

IFR ILLE

Compte-rendu sur l'acquisition d'une chromatographie ionique pour l'analyse des ions majeurs

Financement, Achat

Après avoir réuni le financement global de l'équipement début Mai 2004 (voir tableau récapitulatif ci-dessous), nous avons émis un appel d'offre (n°213) avec cahier des charges par publicité sur le site du CNRS dédié aux fournisseurs et appels d'offre (site NOUBA). Deux sociétés ont répondu à l'appel d'offre : la société Metrohm-France® et la société Dionex®, leaders sur le marché mondial pour cette catégorie d'équipement.

Financement final de l'opération

| Source de financement | Participation (€H.T.) |
|-----------------------------|-----------------------|
| Région Languedoc Roussillon | 13 800.00 |
| UMR 5569 HYDROSCIENCES | 12956.24 |
| BQR Univ. Montpellier 2 | 10033.44 |
| IFR ILEE | 9197.32 |
| Total | 45987.00 |

Les deux fabricants sont venus effectuer une démonstration de leur système d'analyse au laboratoire au début du mois de Juin 2004. Les performances respectives des équipements et leurs capacités évolutives nous ont conduits à choisir l'ensemble de chromatographie ionique ICS1000 de la société Dionex® (offre n°SI537.06.04).

Le bon de commande a été émis par le CNRS DR-13 courant Juillet 2004. L'appareil livré à la mi-septembre, a été installé et mis en service par la société DIONEX les 7 et 8 Octobre 2004.

Le personnel permanent directement impliqué par les analyses d'ions majeurs (deux techniciennes chimistes et les chercheurs et enseignants-chercheurs) ont pu suivre cette première formation sur site. Les deux techniciennes ont suivi, en Juin 2005, un stage de perfectionnement sur le site de Voisin-le-Bretonneux (78) après six mois d'utilisation du dispositif.

Descriptif de l'appareil et performances

L'équipement comprend en série un dispositif d'analyse des anions (Br^- , Cl^- , F^- , NO_3^{2-} , NO_2^- , SO_4^{2-}) et un dispositif d'analyse des cations (Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Na^+ , NH_4^+) (voir photographie en annexe 1). L'analyse multi-élémentaire permet la détermination simultanée des principaux anions et cations sur un même échantillon d'eau en 15 mn. Un passeur automatique d'une capacité maximale de 60 échantillons permet une optimisation du temps d'analyse et une utilisation en quasi-continu de l'équipement.

Le logiciel d'exploitation Chromoleon CHM-2IC, très convivial, facilite la production des résultats sous forme de tableaux récapitulatifs et de rapports très complets ainsi que l'archivage indexé, primordial pour un laboratoire tel que le nôtre (voir annexe 2).

Eléments majeurs

Les premiers essais d'étalonnage et de mise au point sur les différents types d'eau que nous avons à analyser montrent une grande sensibilité de l'appareil (limite de détection inférieure à 0.1 mg/L et limite de quantification inférieure à 0.2 mg/L) et une très bonne linéarité de la réponse entre 0.1 et 100 mg/L pour tous les éléments considérés.

| Elément | Limite de détection (mg/L) | Limite de quantification (mg/L) |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------------------|
| Cl ⁻ | 0.02 | 0.08 |
| Br ⁻ | 0.03 | 0.11 |
| NO ₃ ⁻ | 0.05 | 0.17 |
| SO ₄ ²⁻ | 0.04 | 0.13 |
| Na ⁺ | 0.06 | 0.21 |
| K ⁺ | 0.003 | 0.01 |
| Mg ²⁺ | 0.01 | 0.05 |
| Ca ²⁺ | 0.04 | 0.14 |

En outre, contrairement à l'électrophorèse capillaire que nous utilisons jusque là, l'ICS-1000 nous permet, grâce à l'acquisition d'une colonne Haute Capacité, de déterminer les anions Br⁻ et F⁻ malgré leurs faibles concentrations dans les différents types d'eau que nous analysons en routine : eau de mer, eaux superficielles (rivières, lacs et pluies), eaux souterraines et effluents de stations d'épuration.

Spéciation du soufre

Sur l'ICS-1000, la détection des ions majeurs est assurée par un détecteur conductimétrique. Celle des espèces du soufre est préférentiellement assurée par un détecteur UV. Le système de détection qui équipe l'ICS-1000 acheté permet toutefois la détermination des principales espèces du soufre : sulfite, sulfate et thiosulfate. Le temps d'analyse est par contre plus long que pour les éléments majeurs, de l'ordre de 35 mn par échantillon. C'est le compromis que nous avons adopté en ayant l'assurance du constructeur d'une évolution possible et relativement peu onéreuse en un système de détection en mode gradient d'élution (ICS-2000). L'adjonction d'une colonne spécifique améliorera la séparation de tous les composés soufrés et augmentera la rapidité de l'analyse.

Couplage Chromatographie ionique- ICPMS- HR

Il est prévu à terme de coupler la chromatographie ionique avec l'ICP-MS-Haute Résolution dont une partie du financement par l'INSU et l'UM2 est acquis dans le cadre d'un projet qui associe l'UMR HSM et le Département de recherches des Sciences de la Terre, de l'Environnement et de l'Espace de l'UM2. Ce couplage autoriserait la détection de certains fractionnements isotopiques et renforcerait les

capacités de l'IFR pour intervenir sur des problèmes de traçage et de remédiation des eaux.

Principaux projets de recherche concernés par l'achat de l'ICS-1000

En moyenne, plus de 400 échantillons sont mensuellement analysés au laboratoire pour la détermination des éléments majeurs. Les principaux projets de recherche impliqués sont :

- Impact des eaux usées sur les ressources en eau potable du bassin de l'Hérault, financé par le Conseil général de l'Hérault,
- projet ENIMED, (Programme National d'EcoTOxicologie - PNETOX-II), identification et quantification des substances à visée thérapeutiques ou diagnostiques (hormones de synthèse, AINS, Gadolinium, I-131 ...) dans les stations d'épuration et leurs effets potentiels sur des organismes non cible (*perturbation endocrinienne, stress oxydant, activités métaboliques*).
- Processus de transfert et écotoxicité de l'arsenic et des métaux associés dans un hydrosystème en aval d'un drainage minier sur le site de l'ancienne mine de Pb-Zn de Carnoulès (Gard), programme national ECODYN (ECOTOxicologie et écoDYNamique des contaminants –ACI-FNS, 2004-2006).
- projet MICROBENT, soutenu par le Programme National de l'Environnement côtier, PNEC, INSU-IFREMER) : échanges de métaux à l'interface eau-sédiment dans l'Etang de Thau.
- projet SOUBITHAU (PNEC, INSU-IFREMER) : biogéochimie des contaminants dans la lagune de Thau et quantification des apports de polluants chimiques (nutriments, métaux) et microbiologiques par le bassin d'alimentation.
- projet *Panache* (labellisé RITEAU) : développement et commercialisation d'une chaîne d'instrumentation pour identifier et évaluer les panaches d'émergences karstiques sous-marines. Applications à la source sous-marine de la Vise et suivi régulier de la qualité des eaux en coopération avec la DIREN Languedoc-Roussillon et l'unité RMD-Eau du Bureau de Recherches Géologiques et Minières)
- projet européen MEDITATE (6^{ième} PCRD de l'U.E.) : **ME**diterranean **D**evelopment of **I**nnovative **T**echnologies for integr**A**ted wa**T**er manag**E**ment dont le sujet principal est l'étude des résurgences karstiques sous-marines du pourtour méditerranéen.
- projet européen TempQsim : evaluation and improvements of water quality models for application to temporary waters in southern european catchments.
- projet européen DITTY : Development of an information technology tool for the management of european southern lagoons under the influence of river basin run-off.
- Projet européen AMMA : Analyse multidisciplinaire de la mousson ouest-africaine, bassin de la Donga (Bénin).
- Projet ECCO-PNRH : Impacts de la variabilité climatique et des activités anthropiques sur le fonctionnement hydrologique du bassin du lac Tchad.

ANNEXE 1

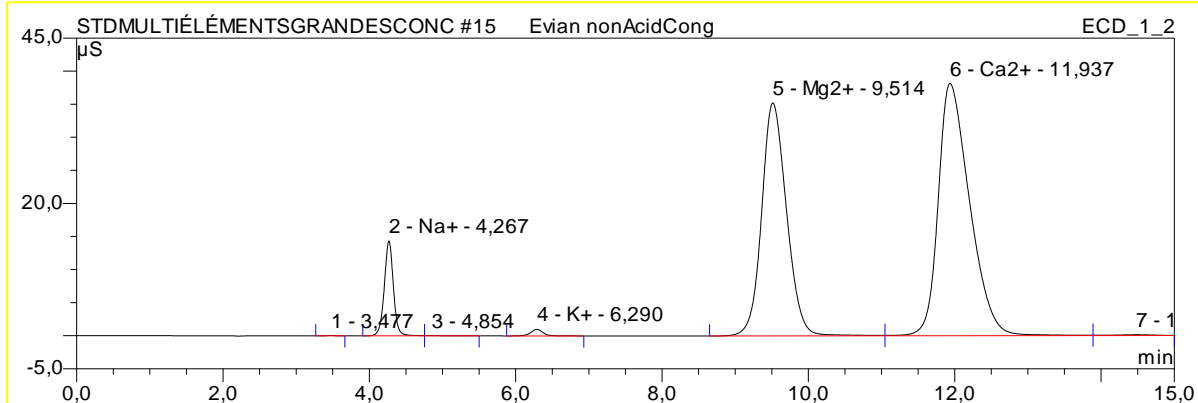
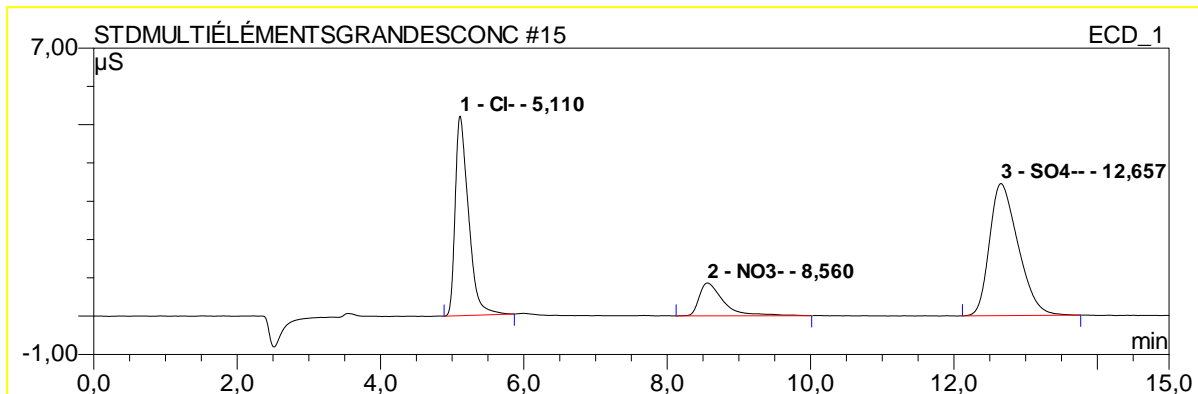


Ensemble de chromatographie ionique ICS-1000 installé au laboratoire d'analyse des eaux de l'UMR 5569- Hydrosociences, Maison des Sciences de l'Eau de Montpellier

ANNEXE 2- Exemple de rapport d'analyse : eau d'Evian

15 Evian nonAcidCong

| | | | |
|------------------|------------------|-------------------|---------|
| Sample Name: | Evian | Injection Volume: | 25,0 |
| Vial Number: | 26 | Channel: | ECD_1_2 |
| Sample Type: | unknown | Wavelength: | n.a. |
| Control Program: | Anions-Cations | Bandwidth: | n.a. |
| Quantif. Method: | STDdu16 nov04 | Dilution Factor: | 1,0000 |
| Recording Time: | 16/11/2004 16:43 | Sample Weight: | 1,0000 |
| Run Time (min): | 15,00 | Sample Amount: | 1,0000 |



| No. ECD-1 | Ret.Time ECD-1 min | Peak Name ECD-1 anions | Height ECD-1 µS | Area ECD-1 µS*min | Rel.Area ECD-1 % | Amount ECD-1 mg/L | Type ECD-1 |
|--------------|--------------------------|-------------------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|-------------------------|---------------|
| 1 | 5,11 | Cl ⁻ | 5,213 | 1,119 | 36,68 | 8,62 | BMB |
| 2 | 8,56 | NO ₃ ⁻ | 0,858 | 0,337 | 11,06 | 4,88 | BMB |
| 3 | 12,66 | SO ₄ ⁻⁻ | 3,448 | 1,594 | 52,27 | 13,55 | BMB |

| No. ECD-1-2 | Ret.Time ECD-1-2 min | Peak Name ECD-1-2 cations | Height ECD-1-2 µS | Area ECD-1-2 µS*min | Rel.Area ECD-1-2 % | Amount ECD-1-2 mg/L |
|----------------|----------------------------|---------------------------------|-------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------------------|
| 2 | 4,27 | Na ⁺ | 14,351 | 2,075 | 5,89 | 7,09 |
| 4 | 6,29 | K ⁺ | 0,987 | 0,190 | 0,54 | 0,08 |
| 5 | 9,51 | Mg ²⁺ | 35,222 | 13,905 | 39,49 | 26,37 |
| 6 | 11,94 | Ca ²⁺ | 38,135 | 18,955 | 53,84 | 64,29 |