

Apport du couplage LC-ICP-MS à l'analyse des milieux aquatiques

David DUMOULIN, Manon DALLA COSTA, Mohamad SHALAK, Pierre-Jean SUPERVILLE, Gabriel BILLON et Justine CRIQUET

<https://doi.org/10.63133/scf.act-chim.2026.516.01>

Les milieux aquatiques sont soumis à de fortes pressions liées aux activités humaines, à l'urbanisation et aux effets du changement climatique. Ces pressions modifient en profondeur la composition chimique des eaux de surface et des eaux souterraines, notamment par une hausse des concentrations en métaux, en polluants organiques ainsi qu'en matières organiques naturelles et anthropiques dissoutes (MOD) [1].

Pour comprendre l'impact de ces changements, la mesure de la concentration totale d'un contaminant donne une première indication mais ne suffit pas. Il est en effet nécessaire d'aller plus loin afin d'appréhender le comportement chimique, la mobilité (adsorption/désorption, précipitation) et la toxicité de la substance en question. Par exemple, dans les milieux aquatiques, un même élément métallique peut coexister sous différentes formes redox (oxydée/réduite), libres, de complexes inorganiques (carbonates, chlorures, hydroxydes) ou organiques (avec la MOD ou d'autres ligands), ou encore sous des formes d'origine biologique issues de transformations microbiennes et métaboliques. L'exemple du chrome, avec ses deux formes Cr(III) et Cr(VI), illustre parfaitement l'importance de cette notion de spéciation : Cr(III) est généralement moins mobile et parfois considéré comme un oligoélément à faible toxicité, tandis que Cr(VI) est beaucoup plus soluble, mobile et fortement toxique. Les analyses de spéciation, c'est-à-dire l'étude de la distribution d'un élément (ou d'un composé) entre ses différentes formes chimiques, reposent généralement sur une stratégie combinant une séparation des espèces en amont et un système de détection en aval. Selon les espèces d'intérêt, plusieurs techniques séparatives peuvent être envisagées, telles que la chromatographie liquide haute performance (HPLC ou LC), la chromatographie en phase gazeuse (GC), l'électrophorèse capillaire (EC) et le couplage flux force (FFF ou « *field-flow fractionation* »). La HPLC présente l'avantage de pouvoir exploiter plusieurs modes de séparation (échange d'ions, phase inverse, exclusion stérique...), ce qui rend possible l'analyse d'espèces très diverses telles que les différentes formes redox, les complexes organométalliques, voire les espèces liées à des biomolécules (métabolites, peptides, protéines). En ce qui concerne le système de détection, l'ICP-MS (« *inductively coupled plasma mass spectrometry* ») réalise les analyses élémentaires avec une grande sensibilité, une capacité d'analyse multi-élémentaire et la possibilité de réaliser des mesures isotopiques. Le couplage HPLC-ICP-MS est ainsi rapidement apparu comme un outil analytique particulièrement adapté pour étudier la complexité chimique réelle des milieux aquatiques et dépasser les limites des simples analyses des teneurs totales. Par ailleurs, ce couplage est techniquement relativement simple à mettre en œuvre car il suffit de connecter la sortie de la colonne chromatographique au nébuliseur de l'ICP-MS. Néanmoins, la principale contrainte relative à ce type de couplage repose sur la composition de la phase mobile de la HPLC, qui doit à la fois préserver la stabilité des espèces et être compatible avec le spectromètre ICP-MS utilisé, ce dernier étant généralement limité en termes de teneurs en sels ou en solvants organiques.

Depuis la fin des années 1990, la spéciation de plus d'une vingtaine d'éléments a ainsi été étudiée en utilisant des couplages HPLC-ICP-MS, les éléments les plus fréquemment analysés étant l'arsenic (As), le mercure (Hg) et le sélénium (Se) [2]. On retrouve des applications dans les domaines de l'environnement, de l'agroalimentaire, de la santé et des matériaux. Dans le cas précis des milieux aquatiques, le couplage HPLC-ICP-MS est régulièrement utilisé pour étudier les différentes formes de contaminants métalliques et métalloïdes tels que l'arsenic (As(III)/As(V)) et les espèces organo-arséniées ou le chrome (Cr(III) et Cr(VI)) [3]. Au-delà des éléments traces métalliques,

l'arrivée de l'ICP-MS/MS (spectrométrie de masse en tandem) a redonné de l'élan à la spéciation d'éléments majeurs tels que le phosphore ou le soufre [4], jusqu'alors problématiques en ICP-MS en raison des nombreuses interférences spectrales. Les complexes organométalliques, par exemple à base de plomb ou d'étain [5,6], peuvent également être analysés par HPLC-ICP-MS, de même que des contaminants émergents tels que des résidus pharmaceutiques métalliques à base de platine (anticancéreux) [7]. Enfin, les approches de fractionnement telle la SEC-ICP-MS permettent de relier un signal élémentaire à des fractions de la matière organique dissoute et ainsi d'étudier les associations métal-ligands [8].

Au sein du LASIRE, l'équipe « physicochimie de l'environnement » s'intéresse particulièrement à l'étude des contaminants dans les milieux aquatiques, à la caractérisation des matières organiques et à la compréhension des mécanismes impliqués dans les procédés de traitement de l'eau. Nos travaux sur les couplages HPLC-ICP-MS ont débuté il y a plus de dix ans avec le développement d'une méthode dédiée à la spéciation redox de l'arsenic dans des eaux porales⁽¹⁾ de sédiments de rivière [9].

Caractérisation de l'halogénéation de la MOD par SEC-HPLC-ICP-MS

La MOD est issue de la production primaire et de la décomposition de la matière végétale et microbienne. Elle est constituée d'un ensemble complexe et hétérogène de composés organiques présentant une grande variabilité structurale et fonctionnelle. Dans les procédés de potabilisation, la présence de matière organique dissoute, non toxique en tant que telle, présente toutefois de nombreux inconvénients, dont celui d'être le précurseur clé de la formation de sous-produits de désinfection (SPD). Lors de la chloration, les oxydants sont majoritairement consommés par les matières organiques, conduisant à la formation de composés organohalogénés chlorés, bromés ou iodés, ces deux derniers étant plus toxiques que leurs homologues chlorés. Ces espèces organohalogénées issues de la matière organique sont particulièrement préoccupantes puisque ce sont les précurseurs de la longue liste (plus de 700) de sous-produits de désinfection (e.g. trihalométhanes, acides haloacétiques...). Une méthode HPLC-ICP-MS impliquant la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) a été développée afin de pouvoir quantifier et caractériser l'incorporation du brome et de l'iode dans les fractions de la matière organique naturelle (biopolymères, substances humiques, « *building blocks* », etc.), sans prétraitement des échantillons [10]. Cette approche SEC-HPLC-ICP-MS permet de quantifier les fractions organiques macromoléculaires avec des limites de quantification extrêmement basses. Combinée à une méthode chromatographie ionique IC-ICP-MS permettant de quantifier le brome et l'iode inorganique (figure 1) [11], nous obtenons ainsi des informations sur le comportement des matières organiques et inorganiques lors des procédés de désinfection.

Spéciation du gadolinium par IC-ICP-MS en milieu aquatique

Toujours dans le cadre du traitement de l'eau, mais en s'intéressant cette fois-ci aux eaux usées et à leurs panaches de pollution dans les rivières, un couplage IC-ICP-MS a été développé pour l'étude des espèces à base de gadolinium [12]. Depuis maintenant plusieurs décennies, on observe une augmentation mondiale des anomalies positives en gadolinium (Gd) dans les eaux de surface jusqu'aux eaux du robinet [13]. Ces teneurs en Gd sont principalement

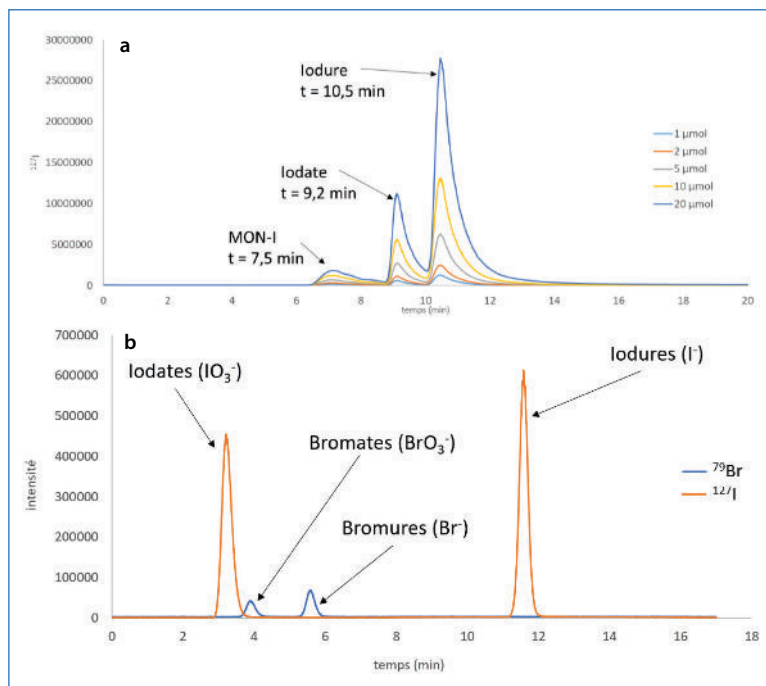


Figure 1 - (a) Chromatogramme LC-ICP-MS d'un échantillon de matière organique naturelle (Suwannee River MON, 5 mgC/L) oxydée par des doses croissantes d'acide hypoiodéux (formé lors de la chloration d'ions iodure). (b) Chromatogramme IC-ICP-MS pour l'analyse des espèces inorganiques bromées et iodées (100 µg/L), gradient NaOH de 10 à 20 mM.

attribuées à l'utilisation de produits de contraste à base de gadolinium (GBCA, « gadolinium based contrast agents ») utilisés dans l'imagerie médicale (IRM). Ces complexes organométalliques sont faiblement éliminés par les filières classiques des stations d'épuration et se retrouvent donc dans les rejets puis dans les rivières. Bien que peu nocifs à l'état de complexes, le risque principal réside dans la possible libération de Gd^{3+} libre, beaucoup plus toxique. La littérature fait état de nombreuses études visant à analyser la spéciation du gadolinium dans les eaux, mais la grande majorité d'entre elles impliquent l'utilisation de grandes quantités de solvants organiques pouvant nécessiter des adaptations instrumentales au niveau de l'ICP-MS. La méthode développée au LASIRE repose sur l'emploi d'une colonne échangeuse d'anions permettant d'étudier les six GBCA principaux utilisés en France. Elle se distingue par une très faible utilisation de solvant organique tout en permettant d'atteindre des limites de détection extrêmement basses (quelques ng/L) (figure 2). Cette méthode analytique appliquée à des échantillons d'une rivière des Hauts-de-France (la Marque), influencée par de nombreux rejets de stations d'épuration, a permis de confirmer le caractère majoritairement anthropique du gadolinium dissous ($\approx 98-99\%$), majoritairement sous forme d'agents de contraste ($> 90\%$ du Gd total), tout en identifiant les différentes espèces présentes.

Perspectives

Les perspectives d'application du couplage HPLC-ICP-MS sont extrêmement vastes. Au laboratoire, nous allons poursuivre les développements méthodologiques notamment vers une meilleure prise en compte des interactions

métal-MOD, encore difficiles à caractériser car les complexes formés peuvent être labiles et susceptibles de se décomplexer lors de l'échantillonnage et de la séparation chromatographique, biaisant ainsi la spéciation mesurée. Un autre axe concerne l'extension de ces approches à d'autres contaminants émergents d'origine pharmaceutique, en particulier les espèces du platine, dont l'analyse nécessite de mettre au point des conditions permettant de conserver la spéciation initiale tout en travaillant à des niveaux d'ultra-traces (concentrations inférieures au ng L⁻¹).

Ces recherches ont été menées dans le cadre des projets ANR NOMIC (ANR-21-CE04-0003-01), OMEDOC financé par l'Agence de l'eau Artois Picardie et CPER ECRIN de la Région Hauts-de-France sur la plateforme de caractérisation avancée de l'Institut Chevreul.

(1) L'eau poreuse est la partie de l'eau contenue ici entre les particules solides du sédiment.

[1] B. Legube (coord.), Chapitre 5 - Qualité des milieux naturels, in *Anticiper les changements climatiques en Nouvelle-Aquitaine. Pour agir dans les territoires*, AcclimaTerra, H. Le Treut (dir.), Éditions Région Nouvelle-Aquitaine, 2018.

[2] R. Clough et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2025**, *40*, p. 1615-44, <https://doi.org/10.1039/D5JA90023A>

[3] R. Pechancová et al., *Microchem. J.*, **2025**, *212*, 113190, <https://doi.org/10.1016/j.microc.2025.113190>

[4] T. Li et al., *Water Res.*, **2026**, *288*, 124554, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2025.124554>

[5] S. Yang et al., *Anal. Chim. Acta*, **2020**, *1133*, p. 30-38, <https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.07.046>

[6] W. Gui et al., *Water Res.*, **2016**, *95*, p. 185-194, <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.056>

[7] K. Folens et al., *Emerg. Contam.*, **2024**, *10*, 100262, <https://doi.org/10.1016/j.emcon.2023.100262>

[8] J. Adusei-Gyamfi, Characterization of natural organic matter (NOM) and its complexes formed with trace metallic elements in drinking water treatment processes, Thèse de doctorat, Université de Lille, 2020.

[9] J. Gorny et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2015**, *30*, p. 1562-70, <https://doi.org/10.1039/C5JA00095E>

[10] M. Shalak et al., *ACS ES&T Water*, **2025**, *5*, p. 6068-77, <https://doi.org/10.1021/acestwater.5c00751>

[11] H. MacKeown et al., *Sci. Total Environ.*, **2020**, *704*, 135280, <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.135280>

[12] M. Dalla Costa et al., *J. Anal. At. Spectrom.*, **2025**, *40*, p. 2150-61, <https://doi.org/10.1039/d5ja00203f>

[13] J.-A. Barrat et al., *Chemosphere*, **2026**, *394*, 144812, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2025.144812>

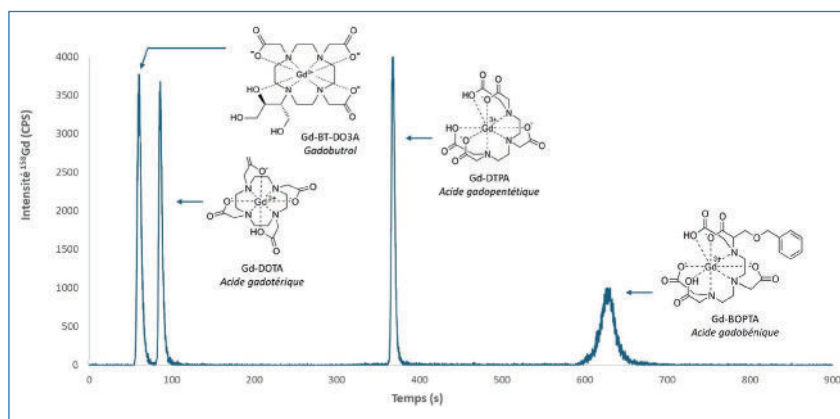


Figure 2 - Chromatogramme IC-ICP-MS d'une solution de quatre GBCA à 100 ng/L.

Cette fiche a été préparée par David DUMOULIN¹, Manon DALLA COSTA¹, Mohamad SHALAK¹, Pierre-Jean SUPERVILLE¹, Gabriel BILLON¹ et Justine CRIQUET^{1,2} (justine.criquet@univ-lille.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpoulon@wanadoo.fr) et Julien LALANDE (jlalande@nordnet.fr). Elles sont en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org

¹Université de Lille, CNRS, UMR 8516 - LASIRE, Laboratoire de spectroscopie pour les interactions, la réactivité et l'environnement, Lille F-59000, France.

²Institut Universitaire de France.