 | 1 | 0,38 | 0,5 | 0 | 0,36 | 89 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,4 | 0,1 | 0,08 | 0,01 |
| 10/07/91 | 5 | 61 | 15,0 | 1,3 | 0 | 2,8 | 6,5 | 545 | 0,14 | 0,8 | 0,7 | 0,4 | 0 | 0,44 | 35 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,6 | 0 | 0 | 0 |
| 24/07/91 | 4 | 62 | 21,0 | 0,0 | 0 | 1 | 2,4 | 568 | 0,02 | 0,1 | 0,6 | 0,4 | 0 | 0,32 | 36 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,01 |
| 07/08/91 | 3 | 51 | 16,0 | 0,5 | 0 | 1 | 4,3 | 385 | 0 | 0,1 | 0,6 | 0,3 | 0 | 0,3 | 24 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,01 |
| 28/08/91 | 5 | 82 | 39,0 | 35,0 | 4 | 6 | 50 | 794 | 0 | 0,1 | 1 | 0,4 | 0 | 0,26 | 80 | 0,13 | 0,24 | 0,03 | 0,15 | 0 | 0 | 0,18 | 0 | 0 | 3,9 | 0 | 0,1 | 0,02 |
| 04/09/91 | 6 | 102 | 13,0 | 0,4 | 18 | 5 | 4 | 916 | 0 | 0 | 1 | 0,4 | 0 | 0,35 | 43 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 |
| 18/09/91 | 5 | 100 | 8,0 | 0,6 | 0 | 4 | 5 | 675 | 0 | 0 | 0,8 | 1 | 0 | 0,3 | 31 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,1 | 0 | 0 |
| 01/10/91 | 4 | 37 | 9,0 | 0,9 | 0 | 2 | 1 | 235 | 0,21 | 0,1 | 0,5 | 1 | 0 | 0,6 | 11 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,15 | 0 |
| 16/10/91 | 4 | 37 | 5,0 | 0,1 | 0 | 1 | 3 | 309 | 0,01 | 0,03 | 0,2 | 0,5 | 0 | 0,4 | 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,1 | 0,15 | 0 |
| 6/11/91 | 5 | 19 | 2,0 | 0,0 | 14 | 0,4 | 1,5 | 183 | 0 | 0 | 0,1 | 1 | 0 | 0,8 | 41 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 13/11/91 | 5 | 20 | 1,0 | 0,4 | 34 | 0,5 | 0 | 170 | 0 | 0 | 0,2 | 1,2 | 0 | 0,8 | 18 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Éléments minéraux présents en sortie de filière E Imbeaux

| date | Li | B | Al | Mn | Fe | Cu | Zn | Sr | Y | Zr | Mo | Sb | Sn | Cs | Ba | La | Ce | Pr | Nd | Eu | Sm | W | Tl | Hg | Pb | Bi | Th | U |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l |
| 19/09/90 | 9 | 69 | 46 | 0 | 0 | 1,6 | 4 | 946 | 0,13 | 0 | 0,9 | 1,4 | 0 | 0,38 | 101 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0,11 | 0 | 0,39 |
| 24/10/90 | 7 | 94 | 33 | 1 | 0 | 0,8 | 4 | 444 | 0,04 | 0,37 | 0,46 | 1,3 | 0 | 0,3 | 79 | 0 | 0,05 | 0,04 | 0,04 | 0 | 0 | 0,04 | 0 | 0 | 0,86 | 0,07 | 0 | 0,27 |
| 14/11/90 | 5 | 29 | 32 | 1,1 | 0 | 1,5 | 7 | 224 | 0 | 0 | 0 | 0,55 | 0 | 0,31 | 29,6 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0 | 0 | 0,25 | 0 | 0 | 0,03 |
| 22/11/90 | 28 | 22 | 36 | 10 | 0 | 3,9 | 14 | 180 | 0,13 | 0 | 0 | 0,36 | 0 | 0,17 | 52 | 0,1 | 0,12 | 0,02 | 0,1 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 0 | 0,6 | 0 | 0,02 | 0,03 |
| 18/12/90 | 58 | 39 | 76 | 6,1 | 0 | 3,8 | 15 | 430 | 0,17 | 0,16 | 0,17 | 0,7 | 0,18 | 0,36 | 70 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,6 | 0,06 | 0,05 | 0,10 |
| 9/01/91 | 0 | 21 | 91 | 4 | 0 | 1,6 | 6 | 169 | 0,01 | 0,15 | 0,38 | 0,37 | 0,8 | 0,1 | 42 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,06 | 0,02 | 0 | 2,7 | 0,1 | 0,13 | 0,02 |
| 24/01/91 | 3 | 65 | 22 | 1,8 | 0 | 2 | 10 | 399 | 0,04 | 0,1 | 0,52 | 0,5 | 0 | 0,34 | 54 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,15 | 0 | 0,06 | 0,07 |
| 20/02/91 | 5 | 111 | 32 | 0,4 | 3 | 5 | 11 | 620 | 0,03 | 0,32 | 0,33 | 0,67 | 0,03 | 0,37 | 90 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,01 | 0 | 0,4 | 0,39 | 1,66 | 0,47 |
| 28/03/91 | 3 | 77 | 40 | 2,9 | 1 | 2 | 10 | 362 | 0,02 | 0 | 0,34 | 0,38 | 0 | 0,23 | 57 | 0 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0 | 0 | 0,05 | 0,02 | 0 | 0,6 | 0 | 0 | 0,07 |
| 10/04/91 | 4 | 44 | 33 | 1,6 | 0 | 3 | 7 | 440 | 0,08 | 0,14 | 0,5 | 0,8 | 0,47 | 0,34 | 56 | 0 | 0,02 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,05 | 0 | 0 | 1,3 | 0,01 | 0,01 | 0,10 |
| 17/04/91 | 4 | 57 | 20 | 1,7 | 1 | 3 | 8 | 602 | 0,03 | 0,22 | 0,5 | 0,8 | 0,26 | 0,33 | 65 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,17 | 0 | 0 | 1,6 | 0,26 | 0,05 | 0,15 |
| 13/05/91 | 3 | 77 | 40 | 2,9 | 7 | 2 | 10 | 362 | 0,02 | 0 | 0,34 | 0,38 | 0 | 0,23 | 79 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,07 | 0 | 0,36 | 1 | 0,03 | 0,01 | 0,06 |
| 05/06/91 | 5 | 73 | 26 | 2,6 | 0 | 2 | 0 | 585 | 0,03 | 0,16 | 0,5 | 0,8 | 0,2 | 0,4 | 75 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,08 | 0 | 0 | 0,2 | 0,01 | 0,02 | 0,06 |
| 19/06/91 | 7 | 69 | 38 | 6,1 | 12 | 12,3 | 3 | 674 | 0,1 | 1 | 0,34 | 0,5 | 0 | 0,33 | 94 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,3 | 0,1 | 0,08 | 0,08 |
| 10/07/91 | 5 | 61 | 15 | 1,3 | 1 | 2,8 | 7 | 545 | 0,14 | 0,8 | 0,7 | 0,4 | 0 | 0,44 | 41 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,5 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0,2 | 0,10 |
| 24/07/91 | 5 | 60 | 35 | 0,6 | 0 | 1 | 5 | 552 | 0,05 | 0,15 | 0,7 | 0,5 | 0 | 0,34 | 37 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,04 |
| 07/08/91 | 3 | 49 | 46 | 39 | 0 | 7,5 | 9 | 452 | 0,03 | 0,1 | 0,6 | 0,3 | 0 | 0,3 | 37 | 0 | 0,02 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 1,3 | 0 | 0,1 | 0,04 |
| 28/08/91 | 5 | 93 | 98 | 1,8 | 22 | 7 | 11 | 829 | 0,1 | 0,2 | 1 | 0,4 | 0 | 0,4 | 83 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 2 | 0,1 | 0,17 | 0,24 |
| 04/09/91 | 6 | 99 | 46 | 1,2 | 12 | 4 | 7 | 938 | 0,1 | 0,3 | 1 | 0,4 | 0 | 0,4 | 46 | 0,1 | 0,11 | 0,06 | 0,06 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,2 | 0,1 | 0,14 | 0,35 |
| 18/09/91 | 6 | 102 | 29 | 1 | 0 | 6 | 8 | 675 | 0,12 | 0 | 0,8 | 1 | 0 | 0,46 | 40 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0 | 0,5 | 0 | 0,02 | 0,11 |
| 01/10/91 | 4 | 26 | 20 | 0,5 | 0 | 0 | 4 | 206 | 0,12 | 0 | 0,4 | 1,1 | 0 | 0,4 | 14 | 0 | 0,03 | 0,02 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,07 | 0,03 | 0,01 |
| 16/10/91 | 5 | 37 | 19 | 1,8 | 0 | 3,5 | 10 | 309 | 0,03 | 0,1 | 0,2 | 0,6 | 0,2 | 0,5 | 20 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,24 | 0 | 0,03 | 0,02 |
| 6/11/91 | 5 | 16 | 13 | 2 | 9 | 1,5 | 10 | 169 | 0,1 | 0 | 0,1 | 1 | 0 | 0,7 | 43 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,05 |
| 13/11/91 | 5 | 25 | 8 | 3 | 9 | 8,7 | 19 | 208 | 0,1 | 0 | 1,1 | 1,3 | 0 | 0,8 | 16 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,04 |

Éléments minéraux présents en sortie de filière E Imbeaux (filtre lent)

| date | Li | B | Al | Mn | Fe | Cu | Zn | Sr | Y | Zr | Mo | Sb | Sn | Cs | Ba | La | Ce | Pr | Nd | Eu | Sm | W | Tl | Hg | Pb | Bi | Th | U |
|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l | µg/l |
| 19/09/90 | 10 | 69 | 42 | 0 | 0 | 0,2 | 6 | 1096 | 0,17 | 0 | 1 | 1,4 | 0 | 0,37 | 121 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,8 | 0,2 | 0 | 0,41 |
| 24/10/90 | 7 | 94 | 24 | 0,3 | 0 | 0 | 3,4 | 454 | 0,05 | 0,18 | 0,49 | 1,3 | 0 | 0,31 | 77,2 | 0,1 | 0,06 | 0,08 | 0 | 0 | 0,04 | 0,04 | 0 | 0 | 0,54 | 0,08 | 0 | 0,27 |
| 14/11/90 | 5 | 32 | 35 | 1,2 | 0 | 1,7 | 6,5 | 229 | 0 | 0 | 0 | 0,53 | 0 | 0,35 | 30,8 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0,01 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0 | 0,03 |
| 22/11/90 | 33 | 24 | 23 | 0,8 | 0 | 1,2 | 6,6 | 217 | 0,1 | 0 | 0 | 0,36 | 0 | 0,25 | 54 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18/12/90 | 58 | 39 | 24 | 2 | 0 | 2,2 | 7,7 | 430 | 0,03 | 0,12 | 0,1 | 0,8 | 0,04 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0 | 0,11 | 0,3 | 0,3 | 0,1 | 0,07 |
| 9/01/91 | 1 | 21 | 29 | 2,5 | 0 | 1,1 | 5 | 170 | 0,02 | 0,02 | 0,5 | 0,33 | 0,19 | 0,07 | 39 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,07 | 0,06 | 0,02 | 0 | 0,12 | 0,21 | 0,3 | 0,01 |
| 24/01/91 | 3 | 62 | 17 | 0,8 | 0 | 2 | 10,5 | 315 | 0,04 | 0,46 | 0,07 | 0,45 | 0 | 0,34 | 52 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 1,2 | 0 | 0,1 | 0,2 |
| 20/02/91 | 5 | 106 | 36 | 0,7 | 3 | 3,2 | 12 | 651 | 0,04 | 0,31 | 0,4 | 0,67 | 0,3 | 0,4 | 91 | 0 | 0,03 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0,1 | 0,03 | 0 | 1,3 | 1,7 | 0,2 | 0,55 |
| 28/03/91 | 3 | 78 | 19 | 1,7 | 10 | 21,6 | 9 | 318 | 0,02 | 0 | 0,35 | 0,37 | 0 | 0,22 | 52 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,13 | 0,05 | 0,05 | 0 | 0,6 | 0 | 0 | 0,07 |
| 10/04/91 | 4 | 46 | 278 | 1,7 | 0 | 3 | 9 | 470 | 0,04 | 0,06 | 0,4 | 0,8 | 0,93 | 0,37 | 73 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,06 | 0,05 | 0 | 0 | 2,4 | 0,13 | 0 | 0,11 |
| 17/04/91 | 4 | 57 | 22 | 1,8 | 10 | 3 | 9 | 585 | 0,04 | 0,4 | 0,67 | 0,8 | 0,38 | 0,33 | 66 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,17 | 0 | 0 | 1,5 | 0,6 | 0,2 | 0,17 |
| 13/05/91 | 4 | 78 | 19 | 1,7 | 5 | 21,6 | 9 | 318 | 0,02 | 0 | 0,35 | 0,37 | 0 | 0,22 | 82 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,15 | 0,07 | 0 | 0,72 | 1,5 | 0,08 | 0,1 | 0,04 |
| 05/06/91 | 5 | 82 | 22 | 2 | 4 | 1 | 0 | 541 | 0,04 | 0,7 | 0,4 | 0,9 | 0 | 0,04 | 74 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,04 | 0,08 | 0 | 0 | 0,37 | 0,01 | 0 | 0,05 |
| 19/06/91 | 7 | 69 | 25 | 1,7 | 3 | 1 | 7 | 660 | 0,1 | 2,3 | 0,35 | 0,9 | 0 | 0,35 | 95 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,18 | 0,2 | 0,09 |
| 10/07/91 | 5 | 64 | 26 | 11 | 2 | 2,5 | 8 | 568 | 0,7 | 1,3 | 0,8 | 0,4 | 0 | 0,78 | 42 | 0,4 | 0,04 | 0,14 | 0 | 0,14 | 0,5 | 0,5 | 0 | 0 | 1,1 | 0 | 0,2 | 0,2 |
| 24/07/91 | 5 | 61 | 35 | 0,8 | 0 | 3,8 | 35 | 558 | 0,05 | 0,2 | 0,7 | 0,4 | 0 | 0,37 | 37 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 1 | 0 | 0 | 0,5 | 0 | 0,1 | 0,04 |
| 07/08/91 | 3 | 49 | 31 | 0,4 | 4 | 1,7 | 5,6 | 430 | 0,03 | 0,1 | 0,6 | 0,3 | 0 | 0,3 | 36 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,1 | 0,04 |
| 28/08/91 | 5 | 91 | 41 | 1,2 | 5 | 5 | 8 | 824 | 0,1 | 0,3 | 1,1 | 0,4 | 0,41 | 0,3 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,2 | 0 | 0,2 | 1,2 | 1,2 | 0,1 | 0,25 |
| 04/09/91 | 5 | 105 | 36 | 3 | 17 | 6 | 11 | 929 | 0,1 | 0,4 | 1 | 0,4 | 1 | 0,4 | 46 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 | 0,4 | 0,13 | 0,3 | 0,4 |
| 18/09/91 | 5 | 103 | 111 | 54 | 0 | 6 | 13 | 612 | 0,14 | 0,1 | 1 | 1 | 0 | 0,5 | 37 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,1 | 0 | 0 | 1,2 | 0 | 0 | 0,11 |
| 01/10/91 | 5 | 28 | 25 | 0,2 | 0 | 3 | 4 | 201 | 0,13 | 0,1 | 0,4 | 1,1 | 0,2 | 0,5 | 13 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,04 | 0 | 0,01 |
| 16/10/91 | 6 | 36 | 21 | 0,8 | 0 | 1,9 | 7 | 314 | 0,3 | 0,6 | 0,2 | 0,9 | 0,7 | 0,6 | 19 | 0,1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,6 | 0,3 | 0,6 | 0,4 | |
| 6/11/91 | 5 | 13 | 21 | 1,5 | 10 | 0,5 | 8 | 165 | 0,08 | 0 | 0,1 | 1 | 0 | 0,7 | 44 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,04 |
| 13/11/91 | 5 | 27 | 11 | 4 | 1 | 3 | 16 | 207 | 0,08 | 0 | 0,8 | 1,3 | 0 | 0,8 | 22 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,1 | 0,03 |



DEMANDE D'IMPRIMATUR





DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE NANCY I, mention Chimie et microbiologie de l'Eau

présenté par : Christophe ROSIN

SUJET : Application du couplage Torche Plasma / Spectrométrie de Masse à la recherche d'éléments traces en eau potable et dans des saumures.

* JURY : P. HARTEMANN, Professeur - Président du Jury
M. ASTRUC * (Professeur)
M. PAGEL * (Directeur de Recherche CNRS)
O. EVRARD
M. MORLOT
L. MOUNIER

Date de soutenance : 14 Juin 1993

| | |
|---|--|
| <p>Vu et approuvé</p> <p>Nancy, le 21 04 93</p> <p>Le Président de Jury de Thèse,</p>  | <p>Vu et approuvé</p> <p>Nancy, le 18 mai 93</p> <p>Le Responsable du Groupe de Formation Doctorale "Biologie-Médicament",</p>  <p>G. SIEST</p> |
| <p>Vu et approuvé,</p> <p>Nancy, le 19 MAI 1993</p> <p>Le Doyen de la Faculté,</p>  <p>C. VIGNERON,</p> | <p>Vu et approuvé,</p> <p>Nancy, le 25 MAI 1993 n° 191</p> <p>Le Président de l'Université de Nancy</p>  <p>M. BOULANGÉ</p> |

* Indiquer les rapporteurs.