

# Surveillance environnementale

## Méthodes d'extraction et d'analyse quantitative des composés énergétiques dans les sols

Cyril Croteau, Marilyne Bousquet, Muriel Dufort, Alain Bry, Lionel Hairault, Lise-Marie Lerendu et Nicolas Pin

- Résumé** De nos jours, l'analyse de traces d'explosifs dans les sols et l'eau est un objectif important pour la protection et la surveillance de l'environnement. Une méthode a été développée au CEA Le Ripault afin de doser simultanément les traces d'HMX et de RDX dans les sols, à l'aide de la chromatographie liquide haute performance (HPLC). Les échantillons de sols ont été extraits avec de l'acétonitrile après avoir été séchés et broyés. Grâce à cette méthode, les limites de détection atteintes sont inférieures ou égales à 0,5 mg/kg.
- Mots-clés** Explosifs, sols, quantification, extraction.
- Abstract** **Extraction and dosage set up for detection and quantification of explosives traces in soil**  
Nowadays, analysis of explosives traces in soil and water is a safety and an environmental stake. A method has been developed at the CEA Le Ripault for determining simultaneously HMX and RDX content in the soil, using high performance liquid chromatography (HPLC). The soil samples were extracted with acetonitrile after being dried and pulverized. Thanks to this process, detection limits are inferior or equal to 0.5 mg/kg.
- Keywords** Explosives, soil, quantification, extraction.

La détection des polluants dans les sols, et plus particulièrement des explosifs, est un objectif important pour la protection et la surveillance de l'environnement. Le CEA Le Ripault a mis ses compétences dans le domaine des matériaux énergétiques et de la physico-chimie au service de la détection des explosifs dans les sols.

Cet article rappelle les méthodes d'extraction et de détection des composés énergétiques dans les sols et présente les performances obtenues pour un explosif conventionnel : l'octogène (HMX).

### Principe de l'analyse d'un sol

Plusieurs opérations sont nécessaires pour pouvoir mesurer quantitativement la présence d'un ou plusieurs polluants dans un sol (figure 1) :

- **L'échantillonnage des prélèvements** de terre, avec notamment la représentation du secteur de prélèvement. Cette étape est capitale car elle conditionne l'ensemble du procédé d'extraction de polluants dans les sols. En effet, comme pour toute analyse quantitative, la qualité du prélèvement est déterminante.
- **La conservation des échantillons** de terre : elle dépend du choix du flaconnage (volume du flacon, verre clair ou ambré, bouchon avec joint PTFE ou non), du conditionnement (quantité maximale de terre à mettre à l'intérieur du flacon, atmosphère inerte ou non, température), du stockage des prélèvements (durée de stockage), des conditions de transport et des conditions de stockage (température, lumière...).
- **Le prétraitement de l'échantillon avant l'extraction** : séchage, broyage, tamisage, homogénéisation. Cette opération permet de connaître la quantité exacte de terre

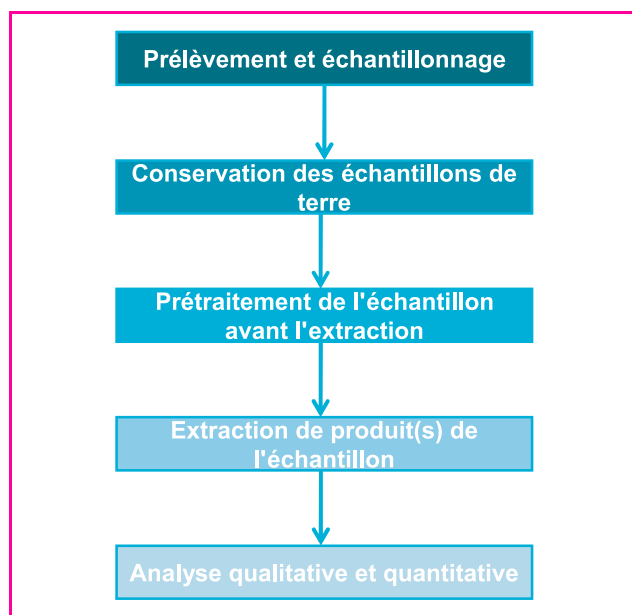


Figure 1 - Organigramme du traitement de polluants dans les sols.

prélevée et d'obtenir une dispersion homogène du ou des composés recherchés dans la terre. Mais sans précautions, elle peut occasionner des pertes de molécules d'intérêt suivant leur volatilité ou leur thermosensibilité.

#### • L'extraction des substances de l'échantillon.

Deux possibilités sont envisageables pour les extractions dans les sols. La **première voie** utilise des **solvants courants** associés à des procédés physiques tels que :  
- L'extraction par **ultrasons** : avec la propagation des ondes ultrasoniques, le solvant d'extraction subit un mouvement

rapide entraînant une solubilisation facilitée du ou des polluants dans le solvant. Cette technique est régie par la méthode 3550 de l'US Environmental Protection Agency (EPA) [1]. Dans le cas des molécules thermosensibles, si elle est utilisée sans précaution, elle peut occasionner des échauffements incompatibles avec la conservation de l'intégralité de l'échantillon. Concernant l'extraction des explosifs des sols, cette méthode est couramment utilisée et est liée à la méthode 8330 de l'US EPA avec la norme ASTM (1991) « Test-méthode pour l'analyse des explosifs nitramines et nitroaromatiques dans les sols par chromatographie liquide haute performance » [2]. Ce procédé utilise des solvants organiques courants, et plus particulièrement l'acétonitrile qui favorise l'extraction des nitramines du sol grâce à leur plus forte solubilité dans ce solvant [3].

- L'extraction assistée par des **micro-ondes** en systèmes ouvert ou fermé : ces techniques bien maîtrisées pour les mises en solution de métaux dans les matrices solides font l'objet de nombreuses études pour les extractions de substances organiques. Le court temps d'extraction (15 min), les faibles quantités de solvants employées et les traitements en série des échantillons rendent cette méthode attractive. Alors que les systèmes ouverts sont utilisés à pression atmosphérique, les systèmes fermés fonctionnent sous pression entraînant une régulation de la température du solvant employé.

Concernant l'extraction des composés énergétiques des sols, ces techniques sont exclues car les micro-ondes peuvent occasionner des dégradations chimiques de la ou des molécules recherchées, celles-ci étant effectivement thermosensibles en fonction du milieu.

- L'extraction de type **Soxhlet** décrite par la méthode 3540 de l'US EPA [4] : son principe repose sur l'extraction liquide-solide par circulation continue du solvant porté à ébullition avec recondensation sur l'échantillon de terre à analyser. Cette technique nécessite un volume important en solvant (environ 300 mL par échantillon) et une durée importante (au moins 16 h). Pour l'extraction des composés thermosensibles, il faut que la réfrigération soit contrôlée et ne s'arrête jamais pour empêcher une élévation thermique au niveau de ces produits.

- L'extraction accélérée par un **solvant à haute température et sous pression** : cette technique s'inspire conceptuellement de l'extraction par fluide supercritique en permettant de moduler la pression (jusqu'à 200 bars max.) et la température (jusqu'à 200 °C max.) du solvant d'extraction. Elle a été approuvée par la méthode 3545 de l'US EPA [5] mais n'est pas encore normalisée.

L'introduction de cette nouvelle technique automatisée permet une extraction en 15-25 minutes des principales substances organiques dans les matrices solides avec un volume de solvant extractant de 15 mL. Les solvants employés sont généralement l'acétonitrile, l'acétone, le méthanol ou un mélange de ceux-ci.

L'ASE (« accelerated solvent extraction », établie par la société DIONEX) est un système automatique pour l'extraction des composés organiques à partir d'échantillons solides ou semi-solides [6]. L'ASE 200 (figure 2) accélère les processus traditionnels d'extraction en utilisant des solvants à des températures élevées. La pression est appliquée à la cellule d'extraction pour maintenir le solvant chauffé à l'état liquide durant l'extraction.

- L'extraction par **agitation mécanique** à pression atmosphérique et température ambiante : le principe de

cette technique est basé sur l'extraction liquide-solide par agitation directe de l'échantillon dans un solvant extractant sur un agitateur vortex.

La **deuxième voie** est l'extraction par **fluides supercritiques**. Le dioxyde de carbone est le fluide le plus couramment utilisé dans ce domaine d'extraction, mais il peut être associé à des co-solvants tels que le méthanol ou l'acétonitrile, dans le but d'accroître sa polarité et d'extraire plus facilement les polluants polaires dans des sols particuliers. Certains facteurs sont à prendre en considération préalablement à l'extraction par fluide supercritique des composés organiques dans les sols [7] : la solubilité des composés dans le fluide, le coefficient de partage sol/eau des composés, l'utilisation éventuelle de co-solvants...

Cette technique peut être utilisée en ligne avec les analyseurs par chromatographie en phase supercritique ou par chromatographie en phase gazeuse après piégeage des substances extraites sur support solide.

• **L'analyse qualitative et quantitative** du ou des polluants par chromatographie liquide haute performance (HPLC) avec détection par ultraviolets ou chromatographie en phase gazeuse, le choix de la méthode d'analyse dépendant de la nature du ou des composés recherchés.

Les résultats des travaux d'analyse sont traités avec la précision de la technique d'analyse, la limite de détection et la limite de quantification du ou des composés recherchés.

## Cas particulier de la surveillance des explosifs

### Conditionnement, conditions de stockage et conservation des prélèvements de terre

Les capacités de dégradation biochimique et photochimique des composés énergétiques recherchés dans les sols [8] impliquent une grande rigueur dans le conditionnement, le traitement et le stockage des prélèvements de terre.

Lors du prélèvement, la terre est tamisée avec un tamis à 2 mm de granulométrie. Chaque prélèvement, constitué d'environ 100 g de terre, est conditionné dans un flacon en verre ambré. Les échantillons ne doivent pas être exposés



Figure 2 - Le système d'extraction sous haute pression et haute température dénommé ASE (« accelerated solvent extraction »).

à la lumière directe du soleil. Ils sont conservés dans un emballage de transport et maintenus à une température inférieure à 5 °C jusqu'à l'arrivée au laboratoire.

Le prélèvement est ensuite séché rapidement par lyophilisation sans transvasement jusqu'à l'obtention d'une masse constante – le séchage à l'air étant long et le séchage en étuve n'étant pas compatible avec la présence éventuelle de composés énergétiques dans les échantillons de terre. Il est ensuite broyé dans un mortier automatique, homogénéisé, puis tamisé sur un tamis de 600 µm avant d'être conservé à une température inférieure à - 18 °C et à l'abri de la lumière, jusqu'à son analyse par HPLC/UV après l'extraction.

### Protocoles d'extraction des composés énergétiques

Pour déterminer le type et la concentration d'explosifs et de leurs éventuels dérivés de (bio)transformation dans différents types de sols de l'environnement, les méthodes sélectionnées et testées sont l'extraction par ultrasons ou par agitation mécanique sur un agitateur vortex [9].

### Vérification des protocoles d'extraction des explosifs des sols

L'étude des deux protocoles sélectionnés pour l'extraction des explosifs des sols a été réalisée sur trois types de sols : l'argile, le calcaire et le sable de Fontainebleau ; le composé énergétique recherché étant l'octogène.

Les trois types de terre ont été analysés avec la méthode normalisée ASTM (1991) D5143-90 [2], dans le but de connaître la présence éventuelle de substances naturelles.

Ces travaux ont été effectués avec des faibles quantités connues d'octogène introduites aux échantillons de terre. Pour chaque test d'extraction, 2 g des trois échantillons de terre sont contaminés par l'octogène avec l'ajout d'un volume de 2 mL d'une solution étalon de ce composé dans l'acétone. Après agitation du mélange sur l'agitateur vortex pendant une minute et évaporation du solvant à température ambiante et à l'abri de la lumière, une quantité connue de l'octogène s'est fixée sur la terre.

La technique de séparation chromatographique HPLC/UV (détecteur UV à barrettes de diodes, dont la longueur d'onde sélectionnée est de 230 nm) requise par la norme a été choisie pour analyser la solution obtenue, et ainsi quantifier l'explosif présent dans l'échantillon de terre. Elle permet de séparer dans des conditions isocratiques et à température ambiante des composés polaires. Les colonnes analytiques utilisées contiennent une phase inverse de type silice greffée avec des groupements alkyl C18 (250 x 4,6 mm ; 5 µm). L'éluant est le mélange méthanol/eau : 50/50 avec un débit constant de 1 mL/min.

Les chromatogrammes obtenus montrent que le temps de rétention de l'octogène est de  $3,60 \pm 0,05$  minutes (figure 3) dans les conditions d'analyse présentées ci-dessus.

Les résultats de l'extraction de l'octogène de la terre (tableau I) montrent que la méthode normalisée US EPA 8330 ainsi que la méthode d'extraction par agitation sur l'agitateur vortex avec l'acétonitrile comme solvant présentent d'excellents rendements : de 97 à 100 % pour une extraction aux ultrasons et de 87 à 98 % pour une extraction par agitation mécanique. La limite de détection

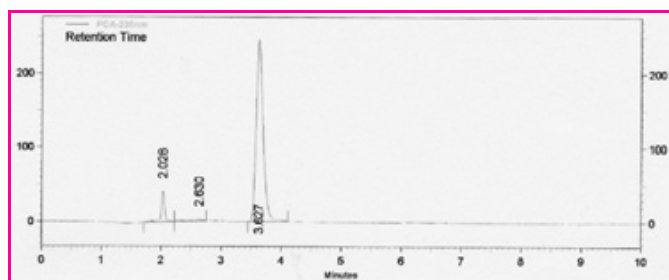


Figure 3 - Chromatogramme de l'extraction d'octogène d'un échantillon de terre.

Tableau I - Rendements d'extraction de l'octogène de trois types de sols.

Méthode d'extraction	Argile	Calcaire	Sable de Fontainebleau
Extraction aux ultrasons thermostatés pendant 18 heures	97 %	95 %	100 %
Extraction par agitation avec vortex, solvant : acétonitrile	87 %	95 %	98 %
Extraction par agitation avec vortex, solvant : acétone	69 %	95 %	100 %

par HPLC/UV de l'octogène dans l'échantillon de terre est de 0,23 µg/g. Ces deux méthodes d'extraction permettent donc d'extraire une quantité optimale d'un explosif dans un échantillon de terre.

Le rendement d'extraction de l'octogène de la terre est différent en fonction du type de terre étudié. L'extraction de ce composé est complète à partir d'un échantillon de sable, car ce dernier retient très peu les produits organiques. Au contraire, l'argile libère moins l'octogène que le calcaire, car sa structure possède une importante porosité qui lui confère de très fortes capacités de rétention [10]. Le faible rendement d'extraction de l'octogène contenu dans l'argile est par ailleurs conforté par les travaux de Monteil-Rivera *et al.* [11].

### Conclusion

Il existe donc un nombre important de techniques qui permettent de détecter et de quantifier la présence d'explosifs dans les sols. Les études menées au CEA Le Ripault montrent que les techniques d'extraction par ultrasons et par agitation mécanique de type vortex sont applicables à la détection de ce type de composés sous forme de traces dans les sols. La technique par agitation mécanique présente l'avantage d'être de courte durée. Ces travaux ont également mis en évidence le fait que le rendement d'extraction est fortement dépendant de la nature du sol à analyser, qu'il est donc important de connaître afin de pouvoir donner des résultats quantitatifs valables.

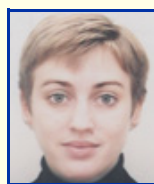
### Références

- [1] Ultrasonic Extraction, US EPA, Method 3550, 1996, p. 1.
- [2] Standard Test Method for Analysis of Nitroaromatic and Nitramine Explosives in Soil by High Performance Liquid Chromatography, American Society for Testing and Materials, D5143-90, 1991 (reapproved 1998).
- [3] Jenkins T.F., Walsh M.E., Schumacher P.W., Miyares P.H., Liquid chromatographic method for determination of extractable nitroaromatic and nitramine residues in soil, *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1989, 72(6), p. 890.



[4] Soxhlet Extraction, US EPA, Method 3540, **1996**, p. 1.  
 [5] Pressurized Fluid Extraction (PFE), US EPA, Method 3545, **1996**, p. 1.  
 [6] Thiboutot S., Ampleman G., Dubé P., Hawari J., Spencer B., Paquet L., Jenkins T.F., Walsh M.E., *Protocol for the characterization of explosive-contaminated sites*, Report DREV-R-9721, Centre de Recherches pour la Défense Valcartier, Québec, **1998**.  
 [7] Dean J.R., Effect of soil-pesticide interactions on the efficiency of supercritical fluid extraction, *Journal of Chromatography A*, **1996**, 754, p. 221.  
 [8] Thiboutot S., Ampleman G., Hewitt A.D., *Guide for characterization of sites contaminated with energetic materials*, US Army Cold Regions Research and Engineering Laboratory, Hanover, New Hampshire, ERDC/CRREL Technical Report-02-1, **2002**.  
 [9] Angenault S., Dufort M., Bry A., Bousquet M., Hairault L., Extraction et analyse quantitative des composés énergétiques dans les sols, *Techniques de l'Ingénieur*, RE 84, **2007**, p. 1.

[10] Marry V., Malikova N., Turq P., Giffaut E., Transport dans les argiles : une étude microscopique, *L'Act. Chim.*, **2005**, 285-286, p. 82.  
 [11] Monteil-Rivera F., Groom C., Hawari J., Sorption and degradation of octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine in soil, *Environmental Science & Technology*, **2003**, 37, p. 3878.



M. Bousquet

**Marilyne Bousquet** est ingénieur de recherche au CEA Le Ripault\*.

\* CEA Le Ripault, BP 16, 37260 Monts  
 Courriel : marilyne.bousquet@cea.fr

# La chimie et la mer

## Ensemble au service de l'homme

Minh-Thu Dinh-Audouin, coord.

La mer fait rêver. Elle invite au départ, à l'exploration. C'est d'elle qu'est venue la découverte des nouveaux mondes : jadis l'Orient des épices puis l'Amérique ; au XX<sup>e</sup> siècle, le développement de la civilisation du pétrole, du commerce mondial. Mais la mer ne peut se réduire aux espaces marins qui constituent cet irremplaçable milieu de communication : c'est un monde en soi dont les immenses profondeurs fascinent et intimident encore l'humanité — le rêve de Jules Verne. La science s'est penchée sur ce monde, au cours de la dernière génération et toujours davantage ; elle lui découvre une extrême richesse — l'incroyable diversité de la vie marine, les ressources minérales insoupçonnées des grands fonds — mais aussi d'une extrême fragilité, d'une chimie délicate.

« Chimie », le mot est lâché : les équilibres chimiques et la diversité des éléments qui font la mer conditionnent au-delà de son évolution le devenir même de toute notre planète. La chimie contient les clefs qu'il nous faut connaître pour vivre en harmonie avec elle pour le bien de l'humanité.



Des spécialistes de l'exploration et de l'étude scientifique de la chimie de la mer nous présentent ici comment les scientifiques peuvent : « comprendre la mer », ses courants profonds planétaires et séculaires qui jouent le rôle clef dans nos prévisions sur le changement climatique ; comment aussi les hommes peuvent « profiter de la mer » en y trouvant les ressources minérales (mais seront-elles exploitables ?) pour lesquelles nos continents nous promettent la pénurie, ou biologiques par des substances nouvelles promesses de bienfaits (médicaments par exemple). Mais ici comme ailleurs, sur mer comme sur terre, nos comportements sont bien irresponsables en matière d'environnement et une troisième partie de cet ouvrage, « la chimie pour aider la mer », appelle à l'utilisation de techniques avancées pour lutter contre la pollution.

Construit à partir du colloque « La chimie et la mer, ensemble au service de l'homme » présenté à la Maison de la Chimie le 22 octobre 2007, ce livre, grâce à l'enthousiasme et la grande compétence des ingénieurs et scientifiques auteurs des différents chapitres avertit le lecteur sur l'immense champ d'études — peut-être ultérieurement de conquêtes — que constitue le monde marin.

Sans chercher à être exhaustifs mais en voulant d'abord sensibiliser le lecteur, les thèmes sont abordés sous l'angle des sciences chimiques qui permet de faire saisir la complexité des océans, et l'impérieuse nécessité que les hommes maîtrisent leurs interventions, sous peine de détruire ce milieu qui peut tant les aider. Un ouvrage grand public.

Ouvrage grand public, paru le 27 août 2009  
 978-2-7598-0426-9, 208 pages (en couleur, illustré), 24 €



www.edpsciences.org

**BON DE COMMANDE**  
**à renvoyer à :**  
 EDP Sciences - BP 112  
 91944 Les Ulis Cedex A

### OFFRE SPÉCIALE : Frais de port offerts + 5 % de réduction

Titre	Prix - 5 %	Quantité	Total
La chimie et la mer	22,80 €	x .....	= ..... €

Nom / Prénom : .....  
 Adresse : .....  
 Tél : .....  
 Code Postal : ..... Ville : ..... Pays : .....

**Paiement au choix :**  par chèque à l'ordre d'EDP Sciences (à joindre à la commande) **Date:** \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_  
 par carte bancaire :  Visa  Eurocard  American Express **Signature:** .....  
 N° de carte : .....  
 Date d'expiration : ..... / ..... CCV (3 derniers chiffres au dos de la carte) : .....

AC\_Oct09