



# Outils de diagnostics de la pollution sur site Développements analytiques

## INTERREG VALSE – Module 4

Lesven et al.



## Partenaires module 4



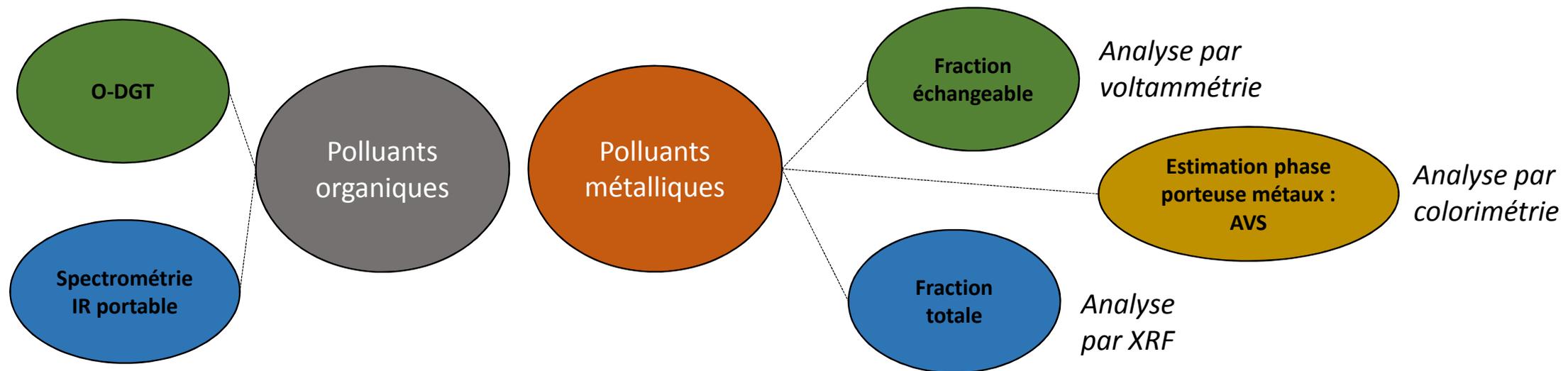
4 partenaires impliqués dans ce module 4 du projet VALSE :



## Objectifs Module 4

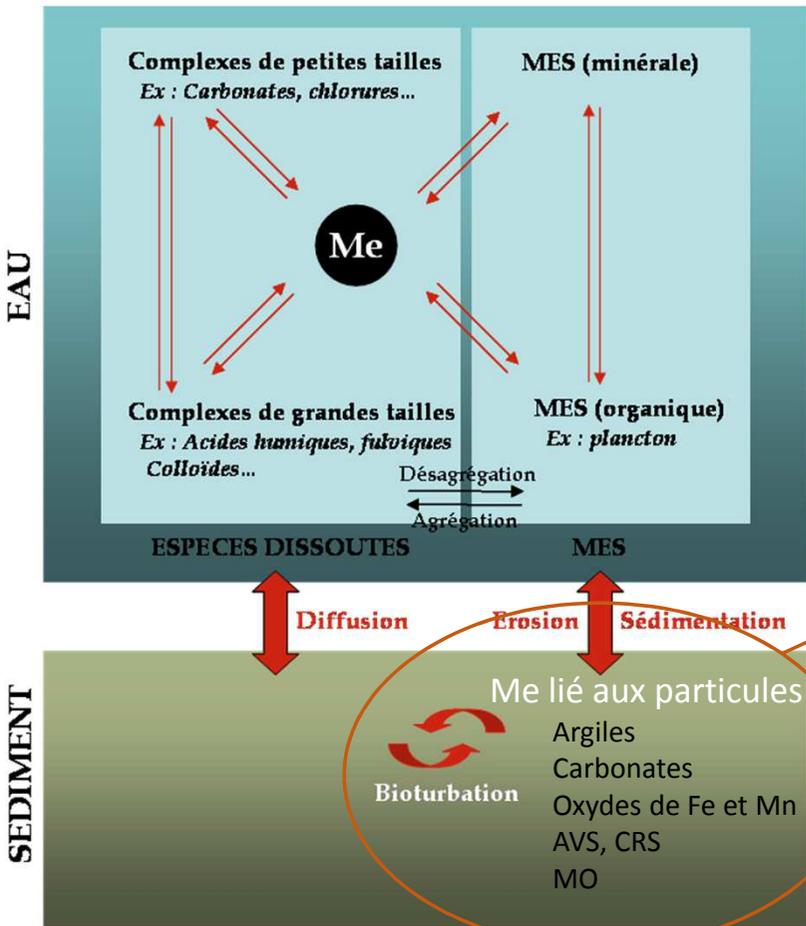


- Développement de techniques d'analyse « rapides » et applicables sur site au sens large (activité 1)
- Développement d'échantillonneurs passifs qui permettent de s'affranchir des prélèvements ponctuels (DGT, O-DGT...), souvent sources de grande variabilité dans le temps (Activité 2)



# Spéciation des métaux dans les sédiments

## Du curage au terrain de dépôt...



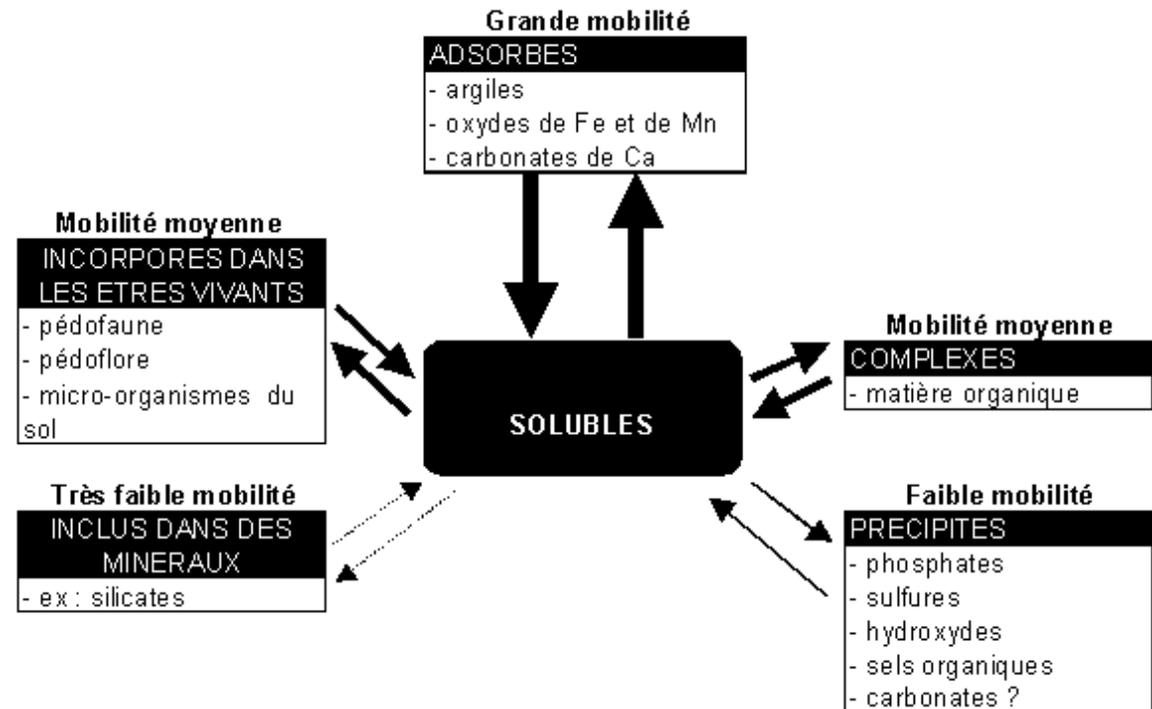
- Curage des sédiments anoxiques
- Contamination métallique sous différentes formes chimiques et sous différents degrés de labilité et de toxicité

# Spéciation des métaux dans les sédiments

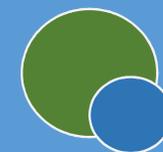
## Du curage au terrain de dépôt...



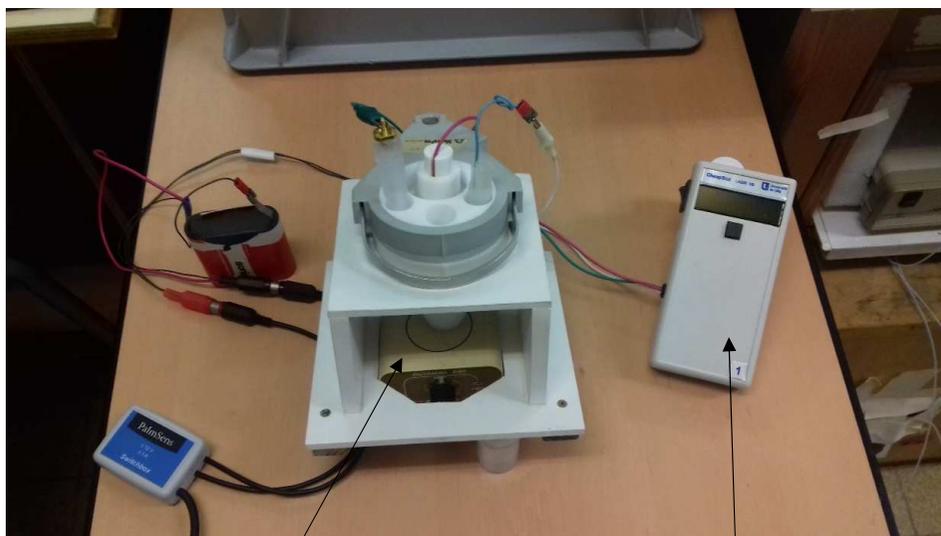
- Adsorbé / précipité / complexé / réduit / oxydé
- Libre /particulaire...
- Oxydation et acidification sur terrain de dépôt
- Modification de la spéciation
- Transfert entre sites d'adsorption des métaux
- Lixiviation des phases mobiles et facilement échangeables



# Voltammétrie : Analyse fraction échangeable



## Appareillage de terrain



Système  
d'agitation  
sur batterie

Potentiostat  
fait maison



Digestion acide  
du sédiment

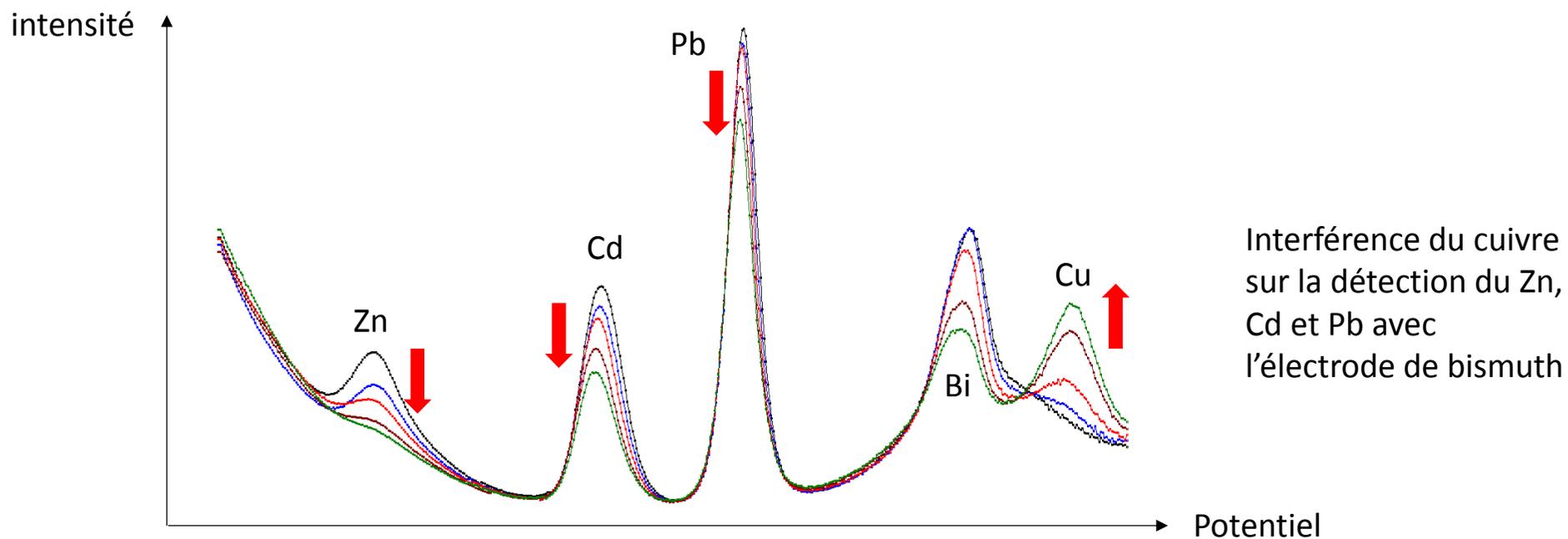


Analyse

# Développement des électrodes au Carbone-Bismuth



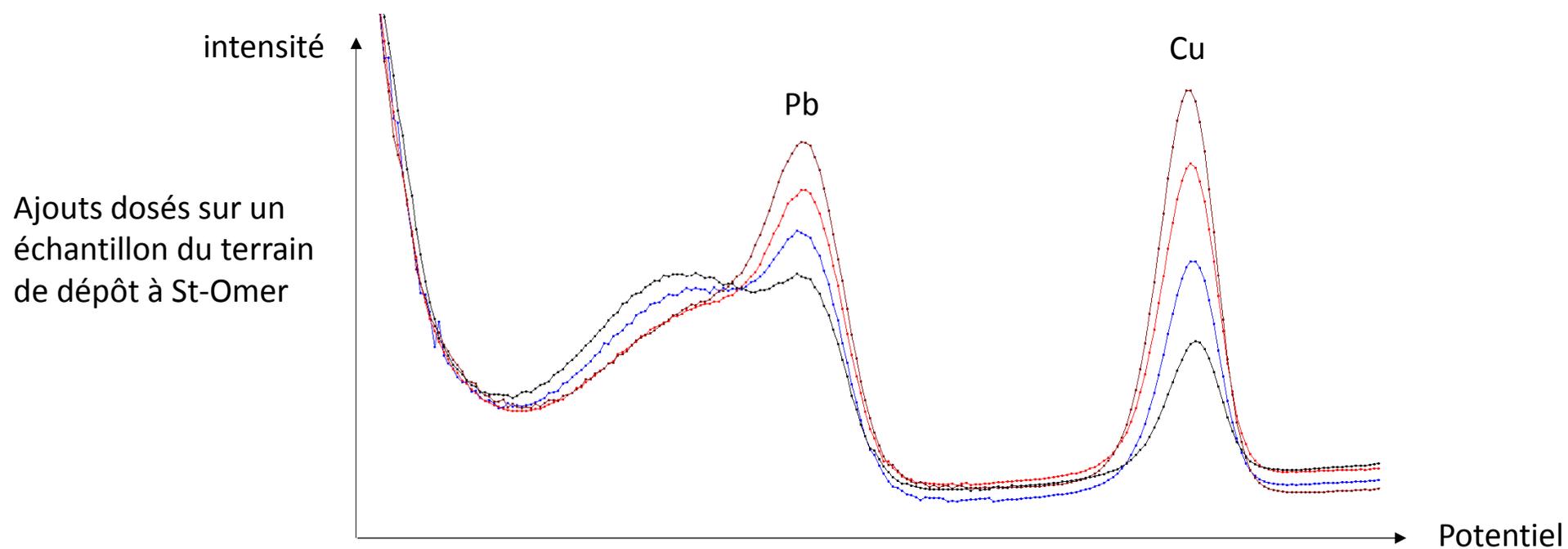
- Interférences du cuivre sur Pb, Cd et Zn (même au niveau de contamination des sédiments)
- Stratégie pour l'éviter (ajout de ferrocyanure) n'a pas fonctionné.



# Développement des électrodes micro-fil d'or



- Optimisation de l'électrode d'or pour Cu et Pb (Zn en cours)
- Résultats satisfaisants pour les échantillons naturels



## Cartographie du site par pXRF :

→ analyse élémentaire fraction totale



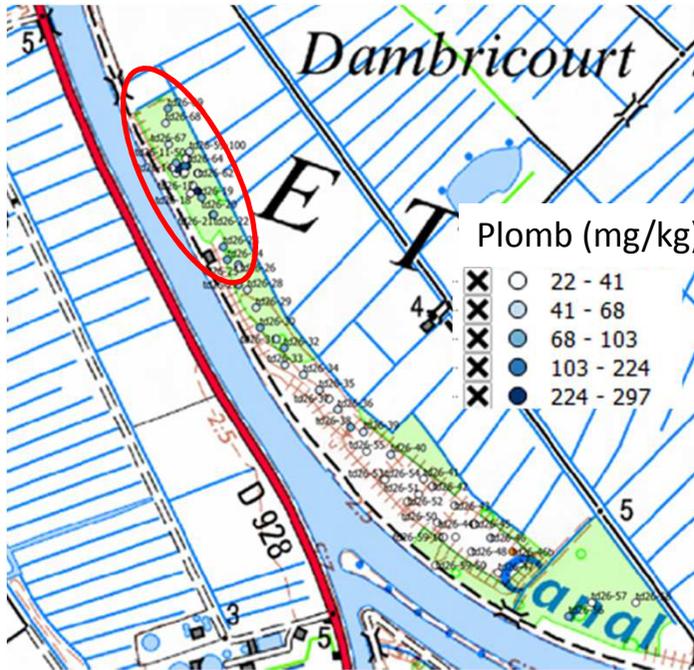
- Spectromètre portable XRF basé sur la fluorescence X
- Possibilité d'analyses élémentaires de Ag, As, Au, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Th, Ti, U, V, W, Zn, Zr dans la fraction solide du sédiment
- Tests spectromètres IR et Raman portables par BRGM.
  - IR décevant dû à la présence notamment d'eau
  - Raman en cours de développement

# Cartographie du terrain de dépôt VNF N° 26



Résultats des mesures sur site (mg/kg de sédiments humide)

	As	Ba	Ca	Cu	Fe	K	Mn	Ni	Pb	Rb	S	Sr	Ti	V	Zn	Zr
<b>mini</b>	5	44	26895	15	4555	3106	90	29	20	16	476	62	582	31	47	64
<b>maxi</b>	40	407	168748	114	21635	17340	451	46	297	68	3071	215	8651	96	623	877
<b>moyen</b>	11	152	66543	27	12595	12274	247	39	65	43	1506	96	2760	57	165	176
<b>médiane</b>	9	147	67144	24	11834	12756	251	40	46	43	1143	92	2639	54	114	150



Parmi ces éléments :

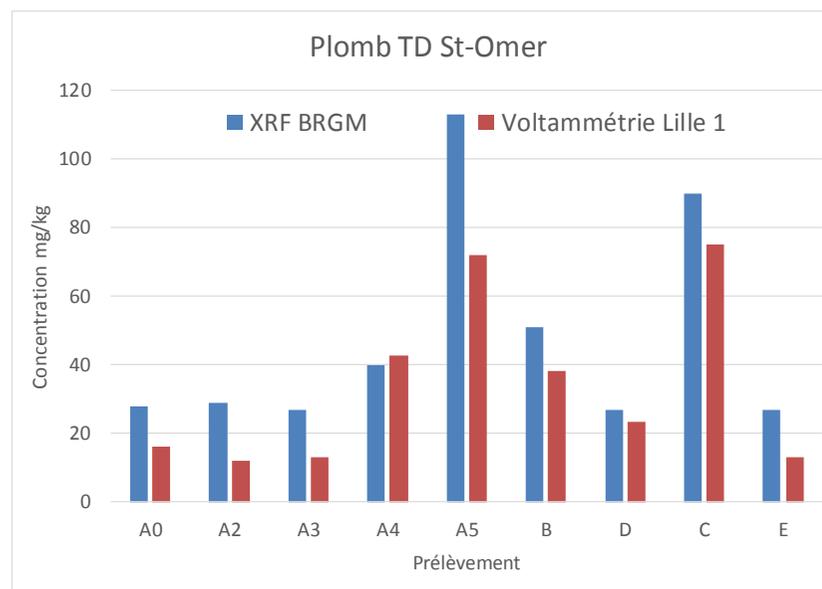
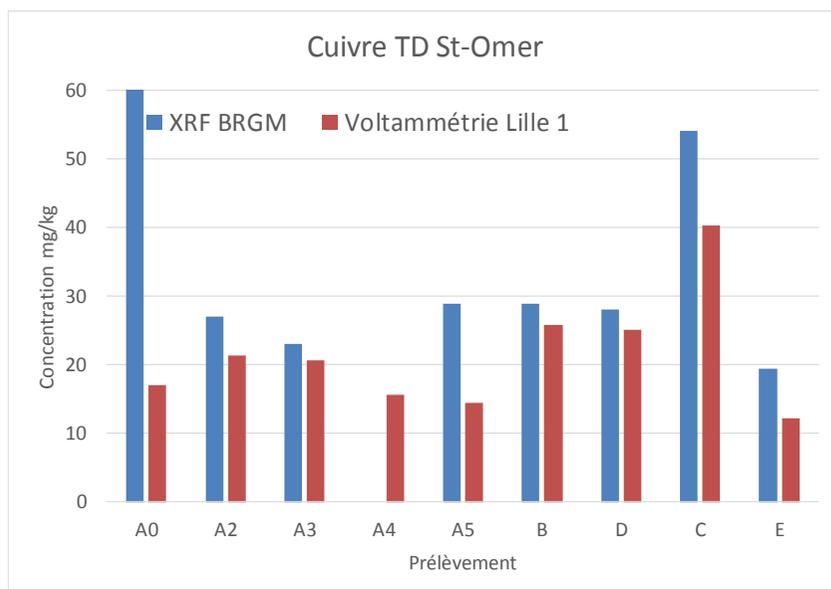
- 2 présentent des teneurs > FGL (estimé à partir de la base VNF : Pb et Zn).
- Les teneurs sont systématiquement plus élevées dans la partie nord ouest du TD (la plus anciennement utilisée).



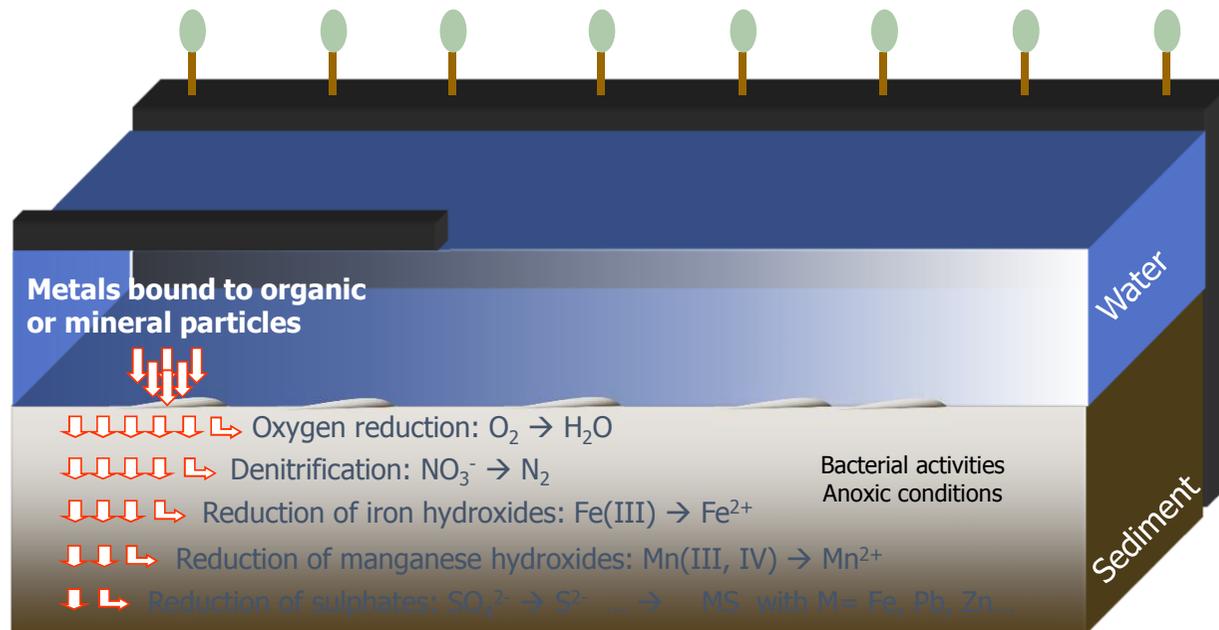
# Comparaison électrochimie - XRF



- Tendence similaire pour les échantillons de sédiments du terrain de dépôt à St-Omer.
- $Cu_{volta} = 76\% Cu_{XRF}$  et  $Pb_{volta} = 68\% Pb_{XRF}$
- XRF : métaux totaux et voltammétrie : fraction extractible dans HCl 1M



# Mesure des sulfures volatils (AVS) par colorimétrie

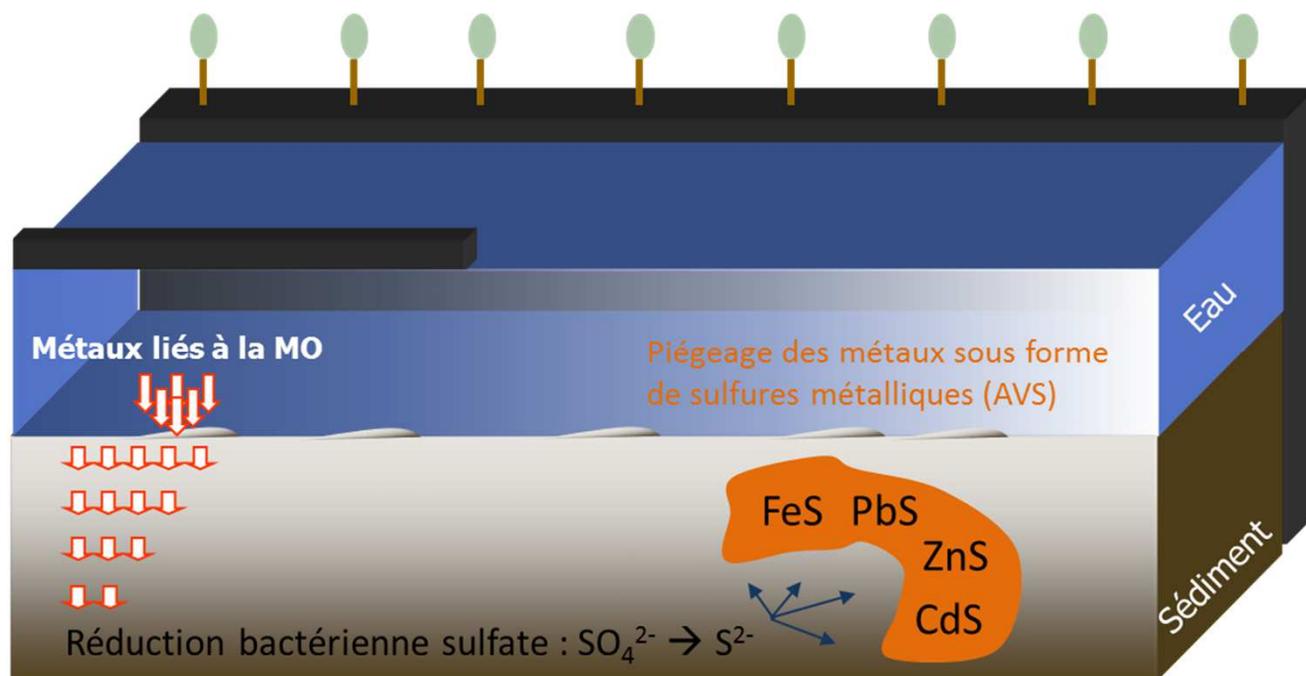
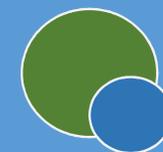


Processus biogéochimique dans le sédiment

→ Diagenèse précoce :  
minéralisation matière  
organique

# Mesure des sulfures volatils (AVS) par colorimétrie

AVS : Acid Volatil Sulfides



→ AVS = principalement FeS mais aussi PbS, ZnS, CdS, CuS, NiS...

→ sulfures dits « volatils » jouent un rôle clé dans la mobilité des métaux dans les sédiments des terrains de dépôt

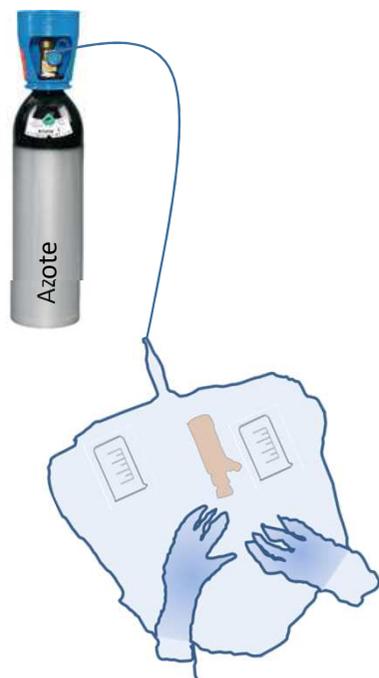


## Challenges...

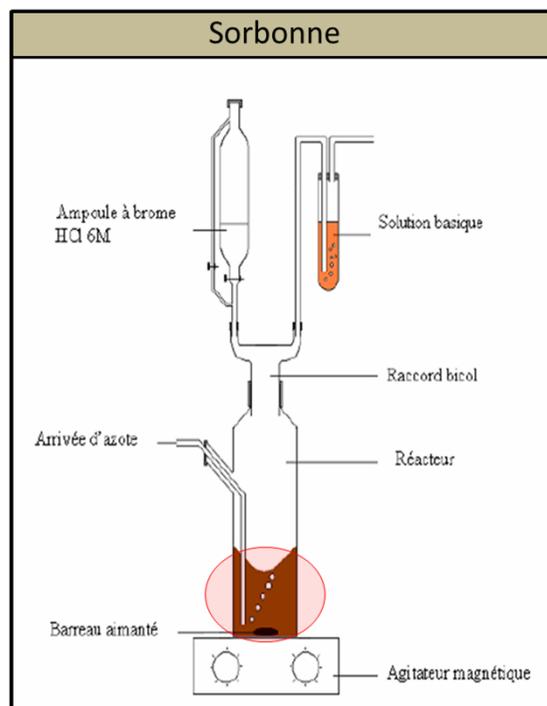
Transférer une méthode **classique, longue et encombrante** de mesure des sulfures volatils **en laboratoire...**

... à une méthode **originale, rapide et miniaturisée sur site!**

# Technique classique de mesure AVS en labo



Découpage carotte sédimentaire sous sac à gant



Extraction AVS (sulfures) en milieu acide HCl 1M



Analyse sulfures par potentiométrie (Ag<sub>2</sub>S + Réf)



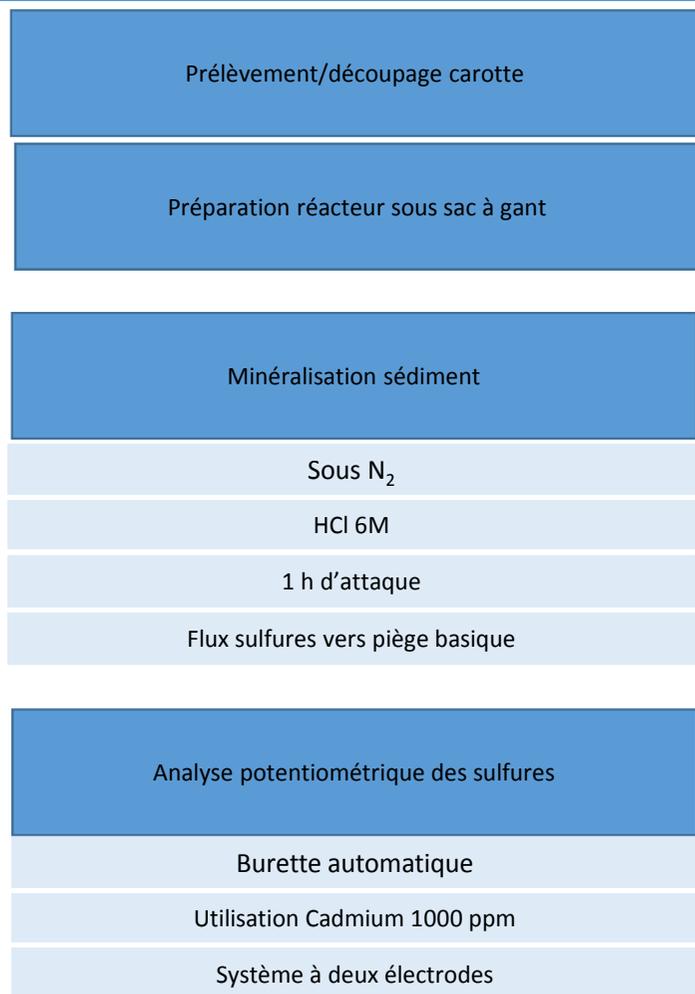
Cahier des charges : paramètres optimisés

- **Dangerosité solution d'attaque** : passage d'une solution HCl 6M à HCl 1M
- **Temps d'attaque divisé par 2** : 30 min pour extraction AVS
- **Logistique optimisée** : réduction volume matériel : verrerie remplacée par seringue plastique
- Analyse directe des sulfures dans solution d'attaque (**suppression de l'azote** pour gaz transfert)
- Détection des sulfures par potentiométrie remplacé par colorimétrie
  - Utilisation d'un spectrophotomètre UV-Visible portable
  - Utilisation d'un smartphone + application analyse image

# Transfert terrain → labo



Technique Classique



Temps de préparation  
divisé par 4

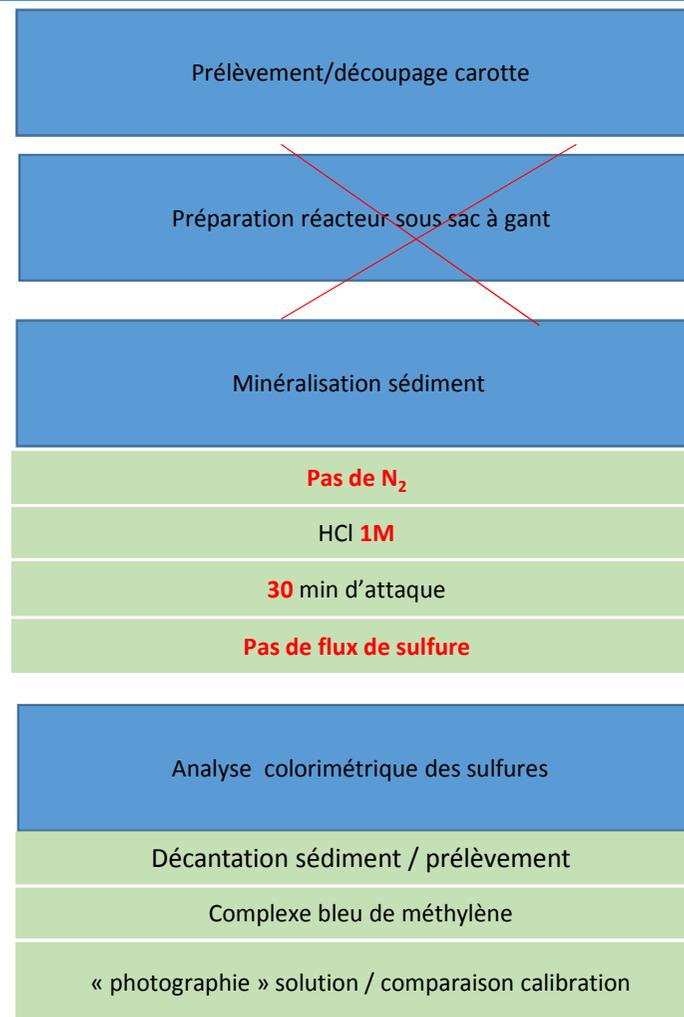


Temps d'attaque divisé  
par 2

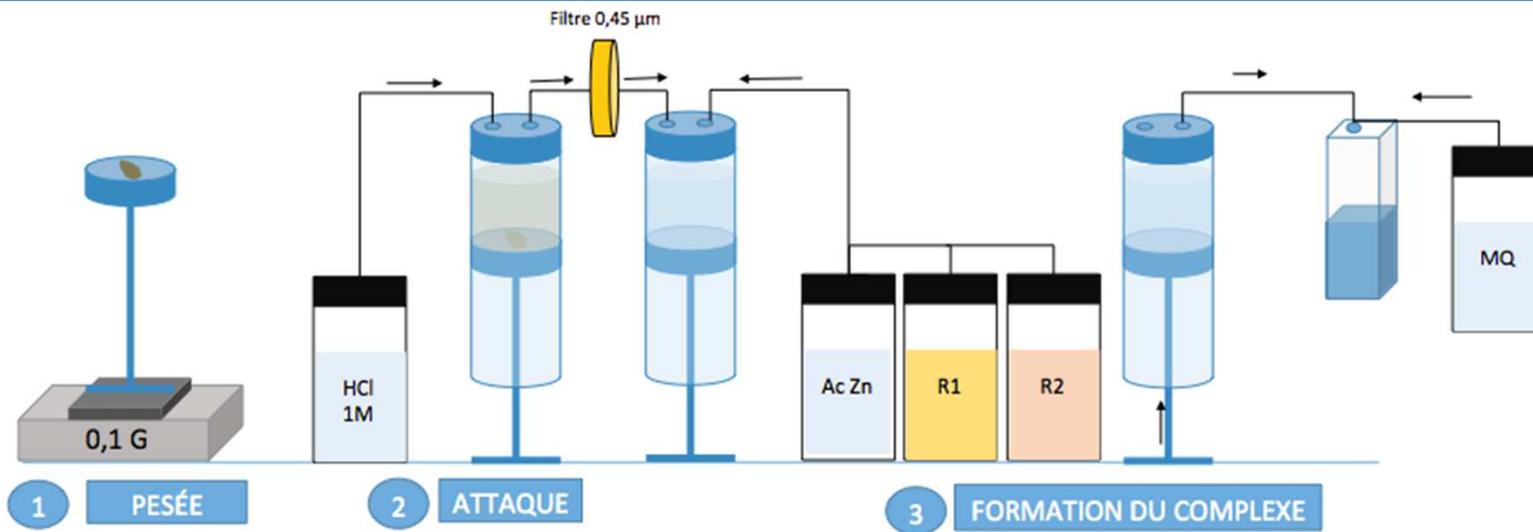


Temps d'analyse divisé  
par 4

Technique Optimisée



# Sur le terrain...

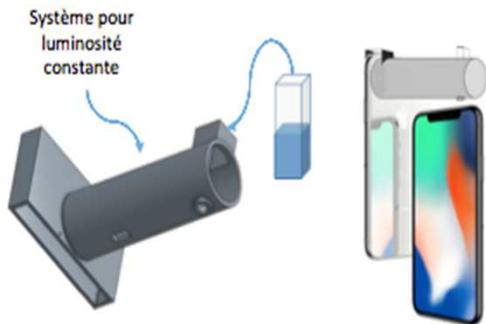


→ Plusieurs échantillons peuvent être analysés en parallèle (encombrement minimum!)

# Détection sulfure par colorimétrie et mesure par smartphone



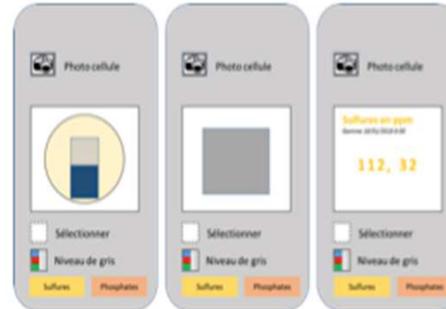
## PHOTO CELLULE



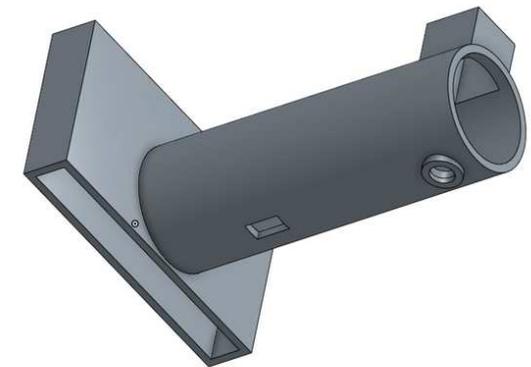
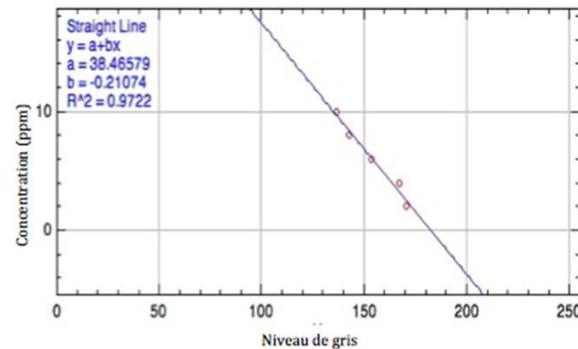
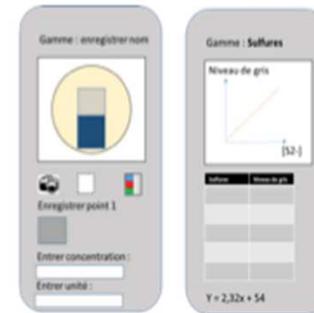
Mesure

## NIVEAU DE GRIS + COMPARAISON GAMME

Détection sulfures et/ou autres composés



Enregistrement Etalonnage



Adaptateur pour smartphone  
Pour photographie cellule de mesure à intensité lumineuse constante

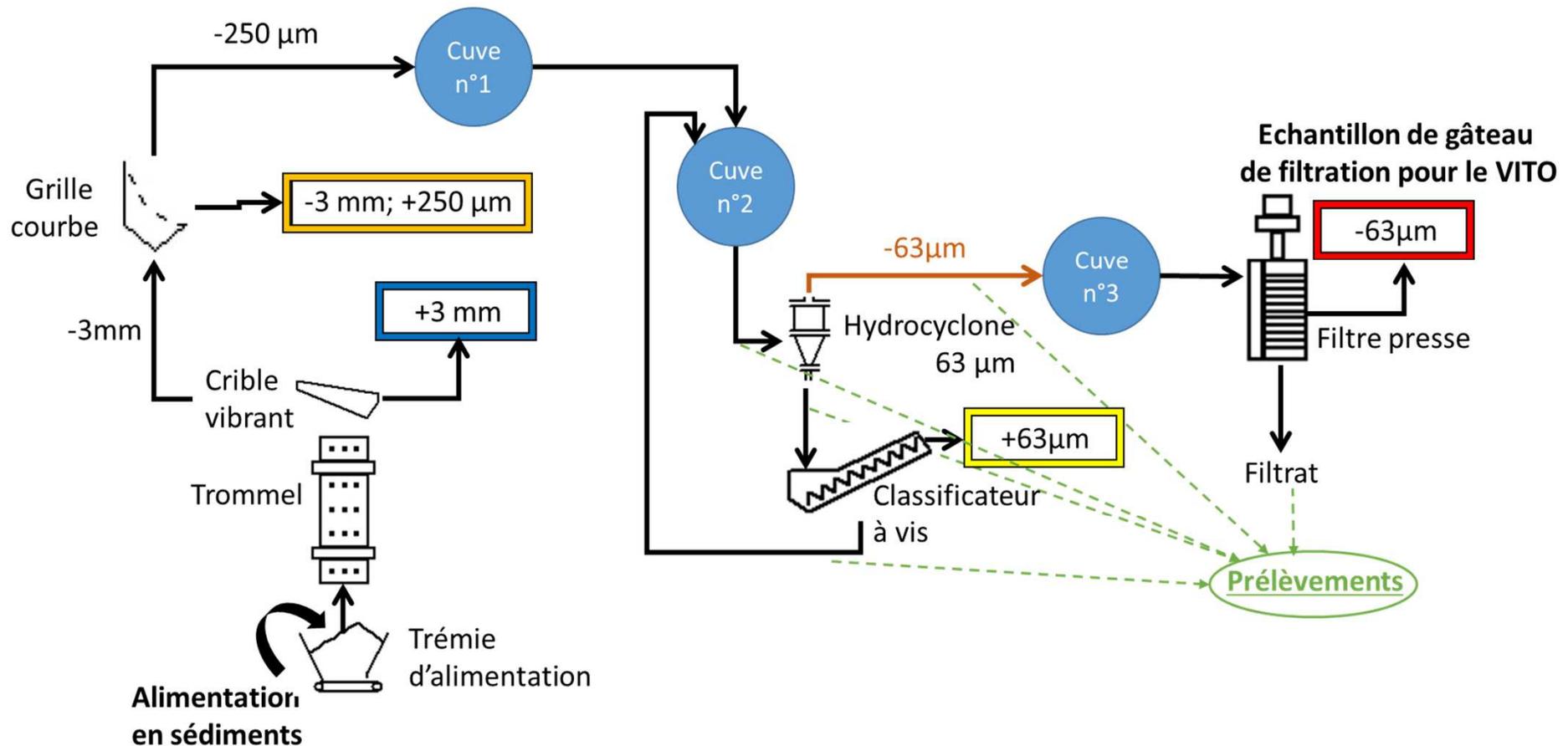
# Etude bibliographique sur les biocapteurs

- Etude bibliographique
- Biocapteurs permettant de doser des éléments traces métalliques dans des matrices aqueuses
- Focus sur les biopuces
- Synthèse sous forme de tableau pour chaque métal
- Synthèse en se basant sur les biopuces intéressantes (uniquement les 5 premiers métaux lourds)

Concentration maximale admissible	Métal détecté	Matériau d'interface	Limite de détection	Range de détection (linéaire)	Temps de réponse	Source
As 5 mg/L 66,7 µM	Arsenite	B. subtilis (ars23) spores harboring arsR-lacZ fusion	10 <sup>-7</sup> M	10 <sup>-7</sup> à 10 <sup>-4</sup> M	2,5 h	Date et al. (2010)
	Arsenite	B. subtilis (ars23) spores captured on microfluidic platform CD	10 <sup>-7</sup> M	10 <sup>-7</sup> à 10 <sup>-4</sup> M	3 h	Date et al. (2010)
Cd 1 mg/L 8,9 µM	Cd	Bacillus badius	1,0 µg/L	10 µg/L à 1 mg/L	-	Verma et al. (2011)
	Cd	Recombinant E. Coli	25 nM	jusqu'à 10 µM	1 h	Biran et al. (2000)
Co 5 mg/L 84,8 µM	Co <sup>2+</sup>	Ralstonia Eutropha AE 2516	9 µM	9 à 400 µM	-	Tibazarwa et al. (2001)
	Co <sup>2+</sup>	Glucose oxidase	8 µM (0,059 ppm)	55 à 400 µM	-	Guascito et al. (2008)
Cr <sup>VI</sup> 1 mg/L 19,2 µM	Cr (VI)	Cytochrome C	-	0,20 à 6,84 mg/L (3,85 à 132 µM)	-	Michel et al. (2003)
	Cr (VI)	Quercétine/nanotubes de carbone multicouches	0,3 µmol/L	1 à 200 µmol/L	-	Sadeghi et al. (2013)
	Cr (VI)	Dolichos uniflorus urease	-	-	-	Nepomuscene et al. (2007)
	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	A. ferrooxidans	0,4 µM	jusqu'à 0,4 mM	± 1 min	Zlatev et al. (2006)
Cu 20 mg/L 314,7 µM	Cu	Cholinesterase	-	0,05 à 4,0 mM	-	Evtyugin et al. (2003)
	Cu	Souche AE1239 en solution	20 µM	jusqu'à 1000 µM	-	Corbisier et al. (1999)
	Cu <sup>2+</sup>	phytochelatin (Glu-Cys) <sub>20</sub> Gly (EC20) fused to the maltose binding domain protein expressed in Escherichia coli	-	1 fM à 10 mM	-	Bontidean et al. (2003)

# Préparation de matière pour le VITO

## Mesures des ETM sur des prélèvements en ligne par le LASIR



## Conclusions



- Plusieurs outils de terrain ont été développés et/ou optimisés pour le screening rapide des métaux dans une matrice sédimentaire suite à un curage
- Poursuite validation pXRF pour la mesure *in situ* de métaux avec tests sur un terrain de dépôts à St Omer
- Tests Spectrométrie Infrarouge et Raman portable
- Poursuite du développement d'outils électrochimiques pour fraction facilement mobilisable en métaux après attaque acide et outils colorimétriques pour détermination rapide AVS sur site
- En parallèle, premières mesures par voltampérométrie et par ICP-AES et ICP-MS réalisées sur eaux du procédé d'hydro-cyclonage [plateforme Solindus (CTP)].
- Au niveau contaminants organiques : O-DGT en développement à IMT-Douai-Lille
  - pas de bons candidats post-doc pour le profil demandé
  - Étudiante en M2 recrutée



Merci pour votre attention !

