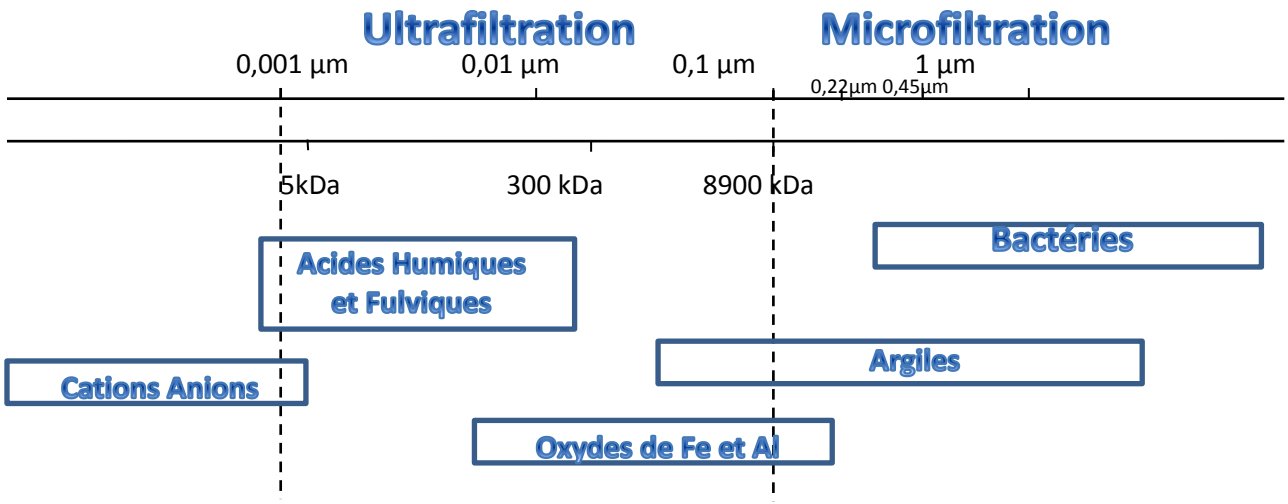
Laboratoire d'Hydrologie et de Géochimie de Strasbourg
UMR 7517 – CNRS , Université de Strasbourg / EOST, ENGEES
1 rue Blessig 67084 Strasbourg Cedex -- tél. 03 68 85 05 59 --
https://www.lhyges.unistra.fr

Géochimie des Eaux

Cette section analytique est spécialisée dans la détermination qualitative et quantitative de paramètres physicochimiques d'échantillons d'eaux naturelles (pluie, source, rivière, solutions de sol…) ou d'échantillons d'eaux issues d'expérimentation. Une fois déterminés, ces paramètres permettent de connaitre la composition chimique de l'échantillon (pH, conductivité, cations, anions, carbone organique et/ou inorganique, alcalinité). Selon le type de connaissance acquise sur ces échantillons, on peut ensuite étudier des processus à plus grande échelle, par exemple: l'altération des roches et des sols, les effets des réactions biochimiques, l'évolution de l'acidité des pluies sur plusieurs années, l'incidence des crues …
Pour effectuer ces différentes déterminations, la section Géochimie des Eaux est équipée de plusieurs instruments analytiques ainsi que de plusieurs postes de filtration pour préparer les échantillons. En marge des analyses, certains appareils sont utilisés pour des applications spécifiques.

Préparation des échantillons



***Tab. 1**. Sspectre des tailles des éléments présents dans les échantillons d'eau*
(1kDa= 1kilo Dalton équivaut à 1000 g/mol)

La filtration des échantillons d'eau est importante en fonction de l'analyse et de l'information souhaitées (Figure 1). La section analytique est équipée:

- ✓ de plusieurs appareils de filtration en polycarbonate pour l'analyse des éléments majeurs (concentrations supérieures ou égales à la µmol/L) et en téflon pour l'analyse d'éléments traces (concentrations de l'ordre de la nmol/L). Ils sont utilisés avec des filtres de 47mm de diamètre à 0,22µm ou 0,45µm de taille de pores.
- ✓ d'un trépied avec disque en téflon (filtres 7cm de diamètre à 0,22µm ou 0,45µm).
- ✓ d'un appareil d'ultrafiltration équipé de cartouches en polyéthersulfone aux diamètres de pores équivalents à 300 kDa, 30 kDa, 10 kDa et 5 kDa (Fig. 1).

***Fig.1**. Appareil d'ultrafiltration*

Une fois filtrés, les échantillons sont conditionnés dans des flacons en polypropylène, préalablement lavés avec de l'acide. Ils sont ensuite conservés à une température de 4°C.

Détermination qualitative et quantitative des paramètres physicochimiques d'une eau naturelle ou issue d'expérimentation

➢ *Conductivité*

But

La circulation de courant électrique dans une solution est due à la présence d'ions chargés. La mesure de conductivité caractérise sa capacité à conduire le courant électrique.

Principe

Un conductimètre mesure la résistance ou la conductance (G en siemens S), d'une portion d'électrolyte comprise entre deux plaques de platine (la cellule conductimétrique) de surface A (m^2), distantes de L (m), plongeant dans la solution :

$$G = \sigma \frac{A}{L}$$

σ représente la conductivité de la solution et est mesurée en $S.m^{-1}$, A/L correspond à la constante de cellule qui est également la constante de proportionnalité entre la conductance et la conductivité. Il suffit donc d'étalonner la cellule avec un étalon de conductivité connue. Une mesure directe peut ainsi donner la valeur de la conductivité de la solution.

La section analytique "Géochimie des Eaux" dispose d'un conductimètre *Radiometer© Analytical Meterlab CDM2010* équipé d'une sonde de température qui permet d'appliquer une correction pour une mesure standardisée à 20°C. L'étalon de calibration est certifié à 76.01 $\mu S.cm^{-1}$ à 20°C. Pour les solutions faiblement concentrées ($c < 10^{-2}$ $mol.L^{-1}$), la conductivité est proportionnelle à la somme des concentrations des éléments présents dans la solution.

$\sigma = \lambda_1 [X_1] + \lambda_2 [X_2] + \lambda_3 [X_3] + \lambda_4 [X_4] + ...$

λi est la conductivité ionique molaire de l'ion i ($S.m^2.mol^{-1}$).

Par conséquent, la conductivité permet d'avoir une estimation de la charge ionique de la solution mesurée (une solution contenant peu d'ions aura une conductivité faible).

- ***Mesure de pH***

But

La mesure du pH d'une solution aqueuse permet de déterminer sa concentration en ion hydronium et ainsi de définir son degré d'acidité ou de basicité. Le pH est défini par:

$$pH = -\log\left[H_3O^+\right]$$

Principe

La détermination du pH d'une solution correspond à la mesure d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans cette solution. La première est une électrode de verre sélective aux ions hydroniums et la seconde est une électrode de référence à potentiel constant, non modifié par la présence des ions H_3O^+. Pratiquement, ces deux électrodes sont rassemblées en une seule où la référence entoure de façon concentrique la membrane de verre sélective aux ions H_3O^+.

La différence de potentiel *E* entre les deux électrodes est une fonction linéaire de la concentration $[H_3O^+]$ et de la température qui a pour formule:

$$E = E_0 + 2.3\frac{RT}{nF}\log\left[H_3O^+\right]$$

E= potentiel mesuré, E_0 = constante, *R* = constante des gaz parfaits, *T* = température en degrés Kelvin, *n* = charge ionique, *F* = constante de Faraday. Avant d'effectuer une mesure, il faut étalonner le pHmètre en déterminant la valeur zéro et la pente (-2,3RT/nF) avec deux solutions tampon:

- ✓ *E*=0mV pour un pH=7 (tampon pH=7),
- ✓ la pente est déterminée avec un deuxième tampon (tampon pH=4)

La section analytique "Géochimie des Eaux" dispose d'un pHmètre de paillasse *Radiometer© Analytical PHM210* équipé d'une sonde de température pour appliquer une correction à la mesure standardisée à 20°C. La justesse et la reproductibilité de la mesure est vérifiée régulièrement avec un standard certifié Big-Moose 02.

- ***Titration automatisée acido-basique***

But

La titration acido-basique consiste à déterminer la concentration d'un acide ou d'une base d'une solution aqueuse par une solution titrante de concentration connue. La réaction de titrage entre le titrant et l'espèce à doser doit être rapide et totale.

Principe

Un volume de titrant est ajouté de façon progressive à la solution à doser. La titration acido-basique est suivie par un pH-mètre qui indique les variations du pH en fonction du volume du titrant ajouté. Cette variation permet de déterminer le point d'équivalence $E_{éq}$ ainsi que le volume équivalent $V_{éq}$. Ce volume correspond au volume de titrant nécessaire pour avoir une quantité de matière égale à celle de l'espèce à doser.

Cas particulier de l'alcalinité

L'alcalinité d'une solution aqueuse est sa capacité à capter des ions H_3O^+. Elle est liée à toutes les espèces capables de neutraliser les protons comme les carbonates, hydroxydes, phosphates, silicates et matière organique. L'alcalinité est définie par la somme des concentrations de toutes ces espèces actives. Elle est déterminée expérimentalement par un dosage acido-basique par H_2SO_4 à 0.005N où le point d'équivalence est défini par la méthode de Gran.

La section analytique "Géochimie des Eaux" utilise un titrateur automatique *Metrohm© Titrando 905*, équipé d'une électrode de verre combinée, d'une sonde de température, d'une hélice d'agitation ainsi que de deux burettes automatisées. Le pilotage du titrateur et l'acquisition des données se fait par logiciel (Tiamo 2.3.).

Cette méthode a été comparée à celle utilisée dans d'autres laboratoires avec des échantillons d'eau naturelle communs :
Determination of the concentration of Carbonic Species in Natural Waters: Results from a world-wide proficiency test (Verma et al., 2014 – Geostandards and Geoanalytical Research).

- ***COTmètre***

But

Le COTmètre est un analyseur élémentaire de carbone. Il permet de déterminer quantitativement le carbone organique et/ou inorganique présent dans une solution aqueuse – Fig. 2.).

Principes

Dans les échantillons d'eau naturelle, le carbone est sous forme de molécules organiques et/ou sous formes inorganiques comme les carbonates ou le CO_2 dissous. Ces deux espèces doivent être mesurées séparément.

Mesure du Carbone Organique

L'échantillon est acidifié par de l'acide chlorhydrique jusqu'à un pH=3 pour transformer le carbone inorganique en CO_2. Un gaz inerte bulle dans l'échantillon afin d'éliminer le CO_2 formé. L'échantillon, dépourvu de carbone inorganique, subit ensuite une oxydation catalytique (Pt) à 680°C pour transformer le carbone organique en CO_2. Ce dernier sera détecté et quantifié par l'intermédiaire d'un détecteur Infra-rouge à Transformée de Fourier.

Mesure de Carbone Inorganique

L'échantillon est acidifié par de l'acide chlorhydrique jusqu'à un pH=3 pour transformer le carbone inorganique en CO_2. Un gaz inerte bulle dans l'échantillon afin d'introduire le CO_2 formé dans un compartiment particulier. Le CO_2 ainsi formé est ensuite détecté et quantifié par l'intermédiaire d'un détecteur Infra-rouge à Transformée de Fourier.

Le signal détecté est proportionnel à la quantité de CO_2 transformé. Sa concentration est donc déterminée par des courbes de calibration à 8 points de 1 à 50 mg de $C.L^{-1}$ pour le carbone organique et de 1 à 100 mg de $C.L^{-1}$ pour le carbone inorganique. La limite de détection est de 0,3 mg de $C.L^{-1}$. L'incertitude sur la mesure est de 3%. La justesse et la reproductibilité des résultats sont vérifiées par un standard certifié Environment Canada BIG-MOOSE 02.

***Fig.2**. Analyseur Shimatzu© TOC-V_{cph} piloté par ordinateur de la section "Géochimie des eaux".*

- ***Chromatographe Ionique***

But

La chromatographie ionique est une technique de séparation des espèces ioniques contenues dans une solution, pour ensuite effectuer une analyse qualitative et quantitative de ces différentes espèces.

Principe

Les méthodes chromatographiques obéissent toutes au même principe général. Les différents constituants du mélange se répartissent entre deux phases en contact : la phase stationnaire et la phase mobile qui se déplace au travers de la phase stationnaire. En fonction des coefficients de partition des espèces entre phase mobile et immobile ou de l'affinité des espèces pour l'une des deux phases, les composants du mélange seront plus ou moins entrainés par la phase mobile qui sépare ainsi les composants sur la phase stationnaire.

Dans le cas particulier de la chromatographie ionique, on utilise une phase stationnaire comportant des sites ioniques générant des interactions dipolaires avec les différents analytes à séparer. Plus grande est la charge portée par un analyte, plus ce dernier est retenu par la phase stationnaire. Ensuite, l'élution par la phase mobile s'effectue au moyen d'une solution contenant un ion dont l'affinité avec les sites de la phase stationnaire est supérieure à celle des analytes. La différence des coefficients de distribution des divers ions provoque la séparation en cours d'élution.

Un suppresseur électrochimique est placé entre la colonne (phase stationnaire) et le détecteur (cellule conductimétrique). Il permet de transformer les ions des éluants à forte conductivité molaire (OH^- et H^+) en eau. Ainsi, le signal correspondant à l'éluant est abaissé et permet une meilleure détection des ions séparés. Au passage de chaque ion séparé dans le détecteur, la conductivité varie et donne le chromatogramme, enregistrement du signal du détecteur en fonction du temps.

Le chromatogramme est formé de pics dont l'aire est proportionnelle à la quantité de soluté ayant traversé le détecteur. Ainsi, les courbes d'étalonnage à 5 points correspondent aux aires des pics de chaque ion en fonction de leurs concentrations. Elles sont établies avec des solutions multi-élémentaires de concentration connue.

Fig. 3. *Chromatographie ionique Dionex ICS-3000.*

La section analytique "Géochimie des Eaux" est équipée d'une chromatographie ionique *Dionex© ICS-3000* (Fig. 3) avec deux lignes analytiques permettant de déterminer les anions et les cations d'un échantillon de façon simultanée. Elle est équipée d'un passeur automatique, ainsi que d'un collecteur de fraction *Gilson© FC204*. Le pilotage de l'ensemble et l'acquisition des données se fait par le logiciel Chromeleon.

Les anions analysés sont Cl^-, SO_4^{2-}, Br^-, NO_3^-, PO_4^{3-}. La colonne et la pré-colonne utilisées sont de type Dionex© IonPack AS18-AG18 avec un suppresseur électrochimique ASRS 300.

Les cations analysés sont Li^+, Na^+, NH_4^+, Mg^{2+}, K^+, Ca^{2+}. La colonne et la pré-colonne utilisées sont de type Dionex© IonPack CS16-CG16 avec un suppresseur électrochimique CSRS 300.

La justesse et la reproductibilité des résultats sont vérifiées par un standard certifié Environment Canada BIG-MOOSE 02 et par une eau minérale pour la répétabilité (Mont Roucous). Les limites de détection sont reportées au Tableau 2. Elles peuvent être diminuées en fonction des conditions analytiques et des échantillons (volume de la boucle d'injection, gamme d'étalonnage et échantillons faiblement concentrés pour tous les ions)

Eléments	**Gamme étalons (mmol/L)**	**Incertitudes (%)**	**Limite de détection (mmol/L)**
Cl^-	De 0,144 à 0,006	2%	0,0005
SO_4^{2-}	De 0,156 à 0,006	5%	0,0006
Br^-	De 0,154 à 0,006	5%	0,0005
NO_3^-	De 0,200 à 0,008	5%	0,0005
PO_4^{3-}	De 0,200 à 0,008	5%	0,0005
Li^+	De 0,144 à 0,015	5%	0,0005
Na^+	De 0,088 à 0,009	2%	0,0005
NH_4^+	De 0,225 à 0,022	5%	0,0005
Mg^{2+}	De 0,083 à 0,008	5%	0,0005
K^+	De 0,052 à 0,005	5%	0,0005
Ca^{2+}	De 0,100 à 0,010	5%	0,0005

***Tab. 2**. Incertitudes et limites de détection de la chromatographie ionique.*

- ***Application spécifique de la chromatographie ionique***

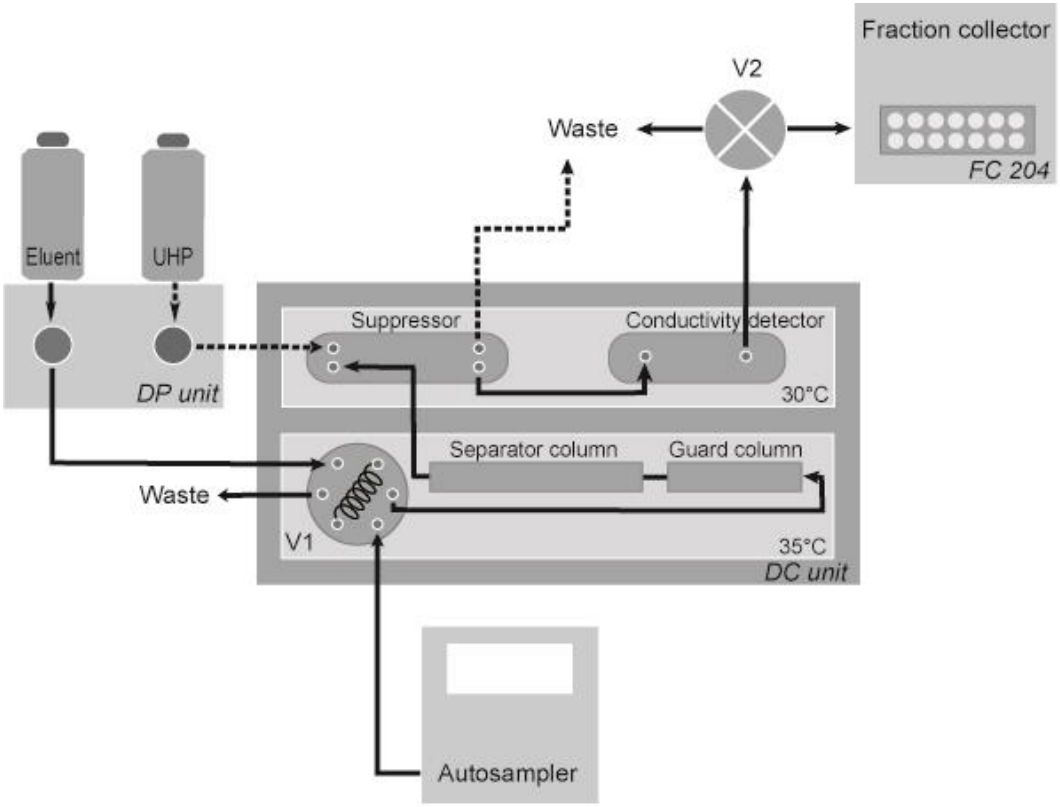


***Fig.4**. Montage spécifique pour la collecte de fraction*

Pour déterminer le rapport isotopique $\delta^{44/40}$ Ca, il faut mesurer les différents isotopes du calcium (Ca) dont les masses sont comprises entre 40 et 44. Lors de cette mesure par TIMS (Spectromètre de Masse à Thermo-Ionisation), il peut y avoir des interférences isobariques aux masses 40 (K), 42 (Sr), 43 (MgF et Sr) et 44 (MgF et Sr) qui entravent sérieusement la justesse et la précision de la mesure. Pour éviter ces interférences, nous avons mis au point une méthode de séparation automatisée du Ca par chromatographie ionique. Cette méthode permet de séparer correctement le calcium des autres éléments comme K, Mg et Sr ainsi que de collecter 100% du Ca provenant de l'échantillon. Elle a permis de passer d'une incertitude de 0,17‰ à 0,12‰ sur la mesure du rapport isotopique $\delta^{44/40}$ Ca. Cette méthode de séparation est aujourd'hui utilisée en routine au LHyGeS et nous sommes pour le moment les seuls, au niveau international, à l'utiliser.

Cette mise au point a donné lieu à une publication: *Schmitt A. D. et al. (2009). High performance automated ion chromatography separation for Ca isotope measurements in geological and biological samples. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 24, 1089-1097.*