

# L'analyse du mercure total dans les sols par ICP-AES comparée à la méthode par combustion

Mathilde VALETTE<sup>1,2</sup>  
Maxime GENIEZ<sup>3,4</sup>  
Marie TELLA<sup>1,2</sup>

**Correspondance**  
mathilde.valette@cirad.fr

## Résumé

La pollution anthropique des sols en mercure entraîne des risques pour l'environnement et la santé. Afin de fournir aux chercheurs des capacités analytiques pour quantifier le mercure total dans les sols à partir des équipements disponibles dans son parc analytique, l'unité de service Analyses du CIRAD a mis en application une méthode proposée par la société Agilent utilisant la spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage induit (ICP-AES) associée à une digestion des éléments solubles dans l'eau régale assistée par micro-ondes.

La technique choisie d'analyse spectroscopique, basée sur un kit d'introduction à multimode (M-SIS) dans le plasma d'un ICP AES, qui permettrait de répondre aux besoins avec un investissement réduit pour les laboratoires qui disposent déjà d'un spectromètre à émission.

Les résultats indiquent une bonne exactitude de la méthode « Extraction eau régale / Analyse ICP-AES/MSIS » sur des sols de référence variés. Bien que la sensibilité de l'ICP-AES soit inférieure à celle de la méthode de combustion sèche, méthode de référence pour la quantification du mercure dans les matrices solides, la méthode proposée possède des performances qui dépassent les besoins de quantification de Hg dans les sols.

Cette méthode offre donc un bon compromis entre coût et performance, permettant une évaluation précise de la contamination au mercure dans les sols, et peut servir de référence pour d'autres laboratoires dans des contextes similaires.

## Mots-clés

Sol, mercure total, vapeur froide, extraction eau régale

1 US 49 Analyses, CIRAD, F-34398, Montpellier, France.

2 Analyses, Univ. Montpellier, CIRAD, Montpellier, France.

3 CIRAD, UPR BioWooEB, F-34398 Montpellier, France.

4 BioWooEB, Univ Montpellier, CIRAD, Montpellier, France.

# Analysis of Total Mercury in Soils Using ICP-AES Compared to the Combustion Method

Mathilde VALETTE<sup>1,2</sup>  
Maxime GENIEZ<sup>3,4</sup>  
Marie TELLA<sup>1,2</sup>

## Correspondence

[mathilde.valette@cirad.fr](mailto:mathilde.valette@cirad.fr)

## Abstract

Anthropogenic mercury pollution of soils poses risks to both the environment and human health. To provide researchers with analytical capabilities to quantify total mercury in soils using the equipment available in its analytical facility, the Analysis Service Unit of CIRAD has implemented a method proposed by Agilent. This method employs inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) combined with microwave-assisted extraction of elements soluble in aqua regia.

The selected spectroscopic analysis technique, based on a multimode sample introduction system (M-SIS) into the plasma of an ICP-AES, meets analytical needs while requiring minimal investment for laboratories already equipped with an emission spectrometer.

The results demonstrate good accuracy of the "Aqua Regia Extraction / ICP-AES/MSIS Analysis" method on various soil reference materials. Although the sensitivity of ICP-AES is lower than that of the dry combustion method—the reference method for quantifying mercury in solid matrices—the proposed method performs well beyond the quantification requirements for Hg in soils.

This method represents an excellent compromise between cost and analytical performance, enabling accurate assessments of mercury contamination in soils. It can also serve as a reference for other laboratories operating in similar contexts.

## Keywords

Soil, total mercury, cold steam, aqua regia extract

---

1 US 49 Analyses, CIRAD, F-34398, Montpellier, France.

2 Analyses, Univ. Montpellier, CIRAD, Montpellier, France.

3 CIRAD, UPR BioWooEB, F-34398 Montpellier, France.

4 BioWooEB, Univ Montpellier, CIRAD, Montpellier, France.

## Introduction

L'unité de service Analyses du CIRAD réalise des analyses physico-chimiques sur les sols, les végétaux, les eaux et autres matrices organiques en appui aux unités de recherche du CIRAD, mais aussi des autres instituts de recherche tels que INRAE, le CNRS ou l'IRD. Le mercure est un élément d'intérêt pour de nombreux projets de recherche (Hg) et les demandes de quantification dans les sols en routine est croissante.

Naturellement présent à l'état de trace dans l'environnement, le mercure ne présente aucune toxicité lorsqu'il est contenu dans des phases minérales. En revanche, les activités anthropiques modifient sa spéciation et l'introduisent dans l'écosystème sous des formes neurotoxiques et reprotoxiques avec des teneurs dans l'atmosphère et les milieux aquatiques respectivement 50 et 20 fois plus importantes que les taux naturels<sup>1</sup>. Ces contaminations anthropiques engendrent une bioaccumulation dans la chaîne alimentaire et un risque sanitaire.

Le contexte géographique des projets de recherche au Sud du Cirad induit des importations et le travail sur des sols d'origine hors UE. Le laboratoire possède donc l'agrément de la Direction Régionale de l'Alimentation, de l'Agriculture et de la Forêt (DRAAF) pour cet exercice. Dans ce contexte réglementaire et afin de fournir aux chercheurs des capacités analytiques pour quantifier le mercure total dans des sols quels que soient leur origine et leur niveau de concentration, le laboratoire d'analyse des sols du Cirad a développé une méthode de quantification du Hg total dans les sols en limitant son investissement financier.

Parmi les analyses disponibles pour la détermination du mercure total, le laboratoire a choisi de coupler son spectromètre d'émission atomique à plasma à couplage induit (ICP-AES) au kit « Système d'introduction d'échantillon à multimode » (M-SIS). Cette quantification est réalisée après extraction acide par voie humide assistée par micro-onde. Ce choix méthodologique a été orienté par i) le moindre coût d'investissement puisque le laboratoire dispose déjà d'un ICP-AES, ii) la capacité d'analyse multi-élémentaire des minéralisats confortable pour les études de pollutions multi-métalliques. La spécificité du kit MSIS étant l'analyse de métalloïdes, cette étude se focalise sur la quantification du mercure, la première étape de validation en amont d'une éventuelle analyse multi-élémentaire.

Dans des sols d'origine variée, le niveau de concentration en mercure varie de 15 à 2 000 µg/kg source EIL Bipéa de 2019 à 2023 – Programme 15 – Terre). Ces teneurs ne sont pas compatibles avec les performances d'analyse d'extraits de sols par ICP-AES avec un système d'introduction classique (Nébuliseur Agilent – One neb couplé à une chambre simple passe). Le kit M-SIS, proposé par la société Agilent, permet d'améliorer d'un facteur 10 la sensibilité de l'analyse par ICP-AES grâce à la génération d'hydrures ou vapeurs froides. Cette sensibilité rend l'analyse compatible avec les concentrations en mercure dans les sols, en particulier pour les non pollués.

Dans cet article, nous présenterons succinctement l'étape de mise en solution du sol. Ensuite nous détaillerons la validation du dosage par ICP-AES couplé au kit M-SIS des extraits à travers la justesse des résultats, la fidélité et l'estimation des limites de détection de la méthode. Ces performances seront comparées à la méthode par combustion sèche, la méthode actuellement de référence pour l'analyse de Hg dans les matrices solides (Note technique Milestone<sup>2</sup>).

## Description de la méthode

### Mise en solution

Dans un premier temps, les sols et autres matrices diverses solides sont mis en solution par une extraction à l'eau régale assistée par micro-onde en s'appuyant sur la norme ISO 54321<sup>3</sup> et sur la norme américaine EPA 3051<sup>4</sup>. Les proportions d'acide utilisées adaptées à 3 % HCl et 9 % HNO<sub>3</sub> pour améliorer la détection du mercure sur l'ICP-AES. Ce mode en réacteur fermé est particulièrement adapté à la mise en solution des éléments volatils qui présentent des taux de recouvrement quasi nuls avec la mise en œuvre de méthodes de minéralisation par voie sèche. Même si il ne s'agit pas d'une minéralisation, cette extraction permet également de mettre totalement en solution de nombreux éléments minéraux qu'ils soient majeurs, mineurs ou à l'état de traces.

La minéralisation est réalisée sur un microwave Milestone de chez Thermofisher Scientific selon les conditions de pression et température présentées dans le tableau 1.

L'extraction est réalisée en milieu fermé sous pression d'azote (120 bars) afin d'éviter la perte d'éléments volatils et assurer une pression identique pour tous les échantillons. Les conditions garantissent une efficacité de minéralisation

1 [www.eea.europa.eu](http://www.eea.europa.eu)

2 [www.milestone.com/products/mercury-determination/dma-80-evo](http://www.milestone.com/products/mercury-determination/dma-80-evo)

3 Norme ISO 54321 : Sols, biodéchets traités, boues et déchets — Digestion des éléments solubles dans l'eau régale.

4 Norme EPA 3051 : Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils

**Tableau 1. Microwave UW-OF-03 – Official method EPA 3051 Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils**

Etapes	Temps (min)	Puissance (W)	Température à l'intérieur de la cuve (°C)	Température à l'extérieur de la cuve (°C)	Pression (bar)
1. Rampe de mise en condition	10	1500	175	60	120
2. Stabilisation dans les conditions	10	1500	175	60	120

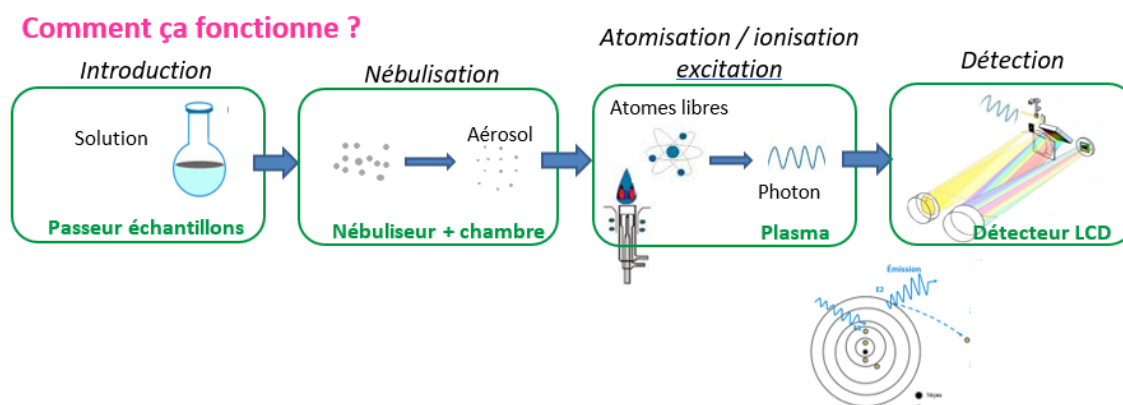


Figure 1. Fonctionnement schématique de l'ICP-AES

homogène pour des matrices environnementales (sols, sédiments, compost, paille, matière foliaire, boue de STEP). Pour réaliser la minéralisation, il faut avoir à disposition le matériel suivant :

- réacteurs 15 mL en PTFE adaptés au le micro-onde
- acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à 68 % et chlorhydrique (HCl) à 37 % pour analyse
- pipette à piston allant de 0,50 à 5,00 mL munie de cônes à filtres
- bain d'eau glacée
- fioles de 50 mL avec des entonnoirs
- filtres sans cendre adaptés aux entonnoirs (i.e. Sartorius - référence : FT-3-105-150)

### Mode opératoire

Directement dans le réacteur en PTFE, peser  $250 \pm 10$  mg de sol broyé à une granulométrie  $< 250 \mu\text{m}$ . Mettre les réacteurs dans un bain d'eau glacée et ajouter 4,5 mL d' $\text{HNO}_3$  (le premier millilitre doit être ajouté goutte à goutte) et 1,5 mL d'HCl.

Lancer le programme sur le micro-onde (Tableau 1). À la fin du programme, attendre encore au moins 30 minutes afin

de faire revenir à température ambiante les échantillons dans l'enceinte du micro-onde.

Avant leur ouverture, mettre les réacteurs dans le bain d'eau glacée pendant 20 minutes, puis filtrer les échantillons dans les fioles à l'aide des entonnoirs et des filtres. Bien rincer le réacteur. Compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau pour laboratoire de qualité 2 (norme ISO 3696<sup>5</sup>) et bien homogénéiser la solution.

### Analyse par ICP-AES

Les extraits sont ensuite analysés par ICP-AES selon la norme 16772<sup>6</sup> avec l'utilisation du kit générateur d'hydrure (M-SIS).

L'ICP-AES est une technique spectroscopique d'émission pour quantifier simultanément plusieurs éléments chimiques en solution. Elle repose sur la détection de photons émis suite à l'excitation des atomes ou ions formés dans un plasma d'argon à 6 000 K, alimenté par un aérosol de l'échantillon à analyser. Grâce à un système dispersif, les photons avec des énergies d'émission caractéristiques de chaque atome sont comptés sur un détecteur LCD (Figure 1).

5 Norme ISO 3696 : Eau pour laboratoire à usage analytique – Spécification et méthodes d'essai.

6 Norme ISO 16772 : Dosage du mercure dans les extraits de sol à l'eau régale par spectrométrie d'absorption atomique de vapeur froide ou par fluorescence atomique à vapeur froide.

## Description du kit d'introduction M-SIS

La particularité du kit M-SIS repose sur le système d'introduction de l'échantillon dans la plasma. Le kit générateur d'hydrure permet d'analyser tous les métalloïdes formant des hydrures (mercure, sélénium, ...) présents en solution – Figure 2<sup>7</sup>. Le choix des analytes ciblés se fait par les longueurs d'onde de détection choisies.

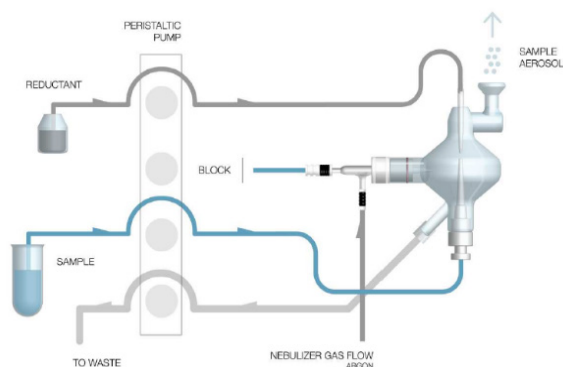
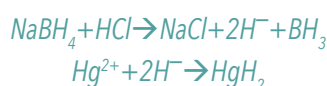


Figure 2. Schéma du système d'introduction de l'échantillon multi-mode Agilent (M-SIS) pour ICP OES (réf. 8003-0817)

L'échantillon et le réducteur sont introduits dans la chambre de nébulisation perpendiculairement au flux d'argon introduit par un nébuliseur One Neb (Figure 2). En milieu acide, la présence de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) permet la formation d'hydrures de mercure selon les réactions suivantes :



Au sein du plasma, les hydrures de mercure sont ensuite atomisés puis excités :



## Préparation de la solution de réducteur – NaOH à 0.2 % et $\text{NaBH}_4$ à 2 %

L'étape de préparation du réducteur ( $\text{NaBH}_4$ ) a une forte incidence sur les performances de la méthode. Afin que la réduction du mercure soit totale, il faut éviter toute effervescence lors de la dissolution du  $\text{NaBH}_4$  qui engendre une perte du pouvoir réducteur de la solution de 20 à 50 %, donc une sous-estimation du mercure total de l'échantillon. Un ajout de NaOH permet de stabiliser la solution qui doit cependant être préparée quotidiennement.

Pour obtenir une réactivité optimale, la préparation doit être réalisée dans un ordre précis :

1/ Dissoudre  $2,0 \pm 0,1$  g de NaOH en pastille dans 900 mL d'eau de qualité 2 selon la norme ISO 3696<sup>8</sup>

2/ Rajouter petit à petit  $20,0 \pm 0,2$  g de  $\text{NaBH}_4$  dans les 900 mL de solution de NaOH

3/ Après dissolution totale, transvaser dans une fiole de 1 L et remplir de l'eau de qualité 2, jusqu'au trait de jauge

4/ Filtrer cette solution avec des filtres rapides sans cendre  
Lors de la préparation, il ne faut jamais mettre le  $\text{NaBH}_4$  en contact avec de l'eau pour éviter une violente effervescence et une émission de borane, un gaz inflammable.

## Paramètres instrumentaux sur l'ICP-AES

Grâce au flux d'argon introduit dans la chambre de nébulisation, les hydrures de mercure sont dirigés vers le plasma puis détectés aux longueurs d'onde spécifiques du mercure. Les conditions instrumentales nécessaires pour l'analyse ICP-AES sont détaillées dans le tableau 2. Elles sont optimisées pour l'ICP-AES 720 et l'ICP-AES 5800 de chez Agilent Technologies.

## Détection et gamme d'étalonnage

Plusieurs longueurs d'onde de détection ont été testées en mesure axiale lors de cette validation de méthode : 184,887 nm, 194,164 nm et 253,652 nm.

La longueur d'onde 253,652 nm, la moins sensible parmi les disponibles, ne permet pas la détection de concentrations inférieures à 0,500 mg/L et fournit une étendue de gamme trop restreinte par rapport aux concentrations en Hg dans les sols. La longueur d'onde 184,887 nm est associée à des incertitudes d'étalonnage supérieures à 25 % pour le point de gamme le plus bas à 0,125  $\mu\text{g/L}$ , donc une justesse insuffisante. Enfin, la longueur d'onde à 194,164 nm fournit une justesse de quantification avec des incertitude d'étalonnage de 5 à 15 %, pour les étalons en haut et en bas de gamme respectivement, et cela pour une concentration de bas de gamme cohérente avec les teneurs en Hg rencontrées dans les sols – une concentration de 0,125  $\mu\text{g/L}$  équivaut à 25  $\mu\text{g/kg}$ .

Les analyses sont donc réalisées à 194,164 nm uniquement. Ainsi, l'étendue de la gamme d'étalonnage, réalisée dans la matrice de minéralisation 3 % HCl et 9 %  $\text{HNO}_3$  afin de maîtriser les interférences non spectrales et garantir la stabilité du plasma – voir Tableau 2, permet de couvrir les concentrations en Hg rencontrées dans les sols (15  $\mu\text{g/kg}$  à 500  $\mu\text{g/kg}$ ).

7 « Use of the Agilent Multimode Sample Introduction System (MSIS) for Simultaneous Hydride Determination and Conventional Nebulization Using the PerkinElmer Optima 7/8x00 Series ICP-OES Systems », Alejandro Amorin

8 Norme ISO 3696 : Eau pour laboratoire à usage analytique – Spécification et méthodes d'essai.

**Tableau 2. Paramètres analytiques sur l'ICP-AES optimisés pour les modèles Agilent 720 et 5800**

Introduction		Détection		Gamme d'étalonnage	
Débit plasmagène	12 L min <sup>-1</sup>	Délai de stabilisation	50 s	Etendue	0,125 à 5,0 µg/L
Débit auxiliaire	1,20 L min <sup>-1</sup>	Temps de lecture par réplique	30 s		25,0 à 1 000 µg/kg
Débit nébuliseur	0,70 L min <sup>-1</sup>	Nombre de réplique	3	Matrice	3 % HCl et 9 % HNO <sub>3</sub>
Nébuliseur utilisé	One neb	Longueur d'onde	194,164 nm		
Vitesse de pompe	12 tours min <sup>-1</sup>				
Temps de rinçage	60 s				
Eau de rinçage	3 % HCl et 9 % HNO <sub>3</sub>				

## Stabilité du plasma

Pour garantir une stabilité des performances analytiques tout au long d'une série analytique, le plasma doit fonctionner dans des conditions stables. Pour cela, trois points de vigilance sont soulevés.

1. Tout d'abord, compte tenu des fortes concentrations en réducteur dans la solution de réduction introduite dans la chambre de nébulisation, le flux d'introduction dans le nébuliseur doit être constant durant toute la série analytique. Cela nécessite un débit d'aspiration constant entre les phases d'analyse et de rinçage du système d'introduction, donc la non utilisation du mode «pompe rapide» pour accélérer les phases de nettoyage. Bien que cela engendre un temps de rinçage qui peut être jugé long entre deux échantillons, ces conditions fournissent une analyse en 5 min.
2. De plus, la solution de rinçage de l'ICP-AES entre deux échantillons doit être identique à la matrice de minéralisation des échantillons, soit 3 % d'acide chlorhydrique (HCl) et 9 % d'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>)
3. Enfin, pour éviter des dérives instrumentales, avant toute analyse, le plasma doit être stabilisé dans les conditions de la méthode instrumentale souhaitée. Le temps de stabilisation a été optimisé pour cette validation de méthode.

Après une heure de stabilisation du plasma, 12 % de variation sont observés à la longueur d'onde d'émission de l'argon. Cette variation sur la raie de l'argon est synonyme de dérive instrumentale (Figure 3) due à un manque de stabilité du plasma. Cette dérive instrumentale engendre une erreur sur la quantification de Hg jusqu'à 50 % pour des teneurs en milieu de gamme (dérive observée sur un échantillon QC analysé tous les 10 échantillons dans chaque série analytique). Après deux heures de stabilisation du plasma ces dérives sont inférieures à 3 %.

Il est donc primordial de stabiliser le plasma dans les conditions instrumentales souhaitées pendant au moins 2 heures et de valider l'absence de dérive pendant la série analytique avec l'observation continue de la raie d'argon.

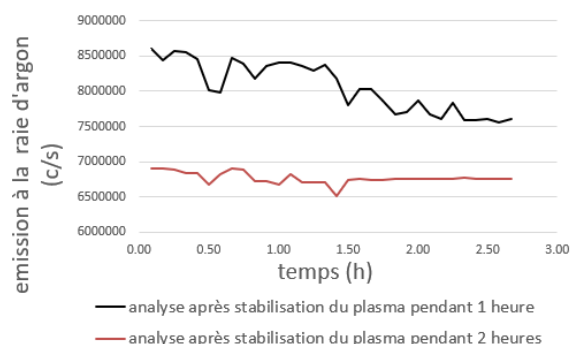


Figure 3. Observation de la stabilité d'émission donc de la stabilité du plasma à la longueur d'onde d'émission l'argon.

## Validation de la méthode

La validation de la méthode comprend deux étapes : l'exactitude et la sensibilité.

### Exactitude

L'exactitude d'une méthode rend compte de la justesse des résultats et la fidélité. Ces deux aspects ont été vérifiés sur une référence certifiée internationale de terreau « Metranal 34 - Analytika » avec des analyses en fidélité intermédiaire pendant 13 mois d'activités du laboratoire. Les 35 résultats obtenus pour la référence sur 14 séries analytiques donc 14 jours différents, ont été compilés dans une carte de contrôle (Figure 4)

D'après les données du sol certifié de référence (Métranal 34 - Analytika), la moyenne des résultats à 209 µg/kg est légèrement inférieure à la valeur cible de 223 µg/kg. Ce biais de -14 µg/kg est du même ordre de grandeur que l'incertitude du certificat. Il induit une incertitude de justesse de -6 %. Nous avons utilisé pour cette validation la référence



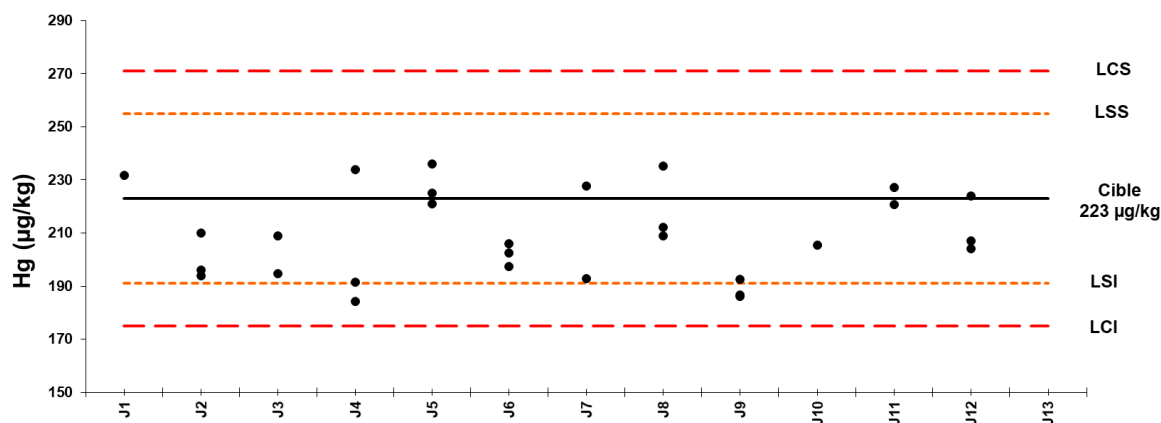


Figure 4. Quantification de Hg total dans la référence «Métranal 34 - Analytika»

LCS : Limite de contrôle supérieure = Cible + 3 x Ecart-type cible ; LSS : Limite de surveillance supérieure = Cible + 2 x Ecart-type cible ; Cible : Valeur cible assignée = 223 ± 16 µg/kg ; LCI : Limite de contrôle inférieure = Cible - 3 x Ecart-type cible ; LSI : Limite de surveillance inférieure = Cible - 2 x Ecart-type cible

des analyses de routine du laboratoire pour extractions eau régale, conservée à 105 °C pour éviter les variations d'humidité résiduelle. La volatilisation du mercure par ce mode de conservation dégrade probablement la justesse des mesures. Mais malgré le biais négatif de quantification, la dispersion des résultats autour de la valeur moyenne, estimée à ± 15 µg/kg par l'écart-type de la population, est similaire à l'incertitude fournie sur la valeur cible ± 16 µg/kg. Ainsi, uniquement 2 résultats sur 35 sont <LSI mais aucun <LCI, soit 6 % des résultats en vigilance et aucun résultat en alerte.

Ces premiers résultats fournissent une justesse de la méthode pour un terreau de concentration de 223 mg/kg à 8 % de fidélité intermédiaire.

Pour vérifier l'exactitude de la mesure sur une grande diversité de sols, le laboratoire a quantifié le Hg dans différents sols de l'Essai Inter Laboratoire «BIPEA» avec pour cible le paramètre Hg total du programme «15 - Analyses de Terre» de 2019 à 2024 (Tableau 3)

Les z-scores pour tous les types de sols sont inférieurs ou égal à |1,5|, ce qui valide la justesse de la méthode pour divers types de texture de sols et dans une gamme de concentration de 15 à 500 µg/kg. La fidélité intermédiaire, estimée à 8 % pour le sol certifié à 223 µg/kg, peut donc caractériser la justesse de la méthode pour toute la gamme de concentration de sols de 15 à 2340 µg/kg.

## Sensibilité

La limite de détection (LD) d'une méthode définit la valeur à partir de laquelle l'analyte peut être détecté. En revanche, la limite de quantification (LQ) est la valeur à partir de laquelle l'analyte peut être quantifié. Cette valeur a une incertitude qui peut être jusqu'à 60 %, selon la norme NF T90-210<sup>9</sup> et 80 % selon la norme NF V03-110<sup>10</sup>. Dans notre cas, l'incertitude que nous associons à la LQ est de 20 %, qui représente l'écart de 15 % que l'on tolère sur notre point de gamme le plus bas et 5 % l'écart toléré sur les solutions certifiées que nous utilisons au laboratoire.

Parmi les différentes méthodes d'estimation de la limite de détection (LD), deux sont appliquées pour évaluer la sensibilité de cette méthode analytique couplant une mise en solution et une quantification par ICP-AES.

Tout d'abord, la LD a été estimée par la méthode des blancs, à partir des concentrations et de l'incertitude des blancs de matrice - c'est à dire des blancs issus de l'extraction exprimés en mg/L, à partir des formules suivantes :

$$LD = Moyennedesblancs + 3 \times \text{écart.typedesblancs}$$

L'autre méthode de calcul est la méthode RSD (Relative Standard Deviation) qui estime les limites à partir des RSD des 3 répliques d'analyse de chaque échantillon de blanc de matrice par l'ICP-AES, d'après les formules suivantes :

$$LD = MoyennedesRSDdesblancsdeminéralisation$$

L'estimation de la LD permet d'accéder à la limite de quantification (LQ) :

$$LQ = 3 \times LD$$

9 Norme NF T90-210 : Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire

10 Norme NF V03-110 : Protocole de caractérisation en vue de la validation d'une méthode d'analyse quantitative par construction du profil d'exactitude

**Tableau 3. Résultats du laboratoire aux Essais Inter-Laboratoire Bipéa pour la quantification du mercure total de 2019 à 2024 - la nature de sols sont fournis par l'organisateur de l'EIL.**

Nature sols	Sableux	Limoneux	NA	Calcaire	Sableux	Agricole	Argileux	NA	Argileux	Limoneux	NA	Limoneux	Limoneux	Limoneux	Sableux	NA	NA	NA	Contaminé
Cible EIL ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	15	19	19	30	32	32	34	37	38	45	47	50	58	59	157	185	243	315	2 136
Incertitude EIL ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) ( $k=2$ )	3	2	4	4	3	4	4	6	4	5	7	10	5	5	14	15	18	40	269
z-score résultat	0,33	1,00	0,25	-0,50	0,33	0,50	0,50	-1,50	-0,50	-1,20	-1,39	-1,20	-1,00	0,80	-0,06	0,20	0,55	0,32	0,36

k : facteur d'élargissement

$$Z\text{-score} = \frac{(\text{Valeur du laboratoire} - \text{Cible EIL})}{\text{Incertitude EIL}}$$

EIL = Essai Inter Laboratoire

**Tableau 4. Limites de détection et de quantification estimées**

	Méthode des blancs	Méthode RSD performances validées
LD ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	34	0,2
LQ ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	102	2,0

**Tableau 5. Résultats de quantification de Hg dans les échantillons de référence de nature végétale et valeurs cibles**

Nature de l'échantillon	Navet	Blé	Riz	Luzerne	Plante	Mangue	Fraisier
Source échantillon	WEPAL	WEPAL	WEPAL	WEPAL	WEPAL	WEPAL	LGC
[Hg] cible ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )	1,9	1,4	2,2	8,9	14,2	18,0	27,0
Incertitude EIL ( $k=2$ )	0,6	1,4	0,9	2,0	3,4	2,8	6,0
z-score	-1,62	-0,20	-0,42	0,89	1,18	0,46	0,65

k : facteur d'élargissement

$$Z\text{-score} = \frac{(\text{Valeur du laboratoire} - \text{Cible EIL})}{\text{Incertitude EIL}}$$

EIL = Essai Inter Laboratoire

**Tableau 6. Programme Microwave UW-GE-04 - Digestion method for environmental samples**

Étapes	Temps (min)	Puissance (W)	Température à l'intérieur de la cuve ( $^{\circ}\text{C}$ )	Température à l'extérieur de la cuve ( $^{\circ}\text{C}$ )	Pression (bar)
1. Rampe de mise en condition	15	1500	230	60	110
2. Stabilisation dans les conditions	10	1500	230	60	110



Les valeurs des limites ainsi obtenues, transformées en mg/kg à partir des rapports sol/solution de la mise en solution, sont présentées dans le tableau 4.

Les limites de détection estimées par les deux méthodes de calcul présentent des différences significatives (Tableau 4).

La méthode des blancs fournit des LD 100 fois plus grandes que la méthode RSD. D'après les quantifications pour des sols de référence exposés dans le paragraphe précédent, l'exactitude de la mesure permet de quantifier le mercure avec 6 % d'incertitude dans des sols avec des concentrations inférieures à 34 µg/kg. Ce résultat démontre que les limites estimées par la méthode des blancs sont surestimées.

La quantification d'un échantillon de référence avec de concentrations proche de la LD estimée par la méthode RSD, permettrait de valider l'estimation de cette dernière. Compte tenu des teneurs naturelles dans les sols en Hg, il n'existe pas de sol de référence de sol avec une concentration en mercure inférieure à 15 µg/kg. Nous avons donc utilisé des matrices végétales pour valider les limites estimées par la méthode RSD (Tableau 5). Ces échantillons sont des échantillons de l'EIL « International Plant-Analytical Exchange - WEPAL-QUASIMEME » ou des références certifiées.

La minéralisation associée à cette analyse dans les végétaux est semblable à celle des sols mais diffère dans la prise d'essai, qui est de  $500 \pm 10$  mg et par le programme de minéralisation (Tableau 6). Cette différence de prise d'essai impacte d'un facteur 2 les valeurs de LD en µg/kg par rapport à la méthode « sols ». Les LD estimées pour la méthode « végétaux » seraient donc de 68 et 0,2 µg/kg pour les méthodes des blancs et RSD respectivement.

Les z-score obtenus sont inférieurs ou égal à |1,5| pour tous les échantillons végétaux avec des teneurs supérieures à 1 µg/kg. Ces résultats démontrent que la LQ de la méthode est < 1,4 µg/kg pour les végétaux, donc de < 0,7 µg/kg si on transpose ce résultat à la méthode « sols ». La méthode des blancs surestime donc les LD et LQ alors qu'elles sont plus cohérentes aux résultats par les estimations de la méthode RSD.

Ce résultat valide donc une LD pour la méthode sol inférieure à 1 µg/kg. Compte tenu de la teneur médiane en mercure dans les sols de France métropolitaine est faible (40 µg/kg), la méthode MSIS est validée pour cette détermination (GIS SOL<sup>11</sup>).

## Comparaison avec la méthode par combustion

### Principe de la méthode par décomposition thermique et absorption atomique

Le DMA 80 est un analyseur mono-élémentaire de chez Milestone qui analyse directement le mercure comme décrit dans la norme EPA 7473<sup>12</sup>.

Après décomposition thermique de l'échantillon solide sous flux d'air ou d'oxygène à 800°C, le mercure et les produits de combustion résiduels s'écoulent dans la section de catalyseur d'un four. Les espèces de mercure sont réduites et piégées sur un amalgameur d'or avec libération ultérieure dans plusieurs cellules de mesure positionnées le long du chemin optique du spectrophotomètre couplé à une lampe Hg à 253,65 nm comme source lumineuse – principe d'absorption atomique. La technologie double faisceau réduit considérablement le rapport signal sur bruit, ce qui améliore considérablement la limite de quantification et offre une stabilité accrue du signal améliorant la reproductibilité et la fiabilité de l'analyse même à de faibles concentrations avec un seul étalonnage d'usine qui convient à une large gamme de matrice.

### Performance de l'analyse par combustion

D'après le constructeur, la limite de détection maximale est de 0,0003 ng avec un système double faisceau et une limite haute à 30 000 ng de Hg. Couplées à une prise d'essai maximale annoncée de 100 mg, cela fournirait une LD de 0,003 µg/kg et une limite haute de 300 000 µg/kg avec un temps d'analyse de 5 minutes par échantillon (source Milestone<sup>13</sup>).

D'après la littérature, cette méthode est très couramment utilisée pour les matrices organiques telles que les filets de poissons et présente des performances similaires à une analyse par ICP-MS (i.e. Nunes Neto et al., 2024<sup>14</sup>). Les études sur les sols ou sédiments sont plus rares mais elles démontrent que les performances sont maintenues sur les matrices inorganiques naturelles (i.e. d'après Carvalho

11 Site visité le 14/12/2024, <https://www.gissol.fr/publications/rapport-sur-letat-des-sols-de-france-2-849>

12 EPA Method 7473 (SW-846): *Mercury in Solids and Solutions by Thermal Decomposition, Amalgamation, and Atomic Absorption Spectrophotometry*

13 Site visité le 20/09/2024, Analyseur de mercure direct DMA-80 evo | Analyse du mercure | Jalon (milestonesci.com)

14 NunesNeto OG, Dias SR, Albuquerque FEA, Miranda M, Lopez-Alonso M, Oliveira RB, Pinto D, Minervino AHH (2024) Comparative analysis between mercury levels in fish tissues evaluated using direct mercury analyzer and inductively plasma-coupled mass spectrometer. *Chemosphere* 351:141146.

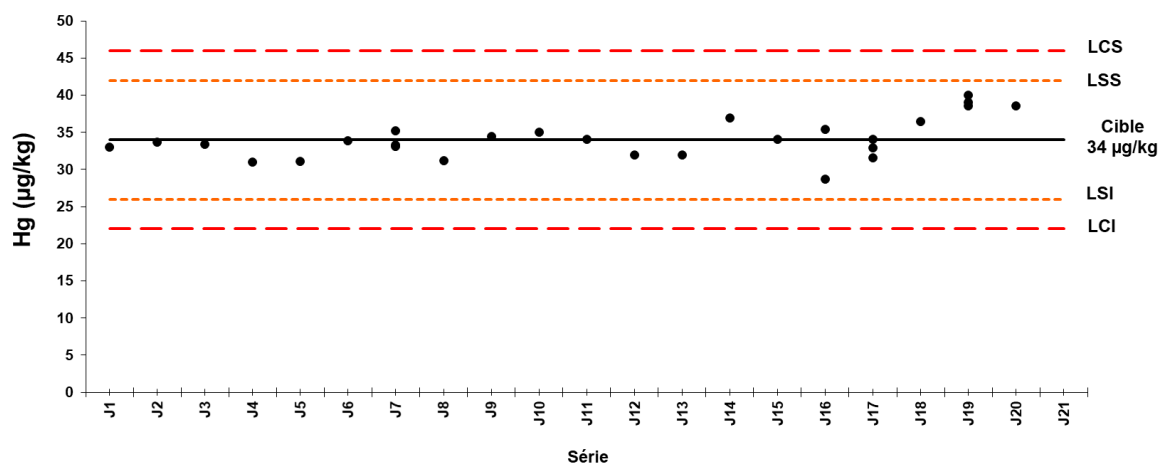


Figure 5. Quantification de Hg total pour la référence «NCS DC70317 – China National Analysis Center for Iron and Steel»  
 LCS : Limite de contrôle supérieure = Cible + 3 x Ecart-type cible ; LSS : Limite de surveillance supérieure = Cible + 2 x Ecart-type cible ; Cible : Valeur cible assignée = 223 ± 16 µg/kg ; LCI : Limite de contrôle inférieure = Cible - 3 x Ecart-type cible ; LSI : Limite de surveillance inférieure = Cible - 2 x Ecart-type cible

et al.(2023) –<sup>15</sup> système double faisceau ; LD = 0,004 ng avec une reproductibilité intermédiaire de 4 % pour un échantillon certifié à 3 µg/kg). D'autres études indiquent des résultats sur des matériaux certifiés inorganiques avec des performances dégradées (Velasquez et al., 2021<sup>16</sup> – système de détection non précisé ; reproductibilité intermédiaire de 10 % pour un échantillon certifié à 74 µg/kg). Les résultats d'analyse d'un sédiment de teneur certifiée (NCS DC70317 – China National Analysis Center for Iron and Steel) sous-traités par le laboratoire sur un DMA 80 double faisceau en reproductibilité intermédiaire pendant 2 ans, démontrent que les performances annoncées par le constructeur semblent légèrement dégradées en analyses de routine (Figure 5).

En analyse de routine, avec 1 analyse par mois pendant 2 ans, les performances du DMA sont une LD à 0,05 µg/kg et une reproductibilité intermédiaire à 8 % sur un sédiment certifié à 34±4 µg/kg (NCS DC 70317 – China National Analysis Center for Iron and Steel).

La comparaison des quantifications de Hg dans les échantillons de sols de l'EIL Bipéa par les deux méthodes montre que les deux résultats pour un même échantillon, dans une large gamme de concentration et de type de sol, sont comparables ( $R^2$  de la régression linéaire = 0,9999 et une pente à 0.94 pour une ordonnée forcée à 0).

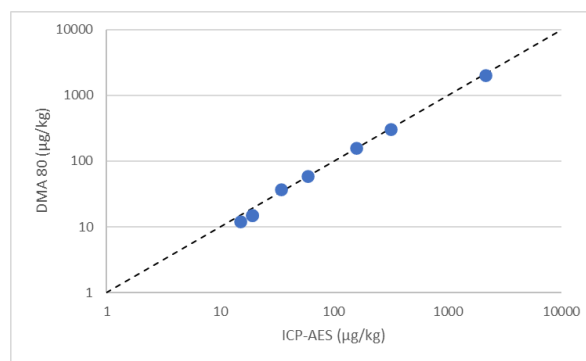


Figure 6. Comparaison des résultats entre la méthode présentée et DMA pour des échantillons de référence de l'essai inter-laboratoire EIL (voir tableau 3)

Le tableau 7, récapitule les besoins de la quantification de Hg dans les sols et les performances des deux méthodes, DMA et MSIS.

**Tableau 7.** Comparaison des besoins de la quantification de Hg dans les sols et les performances des deux méthodes, DMA et MSIS

	Objectifs de validation	Méthode DMA	Méthode MSIS
LD (µg/kg)	10	0,05	1
LQ (µg/kg)	30	0,15	3
Fidélité intermédiaire	10 %	8 %	8 %

<sup>15</sup> V.S. de Carvalho, C.S.A. Felix, J.B. da Silva Junior, O.M.C. de Oliveira, J.B. de Andrade, S.L.C. Ferreira, Determination and evaluation of the ecological risk of mercury in different granulometric fractions of sediments from a public supply river in Brazil. Mar. Pollut. Bull. 192, 115083 (2023).

<sup>16</sup> M. Velasquez-Ramirez, C.M. Vega, J. Guerrero, E. Thomas, L.A. Gamarra Miranda, M. Pillaca, L.D. Tello Peramas, L.R. Bazán-Tapia - Mercury in soils impacted by alluvial gold mining in the Peruvian Amazon - J. Environ. Manage., 288 (2021)

## Comparaison DMA 80 et MSIS pour l'analyse de Hg dans les sols et sédiments

Au-delà des performances analytiques, le choix d'investissement d'un laboratoire dépend également de paramètres financiers en termes d'investissement et de temps de mise en œuvre de la méthode.

Compte tenu des teneurs en Hg rencontrées dans des sols non contaminés (> 10 µg/kg voir – Tableau 3), les performances poussées en limite de détection pour le DMA dépassent très largement le besoin pour l'analyse de Hg dans les sols. La méthode MSIS possède certes des performances moins poussées mais validées pour l'analyse de Hg dans les sols.

La méthode DMA est financièrement la plus avantageuse pour un laboratoire en primo-investissement et centré sur l'analyse du Hg. Cependant, de nombreux laboratoires possèdent déjà un ICP-AES, instrument indispensable dans les analyses de caractérisation des sols (complexe adsorbant, caractérisation des solutions de sols, extractions ...), ce qui rend l'investissement moindre pour la méthode M-SIS. En revanche, les coûts de fonctionnement et de maintenance sont forcément plus importants pour un µonde couplé à un ICP-AES que pour un DMA 80.

Enfin, l'analyse multi-élémentaire proposée avec le kit M-SIS est indéniablement un avantage à l'heure où les minéralisations eau-régale deviennent prisées pour leur évaluation du risque chimique moindre comparée aux attaques triacides avec de l'acide fluorhydrique. Notre validation dans cet article ne concerne que l'analyse mono-élémentaire du mercure, mais des premiers résultats d'analyses multi-élémentaires avec le kit MSIS sont encourageants. La validation de l'analyse multi-élémentaire par le kit MSIS est une perspective du laboratoire.

## Conclusion

Le laboratoire d'analyse des sols du Cirad a validé une méthode d'analyse par ICP-AES du mercure total certes 20 fois moins sensible que la méthode par combustion, avec des LQ respectives de 0,15 et 3,0 µg/kg, mais avec des fidélités intermédiaires identiques de 8 %. Ses performances satisfont donc les critères pour répondre aux besoins des projets de recherche sur le mercure dans les sols tout en limitant l'investissement financier. Ce compromis est propre à notre situation mais cette étude pourra permettre à d'autres laboratoires de faire le meilleur choix d'investissement selon leurs contextes. De plus, la perspective d'analyse multi-élémentaire est un plus pour des contexte de projets de recherche sur des pollutions multi-métalliques. ■

**Tableau 8. Paramètres de comparaison des méthode DMA et MSIS pour la quantification du Hg dans les sols et sédiments**

	DMA 80	µonde + ICP-AES / MSIS
Investissement	€ €	µonde / € € ICP-AES / € € € Kit MSIS / €
Coût fonctionnement	€	€ € €
Préparation échantillons	☒	☒ ☒ ☒
Temps d'analyse	☒	☒
Performances / analyses sols	🏆 🏆 🏆	🏆 🏆 🏆
Etalonnage	☒	☒ ☒ ☒
Effet mémoire	Absent	Absent
Type d'analyse	Mono-élémentaire	Multi-élémentaire



Cet article est publié sous la licence Creative Commons (CC BY-SA). <https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/>.

Pour la citation et la reproduction de cet article, mentionner obligatoirement le titre de l'article, le nom de tous les auteurs, la mention de sa publication dans la revue « NOV'AE », la date de sa publication et son URL.