Détecter les polluants dans l'air et dans l'eau

Thu-Hoa Tran-Thi (*coordinatrice*), Patrick Chazette, Romain Dagnélie, Jérôme Kasparian, Isabelle Leray, Laurent Magne, Hélène Paolacci et Bernard Valeur

Résumé La diversité des polluants dans l'air et dans l'eau est telle qu'il ne peut exister de méthode universelle de mesure. Les méthodes de détection et de quantification des polluants doivent être ajustables aux milieux cibles. Pour les grands espaces, alors que le LIDAR (« light detection and ranging ») est devenu une méthode de routine pour le suivi de la pollution particulaire urbaine, les récents développements du LIDAR blanc femtoseconde laissent présager de nouvelles applications pour la détection des polluants biologiques et le suivi de leur propagation. Pour les mesures de routine et/ou *in situ* des polluants de l'air et de l'eau, les méthodes les plus sensibles utilisent la luminescence. Cet article décrit quelques exemples de méthodes déjà éprouvées ou encore à l'étude dans le cas de la détection de polluants toxiques réglementés tels que les particules, les oxydes d'azote et les métaux lourds (plomb, mercure) ou en voie de l'être (formaldéhyde). Un cas où la fluorescence est mise à profit, avec les traceurs hydrogéologiques, pour simuler des pollutions afin de mieux protéger la zone de captage des eaux de source est également présenté.

Mots-clés **Environnement, LIDAR, laser femtoseconde, aérosols, bioaérosols, fluorescence, formaldéhyde, Fluoral-P, chimiluminescence, oxydes d'azote, métaux lourds, plomb, mercure, traceur hydrogéologique, fluorescéine.**

Abstract **Detection of pollutants in air and water**
Due to the variety of the pollutants in air and water, there is no universal method for their detection and quantification but only specific methods to be adjusted to the targeted media. For outdoor measurements, LIDAR (« light detection and ranging ») is now routinely used for the survey of the atmospheric pollution by anthropogenic aerosol emissions. Moreover, the new developments of the white femtosecond LIDAR provide a new tool for the remote sensing, identification and tracking of biological pollutants. For routine and/or *in situ* measurements of pollutants in air and water, the most sensitive methods are based on fluorescence measurements. A few examples of these methods dedicated to the detection of toxic pollutants which are regulated (particulates, nitrogen oxides, heavy ions) or whose regulation is to come (formaldehyde) are given here. Another application of fluorescence to the protection of spring water is given with a simulation of a pollution of underground water with a hydrogeological tracer.

Keywords **Environment, LIDAR, femtosecond laser, aerosols, bioaerosols, fluorescence, formaldehyde, Fluoral-P, chemiluminescence, nitrogen oxydes, heavy metals, lead, mercury, hydrogeological tracer, fluoresceine.**

Le LIDAR pour le suivi de la pollution

Comment ça marche ?

LIDAR est l'acronyme anglais de « LIght Detection And Ranging ». C'est un instrument de télédétection actif, c'est-à-dire qu'il va tout d'abord exciter le milieu et ensuite recueillir sa réponse. Cette réponse contient des informations sur les propriétés physico-chimiques du milieu recherchées. Le LIDAR fonctionne sur le même principe que les radars en utilisant des rayonnements ultraviolet, visible et infrarouge à la place des ondes radio. Il est composé d'un système d'émission, le laser, et d'un système de réception, le télescope (voir *figure 1*).

Le faisceau laser se propage dans l'atmosphère et interagit avec les molécules et les particules qui y sont présentes. Cette interaction est soit une diffusion, soit une absorption de la lumière du laser. Une fraction du rayonnement réémis par rétrodiffusion est captée par le récepteur. Comme le faisceau laser est impulsionnel et que sa vitesse de propagation est celle de la lumière, on est capable de connaître la distance à laquelle l'interaction a eu lieu, mais aussi d'échantillonner l'atmosphère avec une très bonne résolution verticale. Le système LIDAR présenté dans la *figure 1* permet d'obtenir une mesure des propriétés optiques des aérosols tous les 1,5 m suivant la direction de visée du laser, en air extérieur comme en air intérieur.

Principaux modes de fonctionnement

Le ***LIDAR à rétrodiffusion*** offre l'avantage unique de fournir à distance des cartographies bi- ou tridimensionnelles de composés atmosphériques, mais présente une limitation liée à l'usage d'une source lumineuse laser, monochromatique. En effet, la caractérisation des aérosols met en jeu de nombreux paramètres tels que leur forme, leur indice de réfraction (lié à leur composition) et l'abondance relative de chaque classe de taille. Or, le

nombre restreint de longueurs d'ondes disponibles dans la plupart des expériences LIDAR, qui utilisent un ou plusieurs lasers, limite le nombre de canaux d'information disponibles. Il est donc nécessaire de recourir à des hypothèses *a priori* sur la composition des aérosols ou la forme de leur distribution de taille. Les mesures LIDAR permettent alors, par un ajustement, de déterminer les paramètres libres des modèles *ad hoc*, par exemple la concentration totale d'aérosols ou la largeur de la distribution de taille.

Pour la mesure de polluants gazeux avec le ***LIDAR à absorption différentielle*** ou LIDAR DIAL, le paramètre important est le coefficient d'absorption des composés cibles. Dans ce cas, deux faisceaux laser sont utilisés, l'un servant de référence et l'autre ajusté sur une raie étroite d'absorption du polluant cible. La nécessité d'ajuster la longueur d'onde laser sur la raie d'absorption interdit la mesure simultanée de plusieurs polluants, ainsi que l'identification d'un polluant inconnu, besoin pourtant crucial par exemple dans le cas d'un accident industriel. Les limitations liées au nombre de longueurs d'onde disponibles pourraient être levées, comme nous le verrons par la suite, avec l'usage du « LIDAR blanc », un LIDAR non linéaire à impulsions brèves.

Il faut mentionner aussi le ***LIDAR Doppler cohérent*** qui fait appel à la cohérence temporelle des sources laser contrairement à ceux décrits précédemment. Dans ce cas, on utilise une source laser monomode stabilisée en fréquence. Un interféromètre effectue le mélange cohérent entre l'amplitude du faisceau rétrodiffusé et une fraction du faisceau émis. Cette technique, sensible au déplacement de fréquence par l'effet Doppler lié au mouvement des particules diffusantes, est utilisée pour la mesure du vent.

Par ailleurs, lorsqu'une impulsion laser ultra-brève (typiquement 100 fs, soit 10^{-13} s) et de forte puissance (quelques TW, soit 10^{12} W) entre au contact de l'air, le faisceau s'auto-focalise en raison de la non-linéarité de l'indice de réfraction pour former des « filaments de lumière » de forte intensité (10^{14} W/cm^2). Il se produit un spectaculaire élargissement spectral, formant un continuum de lumière blanche qui s'étend de l'ultraviolet à l'infrarouge (230-4 500 nm), justifiant l'appellation de « laser blanc ». Il est alors possible de combiner la résolution spatiale du LIDAR à la résolution spectrale de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ou de la spectroscopie d'absorption différentielle (DOAS). On obtient ainsi un ***LIDAR blanc*** à partir duquel il sera possible d'identifier et de mesurer simultanément plusieurs polluants atmosphériques.

Le LIDAR pour le suivi de la pollution particulaire

Depuis les années 1950, on sait que la pollution atmosphérique, et plus particulièrement celle liée aux particules fines de diamètre inférieur à 1 µm, représente un risque pour la santé des populations et a un impact sur le climat de notre planète [1]. En interagissant avec le rayonnement solaire, les particules vont aussi influencer la production de polluants secondaires comme l'ozone. Elles ont donc un rôle important sur la physico-chimie de l'atmosphère.

Les concentrations de particules présentes dans nos villes dépendent des sources d'émission, mais aussi des processus de transport de la basse et moyenne troposphère. Des mesures au sol ne sont donc pas suffisantes et il est nécessaire de suivre l'évolution spatio-temporelle des concentrations de particules dans la colonne d'atmosphère. Seuls les systèmes LIDAR offrent cette possibilité, surtout en milieu fortement urbanisé où les moyens aéroportés ne peuvent pas être mis en œuvre pour des raisons évidentes de sécurité des populations.

La réglementation européenne donne des seuils sanitaires en concentration massique d'aérosol alors que la mesure LIDAR est une mesure optique. Il est donc important de faire le lien entre le paramètre optique déduit de l'observation LIDAR et les concentrations massiques en PM10 ou PM2.5[(1)]. Or dans de nombreux cas, il existe une relation bi-univoque entre la mesure LIDAR et les PM2.5. Cette loi est bien entendu une fonction des types de particules considérées. Elle peut être appliquée à la mesure LIDAR afin d'obtenir un estimateur des profils verticaux de concentration en masse des aérosols en région urbaine.

Observation de la couche d'air à basse altitude

Le LIDAR considéré ici utilise un laser qui émet à la longueur d'onde de 355 nm. L'énergie émise est suffisante pour détecter des aérosols avec des périodes d'échantillonnage de 10 s, tout en restant en sécurité

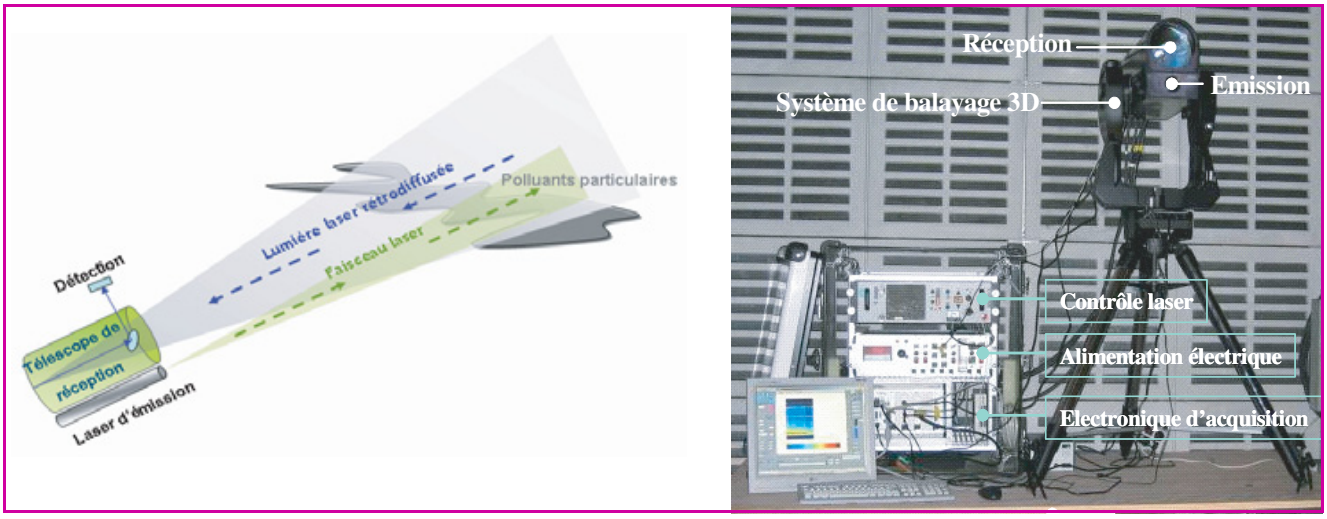


Figure 1 - Système LIDAR LAUV (LIDAR Aérosol UltraViolet) développé par le CEA et le CNRS pour des applications en air extérieur et intérieur.
Le système LIDAR est placé sur une monture permettant des sondages dans les trois dimensions.

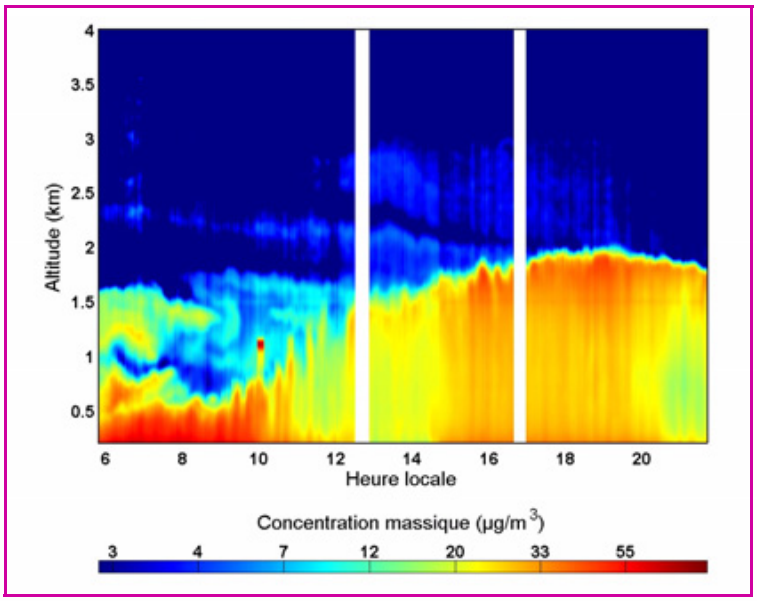


Figure 2 - Évolution diurne de la couche limite atmosphérique au-dessus de la place de l'Hôtel de Ville de Paris, le 18 mai 2005.
Les concentrations d'aérosol sont données en masse en fonction de l'altitude et du temps.

oculaire. Le rayonnement ultraviolet est diffusé par les particules et les molécules, et seule la partie rétrodiffusée est collectée par le télescope. Pour extraire l'information sur les particules, il est nécessaire de corriger l'effet de la concentration moléculaire de l'air (~ $2{,}6.10^{19}$ molécules/cm^3), et c'est pour cette raison que des mesures simultanées de la température et de la pression sont effectuées.

Un exemple de mesures réalisées dans le cadre du programme de recherche LISAIR[2], conduit par le CEA en mai 2005 avec la collaboration de la mairie de Paris, est présenté dans la *figure 2*. Avant 11 h locale, on observe une couche résiduelle contenant des polluants particulaires entre 1 et 1,5 km d'altitude avec des concentrations en particules comprises entre 20 et 30 µg/m^3. Cette couche disparaît lorsque la surface est suffisamment réchauffée par le soleil et que la couche limite atmosphérique[3] se développe. Cette dernière atteint environ 2 km d'altitude au cours de l'après-midi. Les concentrations dans la couche d'inversion nocturne, le matin, sont supérieures au seuil sanitaire moyen annuel de 40 µg/m^3 (seuil fixé à 20 µg/m^3 en 2010), et elles décroissent quand la couche limite se développe. Le volume de dilution des polluants émis en surface devient en effet de plus en plus important au cours de la matinée.

On notera que les concentrations sont assez uniformes en fonction de l'altitude dans la couche limite. Elles augmentent au sommet car l'humidité relative est plus forte et parce que certaines particules sont hydrophiles. Ces dernières sont enrobées d'une pellicule d'eau qui modifie leurs impacts sanitaires et climatiques. Les particules étant plus grosses, le signal LIDAR est alors plus intense.

Suivi de la pollution particulaire associée à la circulation automobile

Il est souvent nécessaire de suivre les polluants sur des échelles spatiales plus grandes car les sources peuvent être étendues comme celles dues au trafic automobile. Dans le cas du périphérique parisien, un système LIDAR a été embarqué à bord d'une voiture décrivant un itinéraire représentatif de ceux empruntés par les personnes se rendant à leur travail.

Entre 6 h et 7 h 30, avant que le trafic ne s'établisse sur Paris, deux couches de particules au-dessus des voies de circulation sont observées dont les concentrations restent en dessous du seuil sanitaire. Après 7 h 30 locale, le trafic du matin est bien établi et les concentrations de polluants particulaires augmentent sensiblement (*figure 3*). On observe même un dépassement systématique du seuil de salubrité dans la partie basse de la couche de surface. Après 9 h 30, on peut observer le mélange de la couche d'inversion nocturne et de la couche résiduelle qui se produit suite au réchauffement de la surface et donc au développement de la couche limite. C'est pratiquement un doublement de la concentration particulaire qui a été observé entre ces deux situations contrastées dans les 400 premiers mètres d'atmosphère.

Télédétection de simulants biologiques par LIDAR non linéaire

Outre l'exploitation du continuum de lumière blanche à la caractérisation des processus de nucléation et de maturation des nuages, qui jouent un rôle important dans la modélisation de l'atmosphère, à l'échelle météorologique et climatologique [2-3], le LIDAR non linéaire du Téramobile [4] peut utiliser les hautes intensités (10^{14} W/cm^2) transportées par les filaments pour générer *in situ* sur l'objet à analyser des

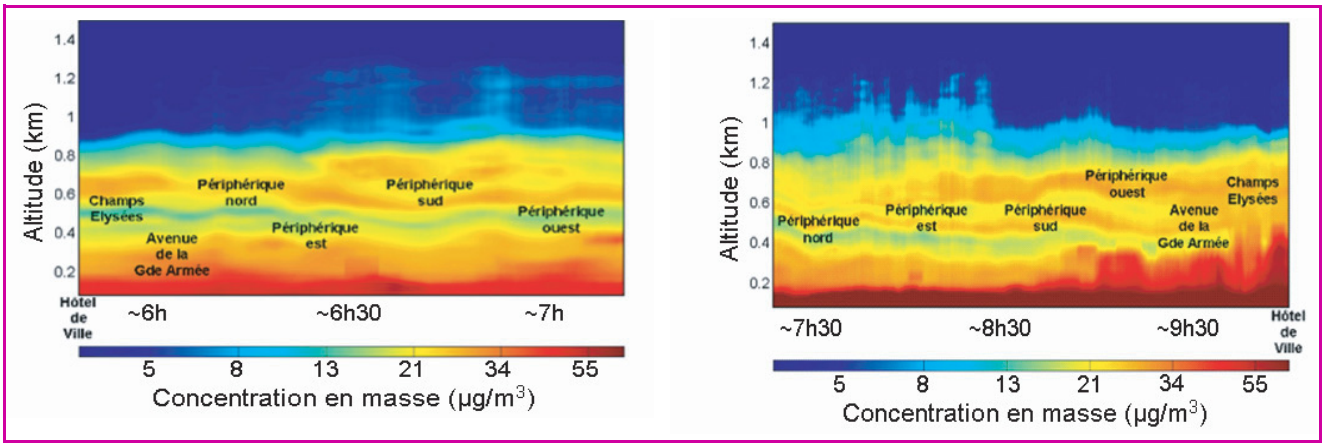


Figure 3 - Évolution de la concentration massique en particules de pollution dans une situation près-trafic du matin sur Paris intra-muros, le 25 mai 2005.

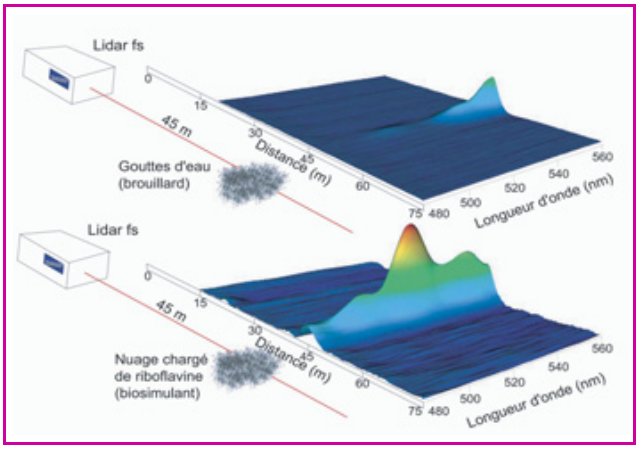


Figure 4 - Télédétection d'aérosols biologiques.
Un nuage d'eau (en haut) ne produit pas de fluorescence, contrairement à un simulant biologique (en bas). Cette fluorescence, détectée en fonction de la distance et de la longueur d'onde, permet d'identifier et de localiser le nuage potentiellement dangereux.

effets non linéaires, qui constituent un canal supplémentaire pour la télédétection et la caractérisation à distance. Cette technique est illustrée par une expérience de télédétection d'aérosol porteur de simulants biologiques fluorescents.

Il s'agit ici de détecter et de localiser rapidement une émission suspecte, de cartographier la dispersion du nuage émis et d'identifier des agents pathogènes potentiels parmi les divers aérosols atmosphériques de fond, dont certains comme les suies sont des composés carbonés. Grâce à la fluorescence induite par une excitation à deux photons, il a été possible, pour la première fois, de détecter et d'identifier à distance dans l'air des aérosols simulant des agents biologiques par LIDAR non linéaire (*figure 4*).

Si les LIDAR sont des outils de choix pour la détection et le suivi de la dispersion des polluants chimiques et biologiques dans les grands espaces, d'autres méthodes plus simples et moins coûteuses sont privilégiées pour les mesures de routine, ou encore pour des mesures de polluants de l'air intérieur. Les cas des oxydes d'azote et du formaldéhyde sont évoqués ci-après.

La détection par chimiluminescence des oxydes d'azote, polluants d'origine automobile

Le monoxyde et le dioxyde d'azote (NO, NO_2) peuvent provenir de phénomènes naturels (orages et éruptions volcaniques) ou de l'activité humaine (combustibles fossiles, véhicules à moteur, centrales thermiques, etc.). Leur teneur dans l'air est réglementée et ils font partie des cinq polluants (SO_2, particules, NO_x, O_3, CO) dont les concentrations mesurées quotidiennement par les associations pour la qualité de l'air permettent d'établir l'indice ATMO de la qualité de l'air [5]. Le seuil d'alerte pour les NO_x est de 400 µg/m^3 sur trois heures consécutives [6].

Une méthode déjà éprouvée et communément utilisée pour l'analyse et la mesure des oxydes d'azote est la chimiluminescence. Pour le dosage de NO, le principe repose sur la réaction sélective entre les molécules de NO et d'ozone donnant lieu à la formation de molécules de NO_2 excitées, NO_2^* :

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2^* + O_2$$

$$NO_2^* \rightarrow NO_2 + h\nu$$

Ces dernières retournent vers le niveau fondamental en émettant un photon dans la gamme de longueur d'onde allant du visible au proche IR (660-3 000 nm) avec un pic à 1 200 nm. Lorsque la concentration d'ozone est en excès par rapport à celle de NO, les molécules de NO sont entièrement consommées et le nombre de photons collectés est directement relié au nombre de molécules de NO, ce qui permet de les quantifier.

Pour le dosage de NO_2, souvent présent simultanément avec NO dans l'atmosphère, les appareils (*figure 5*) disposent d'un convertisseur métallique au molybdène permettant la réduction des molécules de NO_2 en NO :

$$2\ NO_2 \xrightarrow{Mo} 2\ NO + O_2$$

Ces dernières sont de nouveau transformées en NO_2^* par réaction avec l'ozone. La luminescence collectée est alors reliée à la concentration totale de NO et de NO_2. Par différence avec la luminescence collectée avec un échantillon n'ayant pas subi de réduction catalytique, on déduit la concentration de NO_2 dans l'échantillon gazeux initial.

Les capteurs sélectifs du formaldéhyde, un polluant ubiquiste de l'air intérieur

Le formaldéhyde, composé le plus simple de la famille des aldéhydes, est un polluant ubiquiste, d'origine endogène et anthropique. Du fait de la présence de nombreuses sources

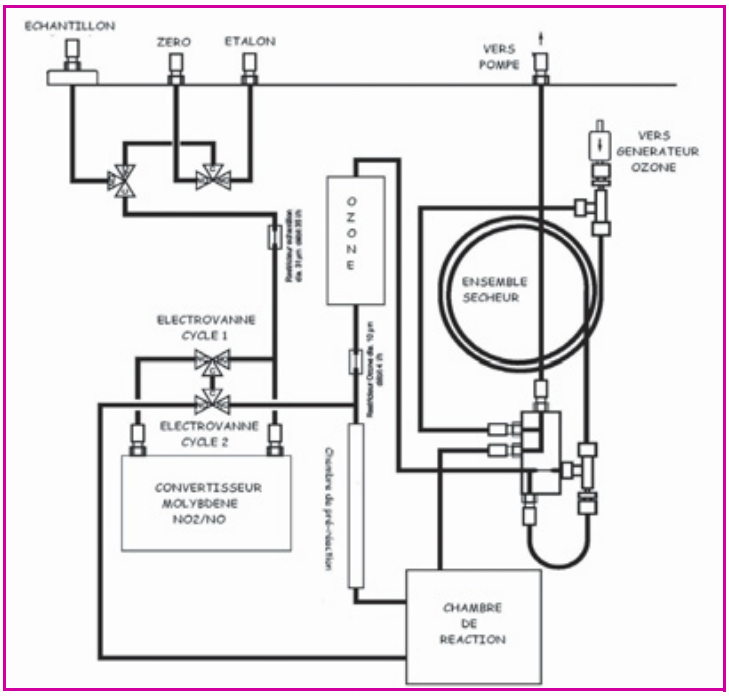


Figure 5 - Schéma d'un appareil de la gamme AC 31M-32M de Environnement SA.
La mesure se décompose en trois cycles :
-Cycle de référence : l'échantillon est dirigé vers une chambre de pré-réaction où il est mélangé à l'ozone. Les molécules de NO contenues dans le gaz sont oxydées en NO_2 avant d'atteindre la chambre de réaction. Le signal, exempt de chimiluminescence, est mesuré par le photomultiplicateur (PM) et sert de référence.
-Cycle NO : l'échantillon est acheminé directement dans la chambre de réaction où l'oxydation de NO par O_3 a lieu. Le signal de luminescence est directement corrélé au nombre de molécules de NO.
-Cycle NO_x : l'échantillon passe au travers du four convertisseur puis est mélangé à l'ozone dans la chambre de réaction. Le signal mesuré est proportionnel au nombre de molécules de NO et de NO_2 (transformé en NO) contenues dans l'échantillon.

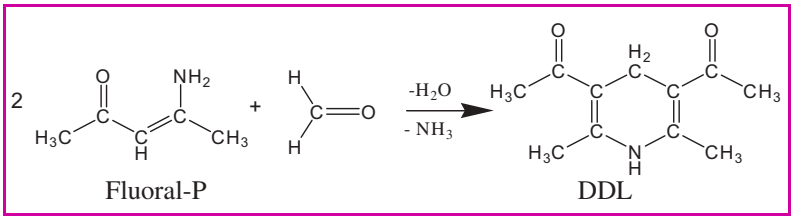


Figure 6.

d'émission dans les bâtiments (panneaux de particules, contreplaqués, peintures, tissus d'ameublement, vernis, colles, cosmétiques et fumée de cigarette), on le retrouve dans l'air intérieur à des concentrations élevées, de plusieurs dizaines à quelques milliers de µg/m^3, bien supérieures à celles observées dans l'air extérieur (1 à 15 µg.m^{-3}). Depuis que le formaldéhyde a été classé en 2004 par le Centre International de Recherche sur le Cancer comme une substance cancérogène pour l'Homme (cancers de la bouche, du nez, du pharynx et des sinus) [7], une réglementation récente (juillet 2006) est apparue, qui impose la protection des travailleurs manipulant cette substance ou utilisant des procédés faisant appel au formaldéhyde [8]. Hormis le milieu du travail, il n'existe actuellement pas de règlementation pour ce polluant mais uniquement des valeurs guide d'exposition. L'Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR) préconise une valeur de 10 µg.m^{-3} (8 ppb) pour une exposition chronique.

Lors de la mise en place d'une réglementation pour un polluant donné, le législateur doit tenir compte de l'état de l'art de la technologie. Or, s'il existe déjà sur le marché des appareils transportables ou portables capables de mesurer de faibles teneurs de formaldéhyde dans l'air (chromatographie en phase gazeuse, réactifs colorés en solution, mesures d'absorbance sur de longues distances), ceux-ci sont fort coûteux (30 à 40 k€). Pour des mesures journalières du formaldéhyde dédiées à la qualité de l'air intérieur dans les lieux publics, des détecteurs à mesure directe bien moins coûteux (< 1 k€) sont requis. Dans cette optique, les capteurs chimiques apparaissent comme une alternative intéressante, à condition d'être suffisamment sensibles et sélectifs vis-à-vis du formaldéhyde.

Une alternative intéressante : des capteurs chimiques sélectifs et peu coûteux

De telles propriétés ont été récemment mises à jour au laboratoire Francis Perrin avec l'utilisation du Fluoral-P, une énaminone capable de réagir sélectivement avec le formaldéhyde (CH_2O) (*figure 6*).

Le 3,5-diacétyl-1,4-dihydrolutidine (DDL), issu de cette réaction possède des caractéristiques spectrales particulièrement intéressantes : outre un spectre d'absorption très différent de ceux des réactifs, il fluoresce dans le domaine visible lorsqu'il est porté à l'état excité par absorption d'un photon UV ou visible. Ces propriétés, observées en solution dans le passé [9], sont conservées lorsque le Fluoral-P est incorporé dans une matrice inorganique à base d'oxyde de silicium, élaborée selon le procédé sol-gel [10]. Les matrices sont des films minces nanoporeux possédant des pores de diamètre inférieur à 12 Å qui permettent de filtrer les polluants par leur taille. Le capteur chimique est donc constitué d'une lamelle en verre sur laquelle est déposé par trempage un film mince de -$(SiO_2)_n$- dopé de Fluoral-P.

La détection du DDL, et par conséquent celle du formaldéhyde, peut être réalisée par des mesures d'absorbance ou encore de fluorescence. Ces mesures sont réalisées à l'aide d'un système portable semi-miniaturisé, mis au point par le laboratoire (*figure 7*).

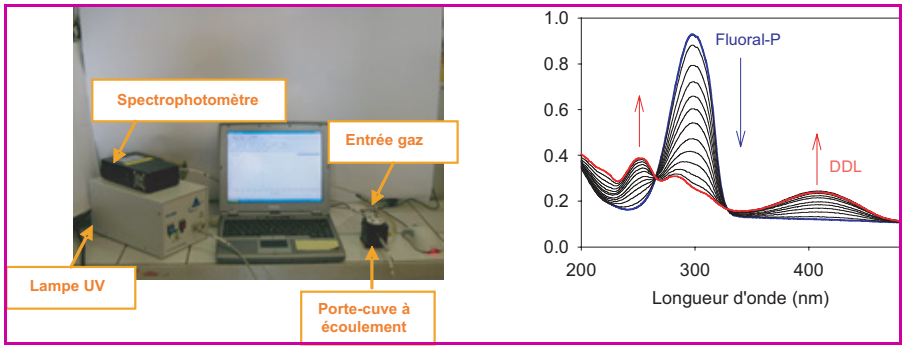


Figure 7 - À gauche : système portable d'exposition et de mesure du formaldéhyde.
Ce système est constitué d'une source lumineuse fibrée (lumière véhiculée par fibre optique), d'un porte-cuve à écoulement muni de deux entrées et d'une sortie fibrées, d'une cuve à écoulement munie d'une entrée et d'une sortie de gaz, d'un spectrophotomètre miniature (Ocean Optics) et d'un PC portable. Le capteur est inséré dans la cuve à écoulement fixée dans le porte-cuve. Ce dernier comporte également des emplacements où l'on peut intercaler des filtres optiques, respectivement pour l'excitation sélective du DDL et la collecte de la fluorescence.
À droite : détection du DDL lors de l'exposition du capteur dopé de Fluoral-P à un mélange gazeux contenant 10 ppb de CH_2O.
Le flux est de 200 mL.min^{-1}. Chaque courbe correspond à un spectre d'absorption collecté toutes les 30 min.

Un exemple de la détection du formaldéhyde par absorption est montré dans la *figure 7*. Le capteur est exposé à un flux gazeux constant (200 mL.min^{-1}) de N_2 contenant 10 ppb (parties par billion) de formaldéhyde (12,5 µg.m^{-3}). Au cours du temps, on observe la disparition progressive du spectre d'absorption du Fluoral-P au profit de l'apparition de nouvelles bandes d'absorption correspondant au DDL. Pour une détection en fluorescence, au cours de son exposition au flux gazeux de polluant, le capteur est excité dans le proche UV (350-450 nm) dans la bande d'absorption du DDL et la fluorescence est collectée entre 450 et 680 nm.

Des mélanges gazeux calibrés contenant des teneurs de formaldéhyde variant entre 0,8 et 200 ppb (1-250 µg.m^{-3}), dans lesquels peut être injectée de la vapeur d'eau, sont générés au laboratoire à cet usage.

Des courbes de calibration ont été établies à partir des mesures de l'absorbance ou de la fluorescence du DDL en fonction du temps pour diverses concentrations de formaldéhyde et humidité relative du mélange gazeux (*figure 8*). Lorsque la détection est basée sur la fluorimétrie, il est possible de détecter 5 ppb (6,25 µg.m^{-3}) en 15 min. La limite de détection pour ce capteur très sélectif est de 500 ppt (parties par trillion) (0,625 µg.m^{-3}). Son usage est dédié à la mesure de l'air intérieur dans la gamme de concentration de 0 à 200 ppb (0-250 µg.m^{-3}) et dans une plage d'humidité relative de 0 à 60 %.

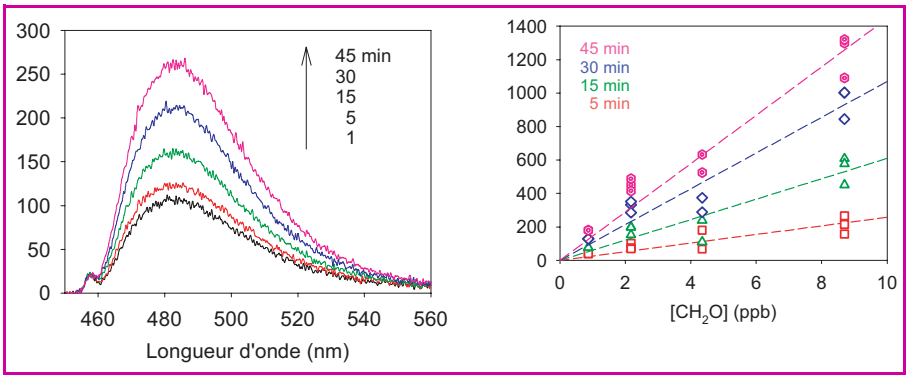


Figure 8 - Détection du DDL par fluorimétrie. Le capteur dopé de Fluoral-P est exposé à un mélange gazeux contant 0,87 ppm de CH_2O et la fluorescence est collectée à intervalle régulier (à gauche). Courbes de calibration établies à partir des mesures de fluorescence pour divers capteurs exposés à divers mélanges gazeux contenant de faibles teneurs de CH_2O (à droite). Les intensités de fluorescence correspondent à des nombres de coups par minute.

Peut-on améliorer les performances du capteur ?

Si le capteur chimique actuel implique l'utilisation d'un film jetable car le réactif utilisé réagit de façon irréversible avec le formaldéhyde, le coût reste cependant modeste vis-à-vis des autres technologies. D'autres améliorations sont en cours telles qu'une miniaturisation plus poussée impliquant le remplacement du spectrophotomètre miniature par un photomultiplicateur miniature et une ingénierie des matrices pour un fonctionnement dans une plus large gamme d'humidité relative.

Ingénierie moléculaire pour la détection sélective de métaux lourds par fluorescence

Les métaux lourds, agents de pollution dans l'environnement

Les métaux lourds tels que le plomb, le mercure et le cadmium peuvent être d'origine naturelle ou anthropique et présentent, même à faible dose, une toxicité à long terme. Les effets délétères de ces cations toxiques ont conduit l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) à diffuser des recommandations sur les doses maximales admissibles à respecter (la quantité qu'un individu peut absorber sans danger, quotidiennement et tout au long de sa vie). La Communauté européenne a renforcé les consignes [11] concernant la teneur maximale admissible en plomb dans l'eau potable : 25 $\mu g.L^{-1}$ en 2003, valeur qui sera réduite à 10 $\mu g.L^{-1}$ en 2013. Pour le mercure et le cadmium, les concentrations maximales admissibles sont respectivement de 1 et 5 $\mu g.L^{-1}$.

Comment détecter les métaux lourds dans l'eau ?

Les techniques de spectrométrie atomique et de masse sont actuellement les plus performantes pour la détection des métaux [12], mais elles sont très coûteuses et lourdes et ne permettent pas de mesures *in situ*. Parmi les méthodes d'analyse plus légères, les techniques électrochimiques offrent des limites de détection et des sélectivités souvent très satisfaisantes [13]. Une alternative intéressante est l'utilisation de la fluorescence [14], méthode très sensible qui présente l'avantage de ne pas nécessiter de référence externe contrairement aux techniques électrochimiques.

La fluorescence : une méthode sensible et sélective

La détection d'un cation par fluorescence peut être rendue très sélective en liant un récepteur sélectif du cation cible (ionophore) à une molécule fluorescente (fluorophore). Les composés ainsi réalisés dans une démarche d'ingénierie moléculaire sont appelés fluoroionophores [15].

L'ionophore peut être un chélatant, une chaîne complexante ouverte (podand), un macrocycle (coronand, éther-couronne par exemple), un macrobicycle (cryptand), un dérivé des calixarènes, etc. L'ionophore est lié au fluorophore (*via* un espaceur ou non) de façon telle que la complexation d'un cation provoque le changement le plus important possible des caractéristiques de fluorescence du fluorophore. Cette modification résulte de la perturbation par le cation d'un processus photophysique tel qu'un transfert d'électron photoinduit, un transfert de charge photoinduit, la formation d'excimères (dimères à l'état excité), etc.

Sélectivité, sensibilité, faible coût, rapidité des mesures sur de petits volumes, possibilité de détection à distance à l'aide de fibres optiques, sont les principaux avantages de cette méthode de détection par fluorescence. En outre, des mesures ratiométriques (c'est-à-dire des mesures d'intensité de fluorescence à deux longueurs d'onde) permettent de s'affranchir d'une référence externe et de minimiser les effets de la dégradation photochimique des fluorophores (photoblanchiment). Enfin, contrairement à certaines méthodes analytiques classiques, une préconcentration des échantillons n'est pas toujours nécessaire.

Exemples de fluoroionophores conçus pour la détection du plomb et du mercure

Contrairement à d'autres cations [15], les cations de métaux lourds ont fait l'objet de peu d'études. Nous nous limiterons à deux exemples concernant le plomb et le mercure.

Le fluoroionophore **1**, dénommé Calix-DANS4, complexe très sélectivement le plomb [16]. Le squelette est constitué d'un calixarène (molécule cyclique associant entre eux quatre noyaux phényle) sur lequel ont été greffés quatre fluorophores du type dansylsulfonamide. La complexation s'accompagne d'une exaltation de fluorescence et d'un déplacement du spectre de fluorescence vers les courtes longueurs d'onde (d'où la possibilité de mesures ratiométriques évoquées ci-dessus) (*figure 9*). Ces effets sont dus à la déprotonation de la fonction sulfonamide conduisant à une modification du transfert de charge photoinduit des groupes diméthylamino vers les groupes sulfonamide. La limite de détection du plomb est de 4,2 $\mu g.L^{-1}$, ce qui est tout à fait compatible avec les concentrations à déterminer dans les eaux de boisson compte tenu de la norme européenne (voir précédemment). En outre, la sélectivité vis-à-vis des ions présents dans l'eau potable est excellente.

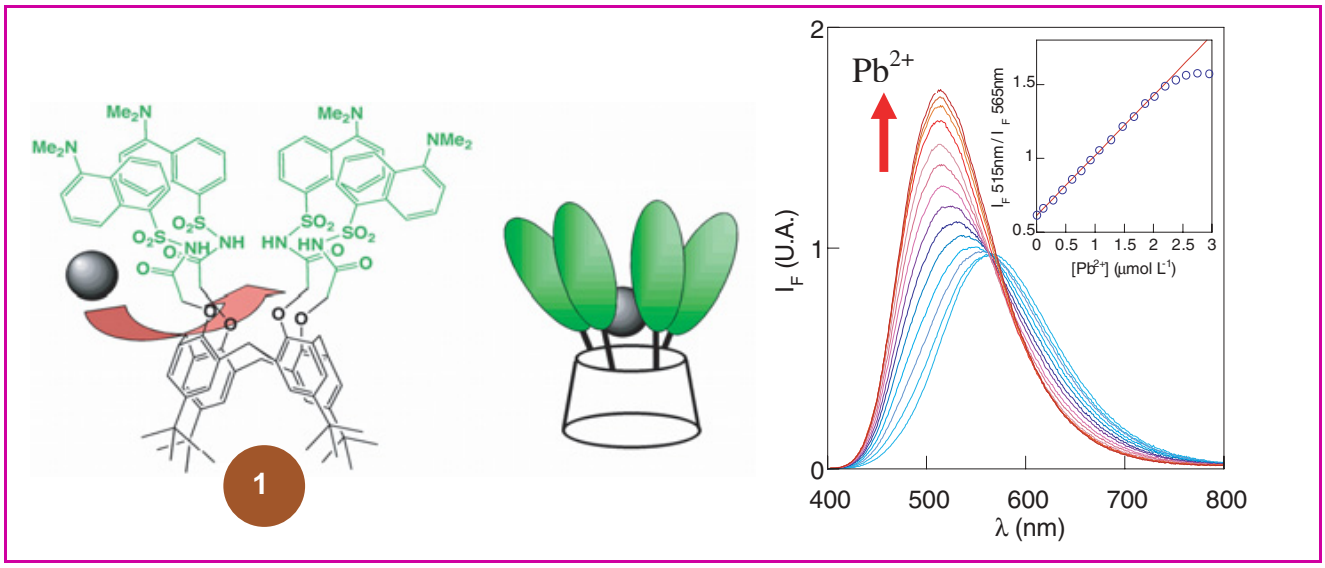


Figure 9 - Fluoroionophore Calix-DANS4 sélectif du plomb (à gauche). Évolution du spectre fluorescence lors de l'addition de Pb^{2+} (longueur d'onde d'excitation : 350 nm) (à droite).

Le fluoroionophore **2**, développé par un groupe américain en vue de la détection du mercure, est constitué d'une fluorescéine substituée par un éther-couronne comportant des atomes de soufre ayant une forte affinité pour le mercure [17]. En absence de mercure, la fluorescence émise est très faible, car le fluorophore, porté à l'état excité par absorption d'un photon, se désexcite immédiatement de façon non radiative en raison du transfert d'un électron de l'atome d'azote de la couronne vers lui.

Dans le complexe où le mercure est lié à l'atome d'azote, l'efficacité d'un tel transfert est considérablement réduite, ce qui permet au fluorophore de se désexciter avec émission de photons. Il en résulte donc une exaltation de la fluorescence par ajout de mercure (*figure 10*). Une limite de détection de $6{,}10^{-8}$ mol.L^{-1} a été obtenue, avec en outre une très bonne sélectivité.

Perspectives

Les fluoroionophores sont des outils de choix pour la détection du plomb et du mercure dans l'eau avec une sensibilité et une sélectivité tout à fait satisfaisantes. En revanche, il n'existe pas à l'heure actuelle de fluoroionophores sélectifs du cadmium, et les efforts doivent porter sur cette cible importante dont la toxicité fait l'objet de nombreuses études en biologie. Notons d'une façon générale l'intérêt de ces fluoroionophores pour l'étude de la toxicité des métaux lourds en milieu vivant.

La mise au point de systèmes portables pour des mesures sur le terrain suscite actuellement beaucoup d'intérêt. En attendant le remplacement des canalisations en plomb existant encore en grand nombre dans l'habitat ancien, des mesures *in situ* sont requises. Les progrès accomplis dans le domaine de la microfluidique permettent de réaliser des microréacteurs insérés dans des systèmes complets d'analyse où la détection par fluorescence dans de très petits volumes présente d'indéniables avantages. De tels systèmes offriront également la possibilité d'effectuer des analyses en continu, sur une canalisation d'eau courante par exemple.

Conclusion

Détecter les polluants chimiques et biologiques dans l'air et dans l'eau est devenu un enjeu majeur pour la protection de l'environnement mais aussi pour assurer la santé et la sécurité de l'Homme. C'est également une étape incontournable pour discerner les polluants les plus nuisibles qu'il sera nécessaire de détruire. Dans ce dernier domaine, la recherche de procédés « verts » d'abattement des polluants dans l'air et dans l'eau, tels que la photolyse, la photocatalyse et leurs applications, sont en plein essor grâce aux dernières avancées technologiques.

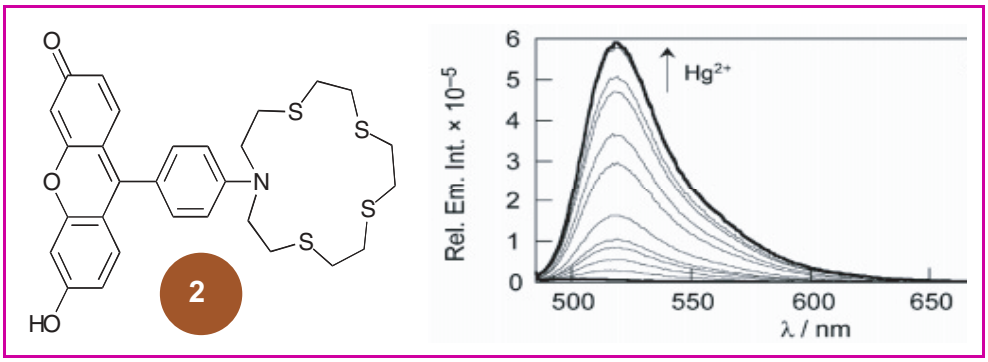


Figure 10 - À gauche : fluoroionophore sélectif du mercure ; à droite : évolution du spectre fluorescence lors de l'addition de Hg^{2+} (longueur d'onde d'excitation : 480 nm).

Simulation d'une pollution des eaux de source avec des traceurs fluorescents

La société d'économie mixte Eau de Paris a en charge l'approvisionnement de l'eau pour la ville de Paris. Une partie de ces eaux souterraines sont des eaux de source issues du karst(4) de la craie. Pour comprendre le fonctionnement de ce milieu afin de mieux le protéger, la méthode du traçage à l'aide de matières fluorescentes est mise à profit de façon pluriannuelle. Les traceurs fluorescents, dont la fluorescéine, sont faciles d'emploi et sont fréquemment utilisés en hydrologie pour la mesure de débit et également en hydrogéologie karstique [18]. Dans ce dernier cas, ils permettent de mieux définir le réseau karstique des conduits souterrains, qui relie une source aux divers points d'engouffrement, pertes ou bétoires, des eaux de rivières de surface (voir *figure*). Si autrefois il fallait mettre des kilogrammes de fluorescéine afin d'observer visuellement l'arrivée du traceur à la source, aujourd'hui quelques centaines de grammes suffisent pour une détection de celui-ci avec un spectrofluorimètre. Un exemple de l'emploi de la fluorescéine pour la prévention des pollutions en hydrogéologie karstique est ici décrit.

Quelques intérêts courants du traçage en hydrogéologie

Lorsque l'on réalise un traçage en différentes saisons, il est possible en fonction du niveau de la nappe et des débits des sources, de calculer les vitesses minimales et maximales du traceur choisi, les concentrations restituées, les temps de passage aux sources, et de délimiter le bassin d'alimentation d'eaux souterraines. Sans risques pour l'environnement, la fluorescéine est utilisée pour simuler une pollution anthropique ou naturelle. En comparant les résultats avec d'autres engouffrements d'un même bassin versant, on peut définir leur importance et l'impact d'une pollution au niveau de la station de captage des eaux [19-20].

Méthodologie

La réalisation d'un traçage nécessite la connaissance du terrain : altitude de la bétoire et de la source, distance qui les sépare, niveau de la nappe, débit de la rivière qui s'engouffre, débits de la source ainsi que chroniques pluviométriques. Il existe un bruit de fond naturel de fluorescence, apporté par les matières humiques ou des algues, qui est variable en fonction de la saison. Pour cette raison, le jour du traçage, il est nécessaire de prendre un échantillon d'eau brute au point d'injection ainsi qu'à la source surveillée afin de le quantifier. Les résultats seront soustraits aux analyses pour calculer la concentration réelle du traceur. Les prélèvements sont faits avec des préleveurs automatiques et la détection réalisée avec un spectrofluorimètre.

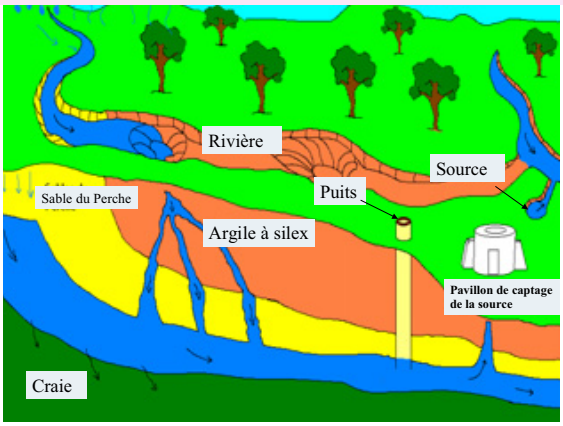
Étude de cas d'un engouffrement situé à 17 km d'une source

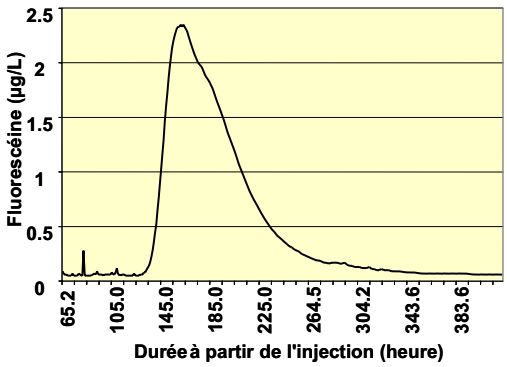
Le bassin versant étudié est constitué d'une couverture d'argile à silex reposant sur de la craie. Pour faciliter la compréhension du système karstique et en vue d'aborder des cas plus complexes, notamment quand la nappe se recharge, le traçage est choisi en juin, période où la nappe descend et n'est pas influencée par les eaux de pluie. Un traçage ancien avait été réalisé au mois d'août avec plusieurs kilogrammes de fluorescéine. La restitution maximale fut visible à l'œil nu, 110 heures plus tard. Le débit à la source était de 1 011 $L.s^{-1}$ et le niveau de la nappe à - 21,21 m.

En injectant 320 g de fluorescéine dans la bétoire du ru, qui engouffre 10 $L.s^{-1}$, 163 heures ont été nécessaires pour détecter la concentration maximale de 2,35 $\mu g.L^{-1}$ de fluorescéine à la source, le débit de cette dernière étant de 1 062 $L.s^{-1}$ (voir *figure*). La différence de temps observée dans les deux études est attribuée à une modification du parcours souterrain, cette dernière pouvant être due à des effondrements ou élargissements des conduits souterrains. Ces effets sont fréquemment observés dans les bassins crayeux.

Application à la protection

Les résultats de ces études ont servi quelques semaines plus tard pour arrêter au bon moment et par deux fois l'exploitation de la source d'eau potable durant environ 350 heures, le temps nécessaire pour laisser passer chaque pollution, l'une naturelle et l'autre accidentelle, déversée dans la même bétoire.





À gauche, vue en coupe d'un karst : exemple d'un système karstique avec l'engouffrement d'une eau de rivière alimentant un captage.
À droite : courbe de restitution brute de la fluorescéine à la source après une injection de ce traceur au niveau d'une bétoire.

Notes et références

(1) PMx : concentration massique de particule de diamètre inférieur à x µm.
(2) LISAIR : LIDAR pour la Surveillance de l'AIR.
(3) Couche limite atmosphérique : couche d'atmosphère située à proximité de la surface et qui en subit les effets thermodynamiques.
(4) Karst : nom allemand de la région des plateaux calcaires à l'est de Trieste en Slovénie, communément utilisé pour définir un ensemble de formes superficielles et souterraines résultant des écoulements souterrains particuliers qui se mettent en place progressivement dans les roches carbonatées (calcaires et dolomies) et dans les roches salines (gypse et parfois sel gemme).

[1] Chazette P., Aérosol anthropique : impact climatique et environnemental, RE 21, *Environnement*, *Techniques de l'Ingénieur*, oct. **2004**.
[2] Kasparian J., Rodriguez M., Méjean G., Yu J., Salmon E., Wille H., Bourayou R., Frey S., André Y.-B., Mysyrowicz A., Sauerbrey R., Wolf J.-P., Wöste L., White-light filaments for atmospheric analysis, *Science*, **2003**, *301*, p. 61.
[3] Kasparian J., Des filaments de lumière, Dossier pour *La Science*, oct. **2006**, *53*, p. 102.

[4] www.teramobile.org
[5] www.airparif.asso.fr
[6] Décret n° 2003-1085 du 12 nov. 2003 relatif à la surveillance de la qualité de l'air, *J.O.*, 19 nov. **2003**, p. 19606.
[7] http://monographs.iarc.fr/ENG/Meetings/vol88.php
[8] Arrêté du 13 juillet 2006 fixant la liste des substances cancérogènes, *J.O.*, 29 juillet **2006**, texte 12.
[9] Compton B.J., Purdy W., Fluoral-P, a member of a selective family of reagents for aldehydes, *Anal. Chim. Acta*, **1980**, *119*, p. 349.
[10] a) www-lfp.cea.fr/ast_visu.php?num=450&lang=fr ; b) Paolacci H., Capteurs chimiques à transduction optique de polluants atmosphériques à base de matériaux nanoporeux. Application au formaldéhyde et autres composés carbonylés, Thèse de l'Université Paris 11, 4 déc. **2006**.
[11] Directive 98/83/EC du Conseil du 3 nov. **1998**, *Official Journal of European Communities*, **1998**, L330/32-54.
[12] Das A.K., de la Guardia M., Cervera M.L., Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions, *Talanta*, **2001**, *55*, p. 1.
[13] a) Bühlmann P., Pretsch E., Bakker E., Carrier-based ion-selective electrodes and bulk optodes. 2. Ionophores for potentiometric and optical sensors, *Chem. Rev.*, **1998**, *98*, p. 1593 ; b) Arida H.A., Kloock J.P., Schoning M.J., Novel organic membrane-based thin-film microsensors for the determination of heavy metal cations, *Sensors*, **2006**, *6*, p. 435.
[14] a) Valeur B., *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2002** ; b) Valeur B., *Invitation à la Fluorescence Moléculaire*, De Boeck, **2004**.
[15] a) *Chemosensors of Ion and Molecule Recognition, NATO ASI Series*, J.P. Desvergne, A.W. Czarnik (eds), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1997** ; b) de Silva A.P., Gunaratne H.Q.N., Gunnlaugsson T., Huxley A.J.M., McCoy C.P., Rademacher J.T., Rice T.E., Signaling recognition events with fluorescent sensors and switches, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, p. 1515 ; c) Valeur B., Leray I., Design principles of fluorescent molecular sensors for cation recognition, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *205*, p. 3 ; d) Prodi L., Bolletta F., Montalti M., Zaccheroni N., Luminescent chemosensors for transition metal ions, *Coord. Chem. Rev.*, **2000**, *205*, p. 59.
[16] a) Métivier R., Leray I., Valeur B., A highly sensitive and selective fluorescent molecular sensor for Pb(II) based on a calix[4]arene bearing four dansyl groups, *Chem. Comm.*, **2003**, p. 996 ; b) Lead and mercury sensing by calixarene-based fluoroionophores bearing two or four dansyl fluorophores, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, p. 4480.
[17] Yoon S., Albers A.E., Wong A.P., Chang C.J., Screening mercury levels in fish with a selective fluorescent chemosensor, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, p. 16030.
[18] a) Lepiller M., Mondain P., Les traçages artificiels en hydrogéologie karstique. Mise en œuvre et interprétation, *Hydrogéologie*, **1986**, n° 1 ; b) Baudoin L., Traçage à la Combe de L'Oscence, massif du Vercors, *Spéléoscope*, 27 déc. **2005** ; c) Roche M., *Hydrologie de Surface*, Gauthier-Villars, Paris, **1963**.
[19] www.bwg.admin.ch/themen/geologie/f/praxh.htm
[20] www.terre-et-eau.univ-avignon.fr/traceurs-et-marqueurs.htm

T.-H. Tran-Thi

P. Chazette

R. Dagnélie

J. Kasparian

I. Leray

L. Magne

H. Paolacci

B. Valeur

Thu-Hoa Tran-Thi (*coordinatrice*) est directrice de recherche CNRS, **Romain Dagnélie** est doctorant et **Hélène Paolacci** a fait sa thèse dans le Laboratoire Francis Perrin[1] (CEA-Saclay). Thu-Hoa Tran-Thi anime l'équipe « Capteurs » du groupe Édifices nanométriques.
Patrick Chazette est ingénieur chercheur au LSCE du CEA-Saclay[2].
Jérôme Kasparian est chargé de recherche CNRS dans le Laboratoire LASIM[3] à Lyon et coordinateur du projet Téramobile.
Isabelle Leray est chargée de recherche CNRS dans le Laboratoire PPSM de l'ENS-Cachan[4].
Laurent Magne est ingénieur environnement dans la société Eaux de Paris[5].
Bernard Valeur est professeur au CNAM[6] et anime une équipe de recherche mixte CNAM-ENS-Cachan[4].

[1] CEA-Saclay, DRECAM/SPAM/Laboratoire Francis Perrin, URA 2453, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Courriels : thu-hoa.tran-thi@cea.fr, paolacci@gmail.com, romain.dagnelie@cea.fr
[2] CEA-Saclay, DSM/LCSE, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex.
Courriel : Patrick.chazette@cea.fr
[3] LASIM, CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1, 43 bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex.
Courriel : jkaspari@lasim.univ-lyon1.fr
[4] CNRS UMR 8531, Laboratoire de photophysique et photochimie supramoléculaires et macromoléculaires, Département de Chimie, École Normale Supérieure de Cachan, 61 avenue du Président Wilson, 94235 Cachan Cedex.
Courriel : icmleray@ppsm.ens-cachan.fr
[5] Eaux de Paris, Unité des eaux souterraines, Centre de Montreuil, 2 rue des Heunières, 28500 Montreuil-sur-Eure.
Courriel : magne@eaudeparis.fr
[6] Laboratoire de chimie générale, Conservatoire National des Arts et Métiers, 292 rue Saint-Martin, 75141 Paris Cedex.
Courriel : valeur@cnam.fr