



# LA SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

## TECHNIQUES DE SÉPARATION CHIMIQUE

### DESCRIPTION DU PRINCIPE DE LA TECHNIQUE

Pour la chimie, la spéciation définit l'**état de valence et/ou les états de complexation** des éléments chimiques, métaux et métalloïdes (arsenic III ou V, antimoine III ou V, chrome III ou VI, mercure élémentaire, inorganique et méthylmercure,...) (Conil et Clozel, 1999). En sciences du sol, la notion de spéciation a une portée plus générale : il s'agit de l'**association des métaux et métalloïdes (cations ou anions) avec les différentes phases porteuses du sol** (matrices) qui, selon les ions, influe sur la distribution (localisation) de ces derniers au sein ou à la surface des phases porteuses.

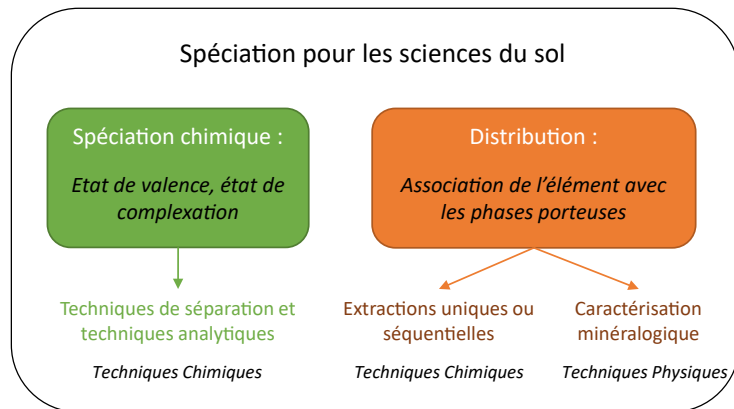
Il existe plusieurs techniques complémentaires de caractérisation de la spéciation des métaux et métalloïdes :

- techniques physiques (voir fiche « caractérisation minéralogique »),
- techniques chimiques (voir fiche « extraction séquentielle » et présente fiche).

Les techniques mises en œuvre peuvent être plus ou moins

simples, rapides et coûteuses. Le choix de la technique dépend à la fois des éléments chimiques, des objectifs et des enjeux de l'étude.

Pour caractériser la **spéciation chimique** des métaux et métalloïdes, et quantifier la distribution massique de chaque forme dans les sols, eaux ou végétaux, plusieurs techniques sont disponibles. Pour les sols, la spéciation implique une première étape d'extraction (conservative) des espèces, non nécessaire pour les eaux. Ensuite, les techniques consistent à combiner une **séparation chimique et/ou physico-chimique** avec un ou plusieurs réactifs spécifiques à l'élément étudié et une **analyse de la solution obtenue**. L'étude de la spéciation chimique permet **d'appréhender la mobilité et les mécanismes de transfert** des polluants et de **comprendre leur comportement** actuel et/ou futur, **prévoir les évolutions** selon les conditions du milieu et **évaluer les enjeux environnementaux et sanitaires** associés.



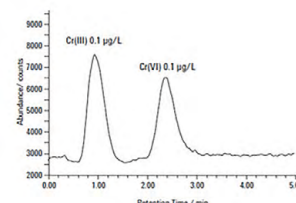
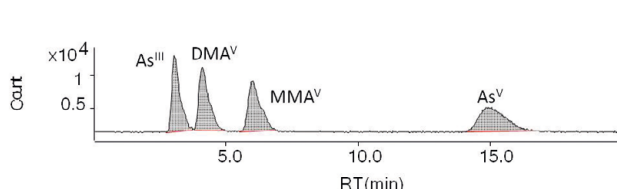
*Définition et techniques de caractérisation de la spéciation des métaux et métalloïdes.*

## CONTEXTE D'UTILISATION

L'étude de la spéciation chimique est principalement utilisée sur des sites avec des contaminations en métaux et métalloïdes qui présentent des états de valence différents.

Les techniques analytiques qui déterminent la spéciation

chimique s'utilisent **en complément de l'analyse de la teneur totale** en polluant qui ne permet pas d'en distinguer les formes chimiques.



© Ineris

Chromatogrammes montrant la séparation des formes chimiques de l'arsenic (As) et du chrome (Cr) obtenus par LC-ICP-MS

# LA SPÉCIATION DES ÉLÉMENTS TRACES MÉTALLIQUES

## À quelle étape ?

L'étude de la spéciation chimique est essentiellement réalisée lors de l'étape de **diagnostic d'un site pollué** et du choix de la démarche de gestion du site (interprétation de l'état des milieux (IEM) et plan de gestion (PG)) ou pour le **suivi environnemental d'un site**.

La connaissance de la spéciation chimique permet :

- Une meilleure évaluation des expositions et des risques sanitaires lors de l'**interprétation de l'état des milieux (IEM) ou du plan de gestion (PG)** ;
- Le choix de VTR spécifiques à la forme chimique à utiliser, si elles sont disponibles (VTR orales spécifiques disponibles pour le Cr(III) et le Cr(VI), ce qui n'est pas le cas pour l'As(III) et l'As(V)) ;
- L'accès à une information importante car la toxicité, la mobilité, la biodisponibilité et la bioaccessibilité (voir fiche associée) d'un métal dans les sols dépendent également de sa spéciation, qui influence ses interactions et son affinité pour les autres constituants du sol ;
- Le choix de données écotoxicologiques spécifiques et de concentrations sans effet prévisible pour l'environnement associées à la forme chimique en présence ;
- L'amélioration de la connaissance de l'accumulation des métaux et métalloïdes dans les denrées alimentaires (plantes potagères, poissons). Par exemple, l'accumulation dans les plantes potagères varie selon la substance, sa spéciation, les paramètres physico-chimiques des sols, les espèces cultivées, les variétés et les organes. En ce qui concerne le Cr(VI), ce dernier s'accumule moins que le Cr(III) dans les poissons, a contrario dans les invertébrés, le Cr(VI) s'accumule plus que le Cr(III). Le Hg est toxique pour les êtres humains et présente un problème environnemental car les formes organiques peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire.

## POLLUANTS CONCERNÉS

L'étude de la spéciation chimique s'applique aux métaux et métalloïdes rencontrés fréquemment dans les sites pollués et qui existent sous différents états d'oxydation : As, Cr, Hg et Sb. Des techniques de spéciations chimiques sont également

## MATÉRIEL NÉCESSAIRE

Le matériel pour le prélèvement des échantillons de chacune des matrices concernées (sols, eaux, végétaux) est identique à celui pour leur prélèvement pour analyses chimique classique.

Le matériel nécessaire au laboratoire dépend de la matrice, des métaux et métalloïdes et de la technique analytique mise en œuvre. Il est composé :

## MÉTHODOLOGIE

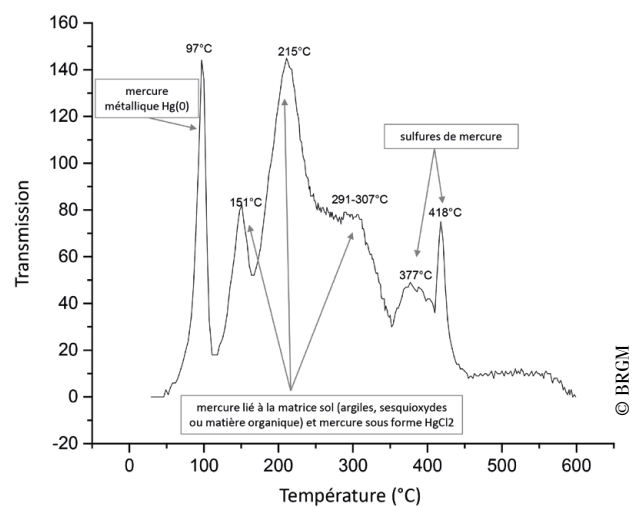
### Préparation des échantillons

L'échantillon utilisé pour les analyses chimiques classiques peut être utilisé car les prises d'essais sont très faibles (quelques grammes).

Les échantillons de sols ou de végétaux collectés suivent une étape de préparation en laboratoire préalable aux analyses. Selon la technique choisie, les échantillons suivent

Connaître la spéciation chimique argumente le choix de techniques de dépollution lors de l'élaboration du **plan de gestion (PG)** et peut être nécessaire lors des essais de faisabilité du **plan de conception des travaux (PCT)** ou pour le **suivi de dépollution**. La spéciation des éléments influence leur comportement et leur toxicité, ce qui permet d'orienter le choix de la technique. Par exemple, le Cr(VI) est fortement soluble et toxique, et le Cr(III) est moins toxique et très peu soluble.

Enfin, l'étude de la spéciation permet de réaliser la **surveillance environnementale**, en s'assurant que les métaux et métalloïdes concernés sont bien sous la ou les formes chimiques attendues (résultats de dépollution, apparition de nouvelles formes, contraintes réglementaires...).



Thermogramme d'un sol pollué au mercure avec différentes formes (Hg(0)) et espèces du mercure (HgS) obtenu par thermodésorption

disponibles pour les différentes formes de l'étain, du sélénium, de l'uranium et du brome, mais ne sont pas abordés dans cette fiche.

- du matériel de laboratoire nécessaire à la réalisation de l'extraction (bouteilles, flacons, colonnes, tubes à centrifuger, agitateur mécanique, centrifugeuse,...),
- de réactifs spécifiques,
- de résine pour une matrice eau,
- de dispositifs analytiques pour caractériser les composés et connaître leur concentration.

un séchage à l'étuve (température < 40°C) et un tamisage (selon la fraction en cohérence avec les objectifs de l'étude) ou une étape d'extraction pour faire passer l'élément de la phase solide à la phase eau, sans altérer la spéciation. L'étape d'extraction pour les végétaux nécessite une mise au point préalable car elle dépend de chaque type de végétal.

Pour les échantillons d'eau, le prélèvement est également

réalisé de manière classique, mais il est important de stopper le processus d'oxydation des formes réduites pour certains éléments comme l'As, le Mo et le Se [2]. Il est possible de filtrer à 0,22 µm dans un tube stérile plein d'azote et de transporter l'échantillon au frais ce qui permet de stopper la réaction ou de réaliser immédiatement la séparation chimique sur le terrain à l'aide de résines échangeuses d'ions et d'acidification.

### Protocole analytique

La technique analytique à appliquer, par du personnel expérimenté, varie en fonction des matrices et des métaux et métalloïdes concernés : plusieurs protocoles peuvent être mis en œuvre.

Il convient de réaliser ces protocoles en triplicat sur certains échantillons, *a minima* un triplicat par lot de 10 échantillons, à titre de contrôle qualité des résultats.

MÉTAUX ET MÉTALLOÏDES	MATRICE ÉTUDIÉE	MODE D'EXTRACTION	MODE DE SÉPARATION	RÉACTIFS	TECHNIQUE ANALYTIQUE	COMPOSÉS IDENTIFIÉS ET QUANTIFIÉS
As	Sol	Acides phosphorique et ascorbique [7]	Résine échangeuse d'ions sur colonne de type Hamilton PRP X-100 (PS-DVB / tri-méthylammonium)	Acides ascorbique et phosphorique	LC-ICP-MS [1]	Formes inorganiques : As(III), As(V). Formes organiques : DMA(V), MMA(V)
	Eau	/	Résine échangeuse d'ions (AG 1-X8Biorad, Hercules, CA, USA)	NaOH, acide acétique (H <sub>2</sub> O UP, HCl) [2]	SAA, ICP	Formes inorganiques : As(III), As(V)
Cr	Sol	Extraction alcaline	Résine échangeuse d'ions sur colonne de type Hamilton PRP X-100 (PS-DVB / tri-méthylammonium). Résine échangeuse d'ions sur colonne de type Thermo AS7 (DVB / Ammonium quaternaire alkyle)	Sulfate d'ammonium et hydroxyde d'ammonium (stabilisation des échantillons pour éviter les interconversions Cr(III)/Cr(VI))	LC-ICP-MS CEI-UV + ICP-OES ou ICP-MS	Cr(III), Cr(VI). Cr(VI) + Cr total. Cr(III) par soustraction
	Eau	/	Résine échangeuse d'ions sur colonne de type Hamilton PRP X-100 (PS-DVB / tri-méthylammonium)	/	HPLC-ICPMS	Cr(VI) et du Cr(III) [3]
Hg	Sol	Eau régale (HNO <sub>3</sub> , HCl) en four micro-ondes	Extraction à l'eau régale (HNO <sub>3</sub> , HCl)	/	GC-ICP-MS SAA ICP-MS	Hg total Hg inorganique, Méthylmercure
	Sol	Thermodésorption couplée à la SAA [4]	/	/	SAA	En fonction de la température, les différentes espèces de mercure se décomposent : Hg <sup>0</sup> , HgCl <sub>2</sub> , HgO, HgS, etc.
Sb	Sol	Acide phtalique	Résine échangeuse d'ions sur colonne Hamilton PRP X-100 (PS-DVB / tri-méthylammonium)	Acide phtalique	LC-ICP-MS	Sb(III), Sb(V)

**As(III)** : Arsenic inorganique trivalent / **As(V)** : Arsenic inorganique pentavalent / **DMA(V)** : Acide diméthylarsonique (V) / **MMA(V)** : Acide monométhyl arsénique (V) / **Sb(III)** : Antimoine inorganique trivalent / **Sb(V)** : Antimoine inorganique pentavalent, **H<sub>2</sub>O UP** : Eau Ultra Pure  
**ICP-MS** : Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif / **GC-ICP-MS** : Chromatographie Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif / **LC-ICP-MS** : Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif, **ICP-OES** : Spectrométrie d'Émission Optique à Plasma à Couplage Inductif / **CEI-UV** : Chromatographie d'Échange d'Ions avec détection UV / **SAA** : Spectrométrie d'Absorption Atomique équipé potentiellement d'un four électrothermique et/ou un générateur d'hydrures / **HPLC-ICP-MS** : chromatographie liquide à haute pression couplée à la Spectrométrie de Masse à Plasma à Couplage Inductif.

### Principales techniques de spéciation chimique pour caractériser les différentes formes des métaux et métalloïdes

Les concentrations sont obtenues pour chaque forme chimique.

La connaissance de certains paramètres du milieu qui influent sur la spéciation chimique (pH, potentiel d'oxydo-réduction Eh, température, teneur en eau, teneur en matière organique...) est complémentaire aux résultats pour prévoir les évolutions possibles dans le temps et dans l'espace de la forme des polluants.

### Points de vigilance

- Une attention particulière, spécifique à chaque technique, doit être portée aux conditions de transport et de conservation des échantillons afin de ne pas modifier

les équilibres chimiques qui sont influencés par le pH, la température et la luminosité. Dans ce même objectif, les eaux doivent être filtrées sur le terrain et au besoin acidifiées après séparation *in situ*.

- Les résultats obtenus par certaines techniques présentent des interférences. C'est le cas du dosage du Cr(VI) par chromatographie ionique en fonction des concentrations en sulfure et en Fe(III) ou en présence d'échantillons fortement alcalins.
- Lors de la caractérisation de la spéciation du mercure par thermodésorption, l'identification des pics des courbes de désorption thermique peut s'avérer complexe en cas de chevauchement de pics.

## AVANTAGES – INCONVÉNIENTS – MATURITÉ DE LA TECHNIQUE

### AVANTAGES

#### Échantillonnage

- Facile à mettre en œuvre,
- Réalisable sur sols, végétaux ou eaux selon les protocoles,

#### Laboratoires, matériel d'analyse

- Matériel d'analyse classique de laboratoire pour la plupart des techniques,

#### Résultats d'analyse

- Résultats quantitatifs,
- Robustes et reproductibles,

#### Interprétation des résultats

- Choix de paramètres spécifiques à la forme étudiée,
- Délais courts.

### INCONVÉNIENTS

#### Polluants

- Techniques adaptées uniquement pour quelques métaux et métalloïdes,

#### Laboratoires, analyses

- Peu de laboratoires réalisant les analyses de certaines formes du Hg ou de l'As en routine,
- Besoin de personnel compétent et expérimenté,
- Nécessité de matériel spécifique pour l'analyse de la spéciation du mercure par thermodesorption,
- Coût potentiellement élevé selon les éléments considérés.

### MATURITÉ DE LA TECHNIQUE



R&D aboutie, interfaces et logiciels développés ou en cours de développement, technique utilisée sur le terrain

## DÉLAIS DE MISE EN ŒUVRE

Le temps de préparation des échantillons de sols dépend de leur taux d'humidité et de la fraction de tamisage. Les phases d'expérimentation et d'analyse, d'une durée comprise entre 1 journée et 1 semaine, dépendent de la matrice, de la substance et de la technique associée, et du nombre

d'échantillons. Pour le traitement des résultats, il faut compter au minimum une demi-journée. Le faible nombre de laboratoires réalisant les analyses particulièrement pour certaines formes du Hg (Hg<sub>0</sub>, HgCl<sub>2</sub>, HgO, HgS) peut ajouter une contrainte temporelle.

### PHASE

### EXPÉRIMENTATION ET ANALYSE

### TRAITEMENT

Délai associé



⌚ : jour / ⌚⌚ : semaine / ⌚⌚⌚ : mois

## ÉLÉMENTS DE COÛTS

Le coût d'expérimentation et d'une analyse dépend également de la matrice et de la substance étudiée et est de 200 à 500 € par échantillon, pour un lot de 5 échantillons.

Ce prix inclut la préparation, les analyses, la vérification de la qualité et le rapport analytique.

### PHASE

### EXPÉRIMENTATION ET ANALYSE

### TRAITEMENT

Coût associé



€ < 100 € / €€ < 1 000 € / €€€ > 1 000 €

## POUR EN SAVOIR PLUS – RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Norme expérimentale XPT 90-140 : Qualité de l'eau - Détermination de quatre formes chimiques de l'arsenic - Méthode par chromatographie liquide à haute pression (CLHP) couplée à un spectromètre de masse avec plasma induit par haute fréquence (ICP-MS) - Février 2013
- [2] Protocole adapté de Kim MJ. - Separation of inorganic arsenic species in groundwater using ion exchange method. *Bull Environ Contam Toxicol* 67 : 46-51. - 2001
- [3] Aquaref - Développement d'une méthode pour le dosage du Cr(VI) et du Cr(III) par HPLC-ICPMS en ESU - 2020
- [4] Biester, H., Scholz, C. - Determination of mercury binding forms in contaminated soils : Mercury pyrolysis versus sequential extractions - *Environ. Sci. Technol.* (1997)
- [5] Guide méthodologique de l'arsenic appliqué à la gestion des sites et sols pollués Rapport BRGM/RP-52066-FR – Janvier 2003
- [6] Carvalhinho C et al. - Mercury speciation in contaminated soils by thermal release analysis - *Water, Air, and Soil Pollution* (1996)
- [7] Gallardo MV, et al., Speciation analysis of arsenic in environmental solids Reference Materials by high-performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry following orthophosphoric acid extraction - 2001