

Le grand gel

ELGA LabWater contribue aux travaux de recherche sur l'histoire de la pollution atmosphérique

Depuis plus de dix ans, le Professeur Carlo Barbante et son équipe de chercheurs du département des sciences environnementales de l'Université de Venise effectuent des prélèvements de neige dans l'Antarctique en vue d'y rechercher des traces de métaux lourds. La neige constitue une archive des conditions atmosphériques piégées dans la glace au cours des siècles passés. Les variations des concentrations des métaux lourds dans les échantillons montrent l'évolution de la pollution atmosphérique au cours du temps.

Lorsque la neige tombe, elle entraîne avec elle des polluants atmosphériques tels que les métaux lourds. Les concentrations de métaux lourds tels que le cadmium, le plomb, le zinc et le cuivre dans la neige sont très faibles – allant de quelques milliers de picogrammes par gramme (pg/g) pour la neige rencontrée actuellement à la surface du Groenland, jusqu'à plusieurs dixièmes de pg/g pour la neige de l'ère du Holocène (il y a jusqu'à 50.000 ans) – par conséquent, la pureté des échantillons revêt une importance critique. Lors d'une récente expédition, l'équipe a visité Coats Land, en Antarctique, en vue de prélever des échantillons couvrant une période d'environ soixante-dix ans, comprise entre 1915 et 1985.

Le prélèvement d'échantillons

Le prélèvement d'échantillons de neige dans l'Antarctique a impliqué de creuser un puits de 8,3 m de profondeur, duquel les objets métalliques qui constituaient des contaminants potentiels ont été soigneusement exclus¹. Les chercheurs portaient des vêtements de salle blanche pour toutes les opérations de forage et de prélèvement. Des blocs échantillons d'environ 40cm x 30cm x 33cm ont été découpés dans une paroi du puits à l'aide d'outils en acier inoxydable nettoyés à l'acide. Chaque bloc représentait environ deux ans d'histoire.

Les blocs échantillons ont été décapés à l'aide d'un racloir en polyéthylène nettoyé à l'acide, de manière à éliminer toute contamination métallique, avant d'être stockés dans un double-sac en polyéthylène lavé à l'acide, dans une fosse de stockage au froid. Les échantillons

ont été transportés au laboratoire par bateau, dans un entrepôt frigorifique, afin de garantir que la température reste inférieure à -10°C à tout moment.

Au laboratoire, les blocs ont été subdivisés à l'aide de protocoles conçus pour obtenir un échantillon aussi représentatif que possible. Cette subdivision des échantillons a été réalisée sur une paillasse propre spécialement conçue, sous une hotte à flux laminaire à l'intérieur d'une chambre froide maintenue à -15°C. La paillasse propre et la plupart de l'équipement de manipulation étaient fabriqués en polyéthylène et ont été nettoyés à l'acide avant emploi. Les échantillons subdivisés ont été placés dans des flacons de polyéthylène, acidifiés par de l'acide nitrique et ensuite recongelés pour être stockés jusqu'à leur analyse.

Préparation et analyse des échantillons

Deux facteurs revêtent une importance fondamentale dans l'analyse d'éléments à l'état de traces : la protection de l'échantillon contre toute contamination et la précision de la mesure. L'Université de Venise dispose d'équipements spéciaux de salles blanches ayant un contenu métallique minimum ; les filtres HE PA et les ventilateurs d'air sont eux-mêmes fabriqués en polyéthylène de faible densité.

Les chercheurs ont choisi un spectromètre de masse à secteur magnétique couplé à un plasma induit (ICS-SFMS) ThermoFinnigan associé à un micronébuliseur ESI (Elemental Scientific) PFA-100 connecté à une

chambre de nébulisation à double passage en polyfluoroacétate maintenue à température ambiante. L'échantillon fondu a été aspiré hors du flacon à travers un capillaire PFA, à l'aide d'une pompe péristaltique Spetec équipée d'un tube Tygon.

La précision des instruments tels que l'ICP-SFMS dépend de la pureté des blancs et des standards utilisés pour le calibrage. L'acide nitrique deux fois distillé utilisé pour nettoyer le système d'introduction et pour acidifier les échantillons a une teneur typique en plomb de 0,13pg/g. Les paramètres de réglage de l'ICP-SFMS ont été optimisés contre une solution de 1,0ng/g d'indium acidifiée avec de l'acide nitrique ultra pur à 0,5% de manière à obtenir une réponse et une stabilité maximales. Le calibrage de l'ICP-SFMS a été réalisé contre une solution standard de plusieurs éléments à 100µg/g fournie par Merck, qui a été diluée avec de l'eau ultrapure, la même eau que celle utilisée pour les blancs.



NOTICE TECHNOLOGIQUE 12

Performance de purification de l'eau

Giulio Cozzi est le spécialiste de l'eau ultrapure de l'Université de Venise. Pour ses travaux de spectrométrie les plus récents, il a choisi un système ELGA LabWater PURELAB Ultra Analytic.

Le PURELAB Ultra Analytic est alimenté avec de l'eau qui a été prétraitée par osmose inverse et qui a une résistivité meilleure que 0,1M Ω -cm. L'eau passe à travers une cartouche de purification primaire, qui combine des résines échangeuses d'ions en lit mixte et un adsorbant organique en vue d'éliminer à la fois les impuretés ioniques et organiques. Elle est ensuite exposée à des rayonnements ultraviolets à l'aide d'une lampe au mercure basse pression, qui émet des UV à 185nm et 254nm. La deuxième cartouche de purification élimine les ions générés par la photo-oxydation ainsi que tous les autres ions résiduels à l'état de traces, restant après le passage à travers la cartouche primaire ; il s'agit principalement d'ions tels que le sodium, qui sont présents à des niveaux relativement importants dans l'eau d'alimentation. La surveillance de la résistivité entre les deux cartouches permet de détecter le moment où la cartouche primaire est épuisée, alors que la plupart de la capacité de polissage est toujours présente dans la cartouche secondaire. On évite ainsi toute possibilité de détérioration de la qualité de l'eau traitée.



Après passage dans la cartouche secondaire, l'eau est filtrée à l'aide d'une membrane de microfiltration ayant une taille de pore de 0,05 μ m et est ensuite recirculée vers la cartouche de purification primaire jusqu'à ce qu'on ait besoin de l'utiliser.

Le maintien de la qualité de l'eau est vital pour le succès des opérations. Cette qualité est confirmée en contrôlant la résistivité après chaque étape de purification et en effectuant des mesures en temps réel en ligne du carbone organique total (COT).

Chaque fois qu'elle effectue des analyses de neige, l'équipe de chercheurs réalise également des analyses de l'eau ultrapure. Un ensemble de résultats² typiques est donné ci-dessous.

TABLEAU 1 – Analyse des éléments présents à l'état de traces dans l'eau traitée par le PURELAB Ultra Analytic (pour la semaine commençant le 24 mars 2003)

Élément		Unités	Valeur
Aluminium	Al	pg/g	2,9
Antimoine	Sb	pg/g	3,2
Arsenic	As	pg/g	4,7
Baryum	Ba	pg/g	<2,3
Béryllium	Be	pg/g	0,04
Bismuth	Bi	pg/g	<0,6
Cadmium	Cd	pg/g	0,16
Chrome	Cr	pg/g	2,0
Cobalt	Co	pg/g	2,0
Cuivre	Cu	pg/g	4,0
Iridium	Ir	pg/g	0,002
Fer	Fe	pg/g	2,3
Plomb	Pb	pg/g	0,7
Manganèse	Mn	pg/g	1,1
Mercur	Hg	pg/g	1,3
Molybdène	Mo	pg/g	2,0
Nickel	Ni	pg/g	4,2
Platine	Pt	pg/g	0,001
Sélénium	Se	pg/g	1,0
Argent	Ag	pg/g	0,18
Uranium	U	pg/g	0,005
Vanadium	V	pg/g	0,25
Zinc	Zn	pg/g	2,2

Résumé

Des concentrations significativement plus importantes de métaux lourds ont été découvertes dans les échantillons prélevés dans les deux centimètres les plus externes des blocs, par rapport à ceux prélevés à l'intérieur, indiquant une contamination de surface. Par conséquent, seules les données obtenues à partir des échantillons provenant du centre des blocs ont été utilisées.

Les variations des concentrations entre les échantillons provenant de différentes profondeurs ont aidé à comprendre les distributions des apports en métaux lourds en Antarctique. On estime généralement que ces derniers proviendraient du transport sur de longues distances de poussières provenant de régions arides d'Amérique du Sud, d'Afrique du Sud et d'Australie.

Références

1. Planchon F A M et al "Ultrasensitive Determination of Heavy Metals at The Sub - Picogram Per Gram Level in Ultraclean Antarctic Snow", *Analytica Chimica Acta* 450 (2001) 193 – 205
2. Communication privée avec le Dr G Cozzi, Université de Venise, avril 2003

ELGA LabWater

Labtec Services AG

Nordstrasse 9

CH-5612 Villmergen

T +41 56 619 89 19 info@labtec-services.ch

F +41 56 619 89 18 www.labtec-services.ch

Technology Note TN12 FR