



HAL
open science

Comparaison des outils DGT commerciaux et “ homemade ” pour la mesure des métaux et mercure dans les eaux de surface. Développement et validation des échantillonneurs passifs : des outils de prélèvements intégrateurs pour l’analyse des substances

A. Magnier, A. Dabrin, Marina Coquery

► To cite this version:

A. Magnier, A. Dabrin, Marina Coquery. Comparaison des outils DGT commerciaux et “ homemade ” pour la mesure des métaux et mercure dans les eaux de surface. Développement et validation des échantillonneurs passifs : des outils de prélèvements intégrateurs pour l’analyse des substances. [Rapport de recherche] irstea. 2015, pp.17. hal-02605332

HAL Id: hal-02605332

<https://hal.inrae.fr/hal-02605332v1>

Submitted on 16 May 2020

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L’archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d’enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

COMPARAISON DES OUTILS DGT COMMERCIAUX ET « HOMEMADE » POUR LA MESURE DES METAUX ET MERCURE DANS LES EAUX DE SURFACE

Développement et validation des échantillonneurs passifs :
des outils de prélèvements intégrateurs
pour l'analyse des substances

A. Magnier, A. Dabrin et M. Coquery
Décembre 2015

Programme scientifique et technique
Année 2015

Note technique

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2015 Action G1a-6, « Développement et validation des échantillonneurs passifs : des outils de prélèvements intégrateurs pour l'analyse des substances », dans le cadre du partenariat Onema-Irstea 2015.

Auteur (s) :

Aurélie Magnier
Irstea

Aymeric Dabrin
Irstea
aymeric.dabrin@irstea.fr

Marina Coquery
Irstea
marina.coquery@irstea.fr

Vérification du document :

Jean-Philippe Ghestem
BRGM
jp.ghestim@brgm.fr

Guillaume Labarraque
LNE
guillaume.labarraque@lne.fr

Les correspondants

Onema : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@onema.fr

Etablissement : Marina Coquery, Irstea, marina.coquery@irstea.fr

Référence du document : A. Magnier, A. Dabrin, M. Coquery - Comparaison des outils DGT commerciaux et « homemade » pour la mesure des métaux et mercure dans les eaux de surface - Note Technique AQUAREF 2015 - 18 p.

Droits d'usage :	Accès libre
Couverture géographique :	National
Niveau géographique :	National
Niveau de lecture :	Professionnels, experts
Nature de la ressource :	Document

1. INTRODUCTION.....	7
2. MATÉRIEL ET METHODES	8
2.1 Stratégie de l'essai	8
2.2 Préparation des DGT « home-made »	10
2.3 Procédures analytiques	11
3. RESULTATS ET DISCUSSION.....	11
3.1 Niveaux des blancs dans les DGT	11
3.2 Masses de metal accumulées dans les outils DGT	13
3.3 Estimation de la concentration moyenne labile	15
3.4 Comparaison des résultats avec les concentrations ponctuelles	17
4. CONCLUSIONS	18

NOTE TECHNIQUE SUR LA COMPARAISON DES OUTILS DGT COMMERCIAUX ET « HOME MADE » POUR LA MESURE DES METAUX ET MERCURE DANS LES EAUX DE SURFACE
A. MAGNIER, A. DABRIN, M. COQUERY

RESUME

Les échantillonneurs passifs et notamment la diffusive gradient in thin (DGT) sont de plus en plus employés pour évaluer les concentrations de métaux dans les eaux de surfaces. Ces outils sont commercialisés mais certains laboratoires confectionnent eux-mêmes leurs phases réceptrices et leurs gels diffusifs. Aussi, il convient de déterminer dans quelle mesure les résultats obtenus avec ces différents outils sont comparables, notamment dans une démarche d'évaluation des tendances temporelles et spatiales de la qualité des eaux. Pour cela, nous avons organisé un essai d'inter-comparaison in-situ sur la rivière Deûle, pour évaluer les différences obtenues via l'utilisation de DGT commerciales ou « home-made » (3 laboratoires). Cette étude s'est focalisée sur les DGT dédiées au piégeage des métaux cationiques (Cd, Pb, Ni, Cu et Zn), du mercure (Hg) et de l'arsenic (As). De façon générale, les résultats obtenus sont similaires entre les trois laboratoires et les DGT commerciales, avec une dispersion des résultats principalement liée aux étapes de préparation et d'exposition des DGT (e.g. montage, démontage, contrôle des blancs). Cette étude a montré de nettes différences entre les blancs DGT, notamment pour Cd, Pb et Hg. Cependant, en raison de concentrations élevées dans la rivière échantillonnée, les niveaux des blancs ont peu influencé les résultats, excepté pour Hg. Pour As, la nature des phases réceptrices et les espèces piégées étant différentes entre les DGT commerciales et les DGT « home-made », la comparaison n'était pas réalisable. Ce travail nécessiterait d'être réalisé dans un milieu présentant des concentrations plus faibles de métaux (e.g. 0.5 µg/L de Pb) et mercure (~0.5 ng/L) pour évaluer l'influence des niveaux des blancs sur les résultats obtenus après exposition.

Mots clés (thématique et géographique) :

Echantillonneur passif, blancs, in-situ, DGT, essai d'inter-comparaison

TECHNICAL NOTE ON THE COMPARISON OF COMMERCIALY AVAILABLE DGT AND « HOMEMADE » DGT FOR THE MEASUREMENT OF METALS AND MERCURY IN SURFACE FRESHWATERS

A. MAGNIER, A. DABRIN, M. COQUERY

ABSTRACT

Passive samplers and notably the diffusive gradient in thin films (DGT) are more and more used to assess trace metal concentrations in surface freshwaters. Owing to this great interest, several laboratories prepare their own chelating resins and diffusive gels. Thus, it is really important to define how results inferred from different tools are comparable or not, notably in a process aiming to assess temporal and spatial trends of freshwater contaminations. To achieve this, we organized an in-situ intercomparison exercise on the Deûle River to assess differences obtained by using commercially available DGT or “home-made” DGT (3 laboratories). This study focused on 3 kinds of DGT: for cationic metals such as Cd, Pb, Ni, Cu and Zn, for mercury (Hg) and for arsenic (As). Overall, results obtained were similar between the DGT of the three laboratories and commercially available DGT, with a dispersion of results mainly attributed to the steps involved before calculation step (e.g. assembly, disassembly and blank control). This study displayed differences between blanks notably for Cd, Pb and Hg. However, due to high dissolved concentrations in the sampled river, blank levels did not influence results, except for Hg. For As, since receiving phases and targeted species were different between commercially available DGT and home-made DGT, comparison was not achievable. This work would require to be repeated in a less contaminated environment (e.g. 0.5 µg/L of Pb and 0.5 ng/L of Hg) to assess the influence of blanks on final results.

Key words (thematic and geographical area) :

Passive sampler, blanks, in-situ, DGT, intercomparison exercise

1. INTRODUCTION

Dans le cadre de la Directive cadre eau (DCE) et pour la plupart des substances réglementées, la surveillance des micropolluants dans les eaux de surface est réalisée dans la fraction dissoute sur des prélèvements ponctuels. Or, les difficultés analytiques liées à la mesure de ces micropolluants à des concentrations très faibles (< ng/L à quelques µg/L) dans les eaux naturelles ont conduit au développement d'échantillonneurs passifs intégratifs dans le but de faciliter l'échantillonnage, d'intégrer la variabilité temporelle des concentrations et d'améliorer la quantification de certaines substances dans les eaux. Ainsi, depuis le milieu des années 90, la technique de la Diffusive Gradient in Thin films (DGT), élaborée par Zhang et Davion (1995), a été largement utilisée pour échantillonner les métaux traces dans diverses matrices environnementales et notamment dans les eaux de surface. Développée initialement autour d'une phase réceptrice de type Chelex-100 pour le piégeage des métaux cationiques (e.g. Cd, Ni, Cu, Pb), cette technique brevetée a ensuite été commercialisée (DGT Research Ltd). La DGT a été depuis largement étudiée par les laboratoires de recherche, en particulier pour évaluer ses performances dans l'évaluation de la fraction potentiellement biodisponible des métaux. Cette technique a ensuite été diversifiée pour pouvoir effectuer la mesure d'autres éléments traces, tels que les oxyanions (e.g. As, V) en s'appuyant sur une phase réceptrice à base de ferrihydrite, ou pour le mercure en utilisant une résine réceptrice à base de fonctions thiols.

Face à l'engouement de ce type d'outil pour une application dans le cadre de programme de surveillance des eaux de surface, certains laboratoires de recherche se sont attachés à confectionner eux-mêmes leurs outils (résines réceptrices, gels diffusifs) et développer aussi leurs propres résines réceptrices. Ainsi, la multiplication des méthodes de confection des résines utilisées soulève un point majeur quant à la comparabilité des résultats obtenus. Cela revêt une importance majeure, dès lors que l'on projette d'utiliser les données générées par ces outils dans le cadre de la surveillance des eaux de surface. En effet, il convient de s'assurer que les niveaux de contaminations (blancs DGT) sont comparables entre différents outils confectionnés par différents laboratoires afin d'en déduire des LQ et leurs possibilités d'applications, d'estimer si les masses de métal piégées *in-situ* dans les outils sont similaires, et d'évaluer si ces outils permettent d'obtenir des résultats similaires lorsque la masse du métal piégé est converti en « concentration moyenne évaluée par l'outil ». Ces aspects sont d'autant plus importants s'il est projeté de transférer l'utilisation de ces outils et de ces méthodes vers des laboratoires prestataires.

Dans ce contexte, nous avons souhaité évaluer les résultats obtenus via l'utilisation d'outils DGT similaires mais confectionnés par différents laboratoires. Ce document présente ainsi les résultats d'un essai d'inter-comparaison réalisé *in-situ* qui visait à comparer les résultats obtenus avec des DGT commerciales et des DGT dites « home-made » confectionnées par trois laboratoires de recherche. Dans le cadre de cet essai, nous avons comparé des DGT dédiés à la mesure des métaux cationiques, de l'arsenic et du mercure et nous sommes attachés à comparer les niveaux des blancs, les masses de métal piégées et les concentrations moyennes estimées par ces outils.

2. MATÉRIEL ET MÉTHODES

2.1 STRATÉGIE DE L'ESSAI

2.1.1 DGT « home-made » et DGT commerciales

Pour cet essai inter-comparaison, 3 laboratoires spécialisés dans la confection et l'utilisation de DGT ont été conviés. Le Laboratoire de chimie des milieux aquatiques d'Irstea Lyon-Villeurbanne (Laboratoire 1), le Lasir, laboratoire Géosystème de l'Université de Lille 1 (Laboratoire 2) et le laboratoire ANCH (Department of analytical and environmental chemistry) de l'Université libre de Bruxelles (Laboratoire 3). Chacun des laboratoires avait pour tâche de confectionner leurs gels et résines pour le montage de DGT dédiées à la mesure des métaux cationiques, de l'arsenic et du mercure. Les 3 types de DGT commerciales (chelex, ferrihydrite et spheron-thiol) ont été achetés chez DGT Research Lancaster.

2.1.2 Métaux/métalloïdes ciblés

Pour les métaux cationiques, nous avons ciblé les métaux de la liste des substances prioritaires de la DCE, à savoir cadmium (Cd), nickel (Ni) et plomb (Pb), auxquels nous avons ajouté les métaux de la liste des substances spécifiques pour l'évaluation de l'état écologique, à savoir zinc (Zn) et cuivre (Cu). Pour les deux autres types de résines nous avons analysé respectivement le mercure (Hg, substance prioritaire) et l'arsenic (As, substance état écologique).

2.1.3 Site de l'étude et stratégie d'exposition

Pour la réalisation de cet essai inter-comparaison in-situ, nous avons choisi de déployer les outils sur la rivière Deûle dans le nord de la France (Figure 1), rivière connue pour sa pollution polymétallique engendrée par les activités minières passées. Les échantillonneurs passifs ont été déployés sur une période de 14 jours, du 01 juillet 2014 au 15 juillet 2014. Lors du déploiement et du retrait des DGT, des prélèvements ponctuels ont été réalisés pour l'analyse des concentrations dissoutes en éléments majeurs et en métaux dissous (Tableau 1 et 2).



Figure 1 : Localisation du point de déploiement des DGT sur la Deûle (50° 26' 26.08" N ; 2° 59' 29.55" E)

Paramètres (mg/L)	01/07/2014	15/07/2014
COD	2,45	2,50
NO ₃ ⁻	30,0	27,0
PO ₄ ³⁻	0,30	0,63
HCO ₃ ⁻	305	291
Cl ⁻	45,0	39,0
SO ₄ ²⁻	59,0	54,0
Ca ²⁺	124	111
Mg ²⁺	7,40	6,70
Na ⁺	24,0	22,5
K ⁺	5,30	5,20

Tableau 1 : Concentrations des paramètres majeurs au début et en fin de déploiement des DGT

	Al	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb	Hg
	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	µg/L	ng/L
	LQ 2.0	LQ 0.010	LQ 0.050	LQ 0.50	LQ 0.010	LQ 0.050	LQ 0.010	LQ 0.50	LQ 0.010	LQ 0.010	LQ 0.010	LQ 0.25
01/07/2014	3,1	0,18	10,8	14,9	0,38	1,71	0,83	7,70	1,80	0,060	1,50	1,18
15/07/2014	2,0	0,17	9,10	13,7	0,32	1,60	0,84	10,8	1,60	0,059	1,24	1,06

Tableau 2 : Concentrations en métaux (ICP-MS) et mercure dissous (AFS) au début et en fin de déploiement des DGT

Pour l'exposition in-situ, chaque laboratoire devait préparer un triplicat de DGT pour chaque classe de contaminant (métaux cationiques, As et Hg). De plus, chaque laboratoire devait avoir mis de côté un triplicat de chaque type de DGT pour l'évaluation des « blancs de laboratoire » (contamination uniquement liée à la préparation des outils lors du montage et du démontage des outils).

Les DGT pour les métaux cationiques, pour l'arsenic et le mercure ont été placées dans des cagettes plastiques distinctes, auxquelles a été ajouté un triplicat de DGT commerciales (Figure 2). Des enregistreurs en continue de la température (Tynitag) ont été disposés dans deux des 3 cagettes avec une acquisition toutes les 30 minutes. Sur la période de 14 jours d'exposition, la température a été de 19.0 ± 1.2 °C.



Figure 2 : Dispositif d'exposition des DGT (une cagette par type d'échantillonneur).

Au bout de 14 jours d'exposition, les DGT ont été sorties de la rivière Deûle, soigneusement rincées à l'eau ultrapure, conditionnées dans des pochettes plastiques propres individuelles et placées dans des glacières. Chaque type de DGT, à savoir pour

les métaux cationiques, le mercure et l'arsenic, a été récupéré par chacun des laboratoires responsables de leur analyse (Cf. 2.3).

2.2 PRÉPARATION DES DGT « HOME-MADE »

Chaque laboratoire était libre de confectionner, pour chaque classe de micropolluant ciblé, le type de DGT qu'il souhaitait selon son expertise (type de résine réceptrice, type de gel diffusif ou type de filtre). Les caractéristiques des DGT confectionnées par chacun des 3 laboratoires et des DGT commerciales sont reportées dans le Tableau 3.

Pour les métaux cationiques, le mercure et pour l'arsenic, les laboratoires 1 et 3 ont utilisé des filtres en acétate de cellulose, alors que les DGT confectionnées par le laboratoire 2 et les DGT commerciales ont des filtres en nitrocellulose.

La nature des gels diffusifs est identique entre les DGT des 3 laboratoires et les DGT. Ainsi, des gels en polyacrylamide ont été utilisés pour les DGT cationiques et les DGT As, alors que des gels en agarose ont été utilisés pour les DGT mercure. Seule l'épaisseur du gel diffère très sensiblement d'un laboratoire à un autre en fonction du lot de gels.

Pour la résine réceptrice, la chelex-100 a été utilisée par tous les laboratoires comme dans les DGT commerciales pour le piégeage des métaux cationiques. Pour le piégeage du mercure, les trois laboratoires ont utilisé une résine avec une fonction thiol, à savoir la 3-mercaptopropyl, qui diffère de celle utilisée dans les DGT commerciales (résine sphéron-thiol) notamment au niveau de la nature du polymère recevant la fonction thiol. Ainsi, alors que la résine 3-mercaptopropyl est un polymère inorganique (à base de silice), la sphéron-thiol est un polymère organique, le méthylméthacrylate. Pour le piégeage de l'arsenic, les 3 laboratoires ont utilisé une résine identique à celle utilisée pour le piégeage du mercure, à savoir une résine 3-mercaptopropyl. Elle diffère de la ferrihydrite (résine à base d'oxyde de fer) présente dans les DGT commerciales. D'après la littérature (Fontanella et al., 2012), la ferrihydrite piège les différentes formes d'arsenic inorganique (l'arsenic réduit [As III] et l'arsenic oxydé [As V]), alors que la 3-mercaptopropyl est beaucoup plus sélective, piégeant principalement les formes réduites de l'arsenic (As III).

		Mercure	Arsenic	Métaux cationiques
	Laboratoire 1 (Irstea Lyon-Villeurbanne)	Acétate de cellulose 0,135	Acétate de cellulose 0,135	Acétate de cellulose 0,135
Filtre DGT	Laboratoire 2 (Lasir Lille)	Nitrocellulose	Nitrocellulose	Nitrocellulose
Type		0,18	0,18	0,18
Epaisseur (mm)	Laboratoire 3 (VUB Brussel)	Acétate de cellulose 0,135	Acétate de cellulose 0,135	Acétate de cellulose 0,135
	DGT commerciales (Lancaster)	Nitrocellulose 0,18	Nitrocellulose 0,18	Nitrocellulose 0,18
	Laboratoire 1 (Irstea Lyon-Villeurbanne)	Agarose 0,6	Polyacrylamide 0,7	Polyacrylamide 0,8
Gel diffusif	Laboratoire 2 (Lasir Lille)	Agarose	Polyacrylamide	Polyacrylamide
Type		0,5	0,5	0,8
Epaisseur (mm)	Laboratoire 3 (VUB Brussel)	Agarose 0,6	Polyacrylamide 0,86	Polyacrylamide 0,8
	DGT commerciales (Lancaster)	Agarose 0,76	Polyacrylamide 0,78	Polyacrylamide 0,78
	Laboratoire 1 (Irstea Lyon-Villeurbanne)	3-mercaptopropyl	3-mercaptopropyl	Chelex-100
Résine réceptrice	Laboratoire 2 (Lasir Lille)	3-mercaptopropyl	3-mercaptopropyl	Chelex-100
	Laboratoire 3 (VUB Brussel)	3-mercaptopropyl	3-mercaptopropyl	Chelex-100
	DGT commerciales (Lancaster)	Sphéron thiol	Ferrihydrite	Chelex-100

Tableau 3 : Caractéristiques des filtres, des gels diffusifs et des résines réceptrices des DGT confectionnées par les 3 laboratoires et des DGT commerciales.

2.3 PROCEDURES ANALYTIQUES

Afin d'évaluer les éventuels biais dans les résultats obtenus à partir de ces outils, en prenant uniquement en compte la partie liée à la confection de l'outil et à la maîtrise de son utilisation, nous avons choisi de confier la partie analytique après exposition à un seul et même laboratoire pour l'analyse de chacune des 3 classes de micropolluants ciblées. Ainsi, le laboratoire 1 (Irstea Lyon-Villeurbanne) avait la responsabilité du démontage des DGT et du dosage du mercure dans les DGT et dans les échantillons d'eaux, le laboratoire 2 (Lasir, Lille) était responsable du démontage des DGT, de l'éluion et du dosage de l'arsenic et le laboratoire 3 (ANCH, VUB Bruxelles) du démontage des DGT et du dosage des métaux cationiques. Cette méthodologie était indispensable pour éviter tout biais lié à la partie analytique. Les méthodes utilisées sont récapitulées dans le Tableau 4.

	Mercure (Laboratoire 1)		Arsenic (Laboratoire 2)	Métaux cationiques (Laboratoire 3)
	Résines	Eau de surface	Résines et eaux de surfaces	Résines et eaux de surfaces
Instrument	DMA-80 Milestone	CV-AFS, Mercur, Analytik Jena	HPLC-ICP-MS	HR-ICP-MS, Thermo Finnigan Element II
Méthode de calibration	Calibration externe	Calibration externe	Calibration externe	Calibration externe
LQ (analytique)	0,03 ng	0,5 ng/L	1 µg/L	0,010 µg/L pour Cd à 0,50 µg/L pour Zn
LQ (masse dans DGT)	0,03 ng	-	0,25 ng	0,025 ng pour Cd à 1,25 ng pour Zn
LQ DGT - 15 jours d'exposition, 20°C	0,19 ng/L	-	9,70 ng/L	0,11 ng/L pour Cd à 5,81 ng/L

Tableau 4 : Méthodes analytiques utilisées pour le dosage du mercure, des métaux et de l'arsenic. Limites de quantifications (LQ) analytiques et rapportées à la DGT en masse et en concentration.

3. RÉSULTATS ET DISCUSSION

3.1 NIVEAUX DES BLANCS DANS LES DGT

Concernant les DGT dédiées au piégeage des métaux cationiques (toutes confectionnées à partir d'une résine Chelex-100), les niveaux dans les blancs des DGT commerciales sont systématiquement dans la gamme la plus faible, avec des masses moyennes de 0.14 ng pour Cd, 0.18 ng pour Pb, 0.63 ng pour Ni, 0.65 ng pour Cu et 21 ng pour Zn. Pour le Laboratoire 1, excepté pour Zn avec près de 80 ng en moyenne dans les blancs DGT, les niveaux des blancs sont très similaires à ceux retrouvés dans les DGT commerciales avec, en moyenne, 0.15 ng de Cd, 0.23 ng de Pb, 0.53 ng de Ni et 0.40 ng de Cu. Pour le laboratoire 3, excepté pour Cd, avec en moyenne 1.6 ng dans les blancs DGT, les niveaux moyens des blancs sont aussi comparables, voire un peu plus faible, de ceux obtenus dans les DGT commerciales, avec 0.20 ng de Pb, 0.44 ng de Ni, 0.57 ng de Cu et 38 ng de Zn.

En revanche, pour le Laboratoire 2, les blancs DGT sont systématiquement très élevés comparés aux blancs des deux autres laboratoires et des blancs des DGT commerciales. Ainsi, les niveaux des blancs sont près de 5 (Zn) à 17 (Ni) fois plus importants que dans les DGT commerciales avec, en moyenne, près de 1.3 ng pour Cd, 2.9 ng pour Pb, 11 ng pour Ni, 3.0 ng pour Cu et 96 ng pour Zn. Pour As, les 3 laboratoires qui ont utilisé des DGT confectionnées avec des résines de type 3-mercaptopropyl rapportent des niveaux des blancs DGT qui sont systématiquement inférieurs aux limites de quantification (0.25 ng). Au contraire, les DGT commerciales, confectionnées à partir d'une phase réceptrice à base de ferrihydrite, ont des niveaux en As dans les blancs nettement supérieurs, avec près de 3.3 ng d'As en moyenne.

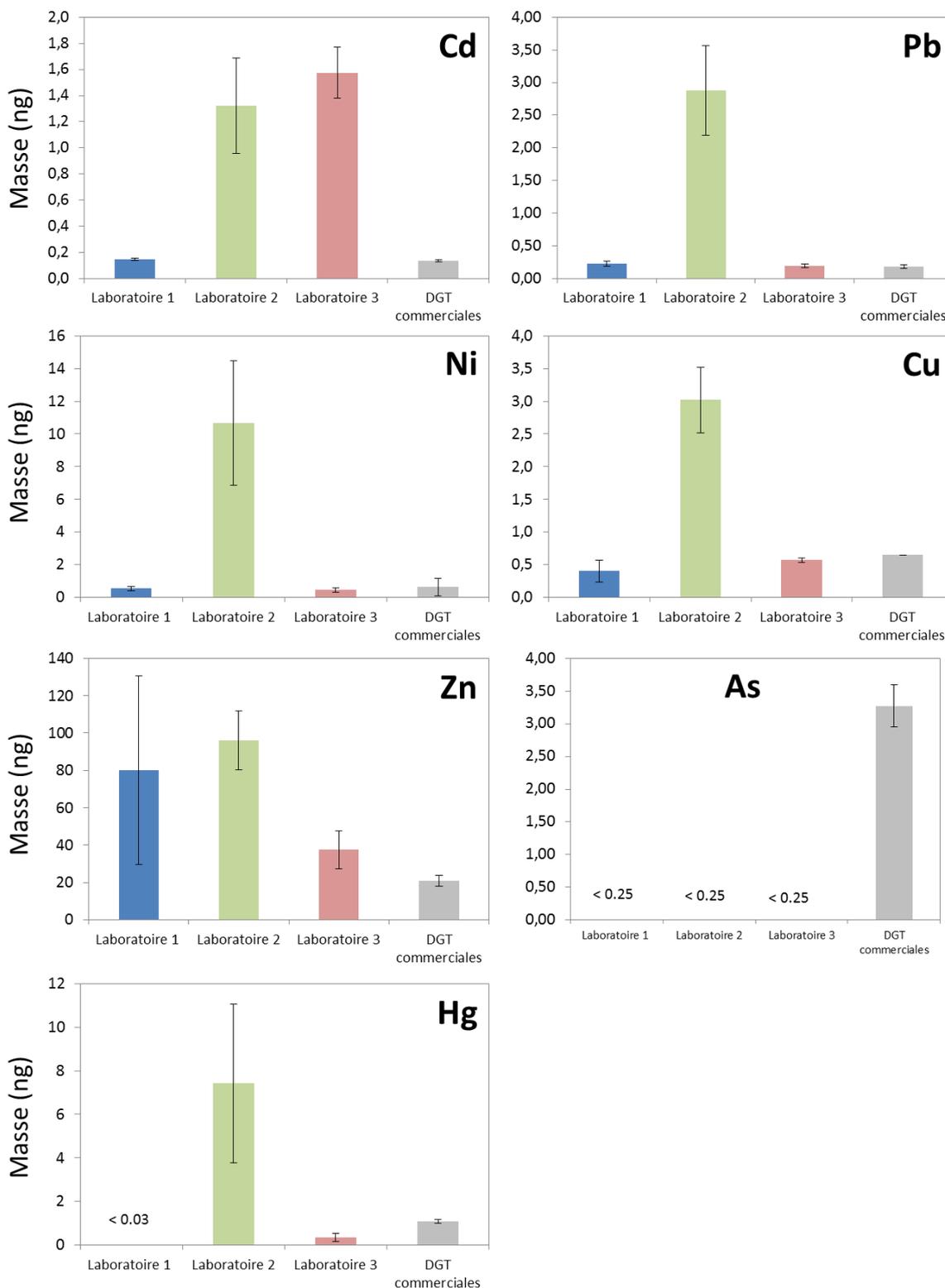


Figure 3 : Masses de Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, As et Hg (ng) dans les blancs DGT confectionnés par les 3 laboratoires et dans les blancs des DGT commerciales. Chaque valeur et écart type associé sont issus de la mesure de 3 blancs DGT.

Pour Hg, le Laboratoire 1 présente des blancs DGT très satisfaisants puisqu'ils sont inférieurs aux limites de quantification de la méthode d'analyse (0.03 ng). Le laboratoire 3 et les DGT commerciales présentent des niveaux en Hg qui sont au moins

10 fois supérieurs, avec respectivement près de 0.35 et 1.1 ng de Hg en moyenne. Les blancs DGT du Laboratoire 2 sont plus fortement contaminés, avec 7.4 ng d'Hg en moyenne.

Ainsi, les laboratoires 1 et 3 maîtrisent généralement la contamination de leurs DGT dédiées au piégeage des métaux cationiques, avec des niveaux proches des DGT commerciales. Cela suggère que ces laboratoires ont mis en place des procédures adaptées lors de la confection et du montage des DGT (achat des produits de haute pureté, travail sous hotte à flux laminaire, salle blanche) afin d'obtenir ces faibles niveaux. Toutefois, le laboratoire 1 présente des difficultés pour contrôler les niveaux des blancs pour le Zn, alors que le laboratoire 3 maîtrise moins les niveaux des blancs pour Cd. Ces disparités sont certainement liées aux conditions intrinsèques du laboratoire (bâtiment, qualité des produits,...).

En revanche, pour le laboratoire 2, il semble que les niveaux de contamination soient beaucoup moins bien contrôlés, que ce soit pour Cd, Pb, Ni, Cu, Zn et aussi Hg. Ces contaminations sont très probablement à mettre en lien avec le fait que ce laboratoire utilise également des techniques polarographiques (notamment à goutte de mercure). Dans le cas de l'As, la nature des résines employées entre les 3 laboratoires (3-mercaptopropyl) et les DGT commerciales (ferrihydrite) explique la forte différence observée entre les blancs DGT inférieurs aux LQ pour les 3 laboratoires et les DGT commerciales contaminées.

Suite à ces constatations, il est important de comparer ces niveaux de contaminations des blancs DGT aux masses de métal piégées dans les DGT exposées sur la rivière Deûle, afin d'estimer si ces contaminations des blancs DGT sont problématiques pour estimer une concentration métallique dissoute in-situ.

3.2 MASSES DE METAL ACCUMULEES DANS LES OUTILS DGT

La figure 4 détaille les masses métalliques (sans soustraction des blancs) dans les DGT exposées sur la rivière Deûle pendant 14 jours par les 3 laboratoires et dans les DGT commerciales. Suite à l'exposition des DGT dans ce milieu historiquement contaminé en métaux, d'une façon générale, les niveaux obtenus sont très supérieurs à ceux obtenus dans les blancs (Figure 3). Ainsi, en fonction des laboratoires, les niveaux des blancs contribuent de 2.9 à 17% pour Cd, de 0.1 à 1.4% pour Pb, de 0.3 à 9.5% pour Ni, de 1.1 à 8.0% pour Cu et de 2.3 à 6.2% pour Zn. Pour As, les blancs quantifiés pour les DGT commerciales ne contribuent qu'à 4.9% de la masse totale piégée. Pour Hg, alors que la contribution des blancs est nulle pour le laboratoire 1, cette contribution varie de 5.1% pour le laboratoire 3 à 44% pour le laboratoire 2 et est de 11% pour les DGT commerciales. Ainsi, le laboratoire 2 dont les blancs DGT présentent des niveaux non négligeables de Hg, presque la moitié de la masse de Hg piégée in-situ serait représentée par la masse présente initialement dans les blancs DGT.

Au final, pour les 5 cations, même sans tenir compte des blancs, les masses piégées dans les DGT sont très similaires entre les 3 laboratoires et les DGT commerciales, avec des dispersions comprises entre 7% pour Ni et 33% pour Cd (Tableau 5). Pour As, les DGT confectionnées par les 3 laboratoires piègent uniquement les espèces réduites d'As, contrairement aux DGT commerciales qui piègent l'ensemble des espèces d'As, il est normal que les écarts constatés soient plus élevés. En revanche, les masses piégées par les DGT des 3 laboratoires sont comparables avec une répétabilité voisine de 18%. Les résultats sont similaires après avoir soustrait les masses des blancs pour Cd, Pb, Ni, Cu et Zn (Tableau 5). Pour Hg, la soustraction des blancs permet de réduire la dispersion des résultats, qui chute de 57% à 31% en raison des blancs DGT élevés du laboratoire 2.

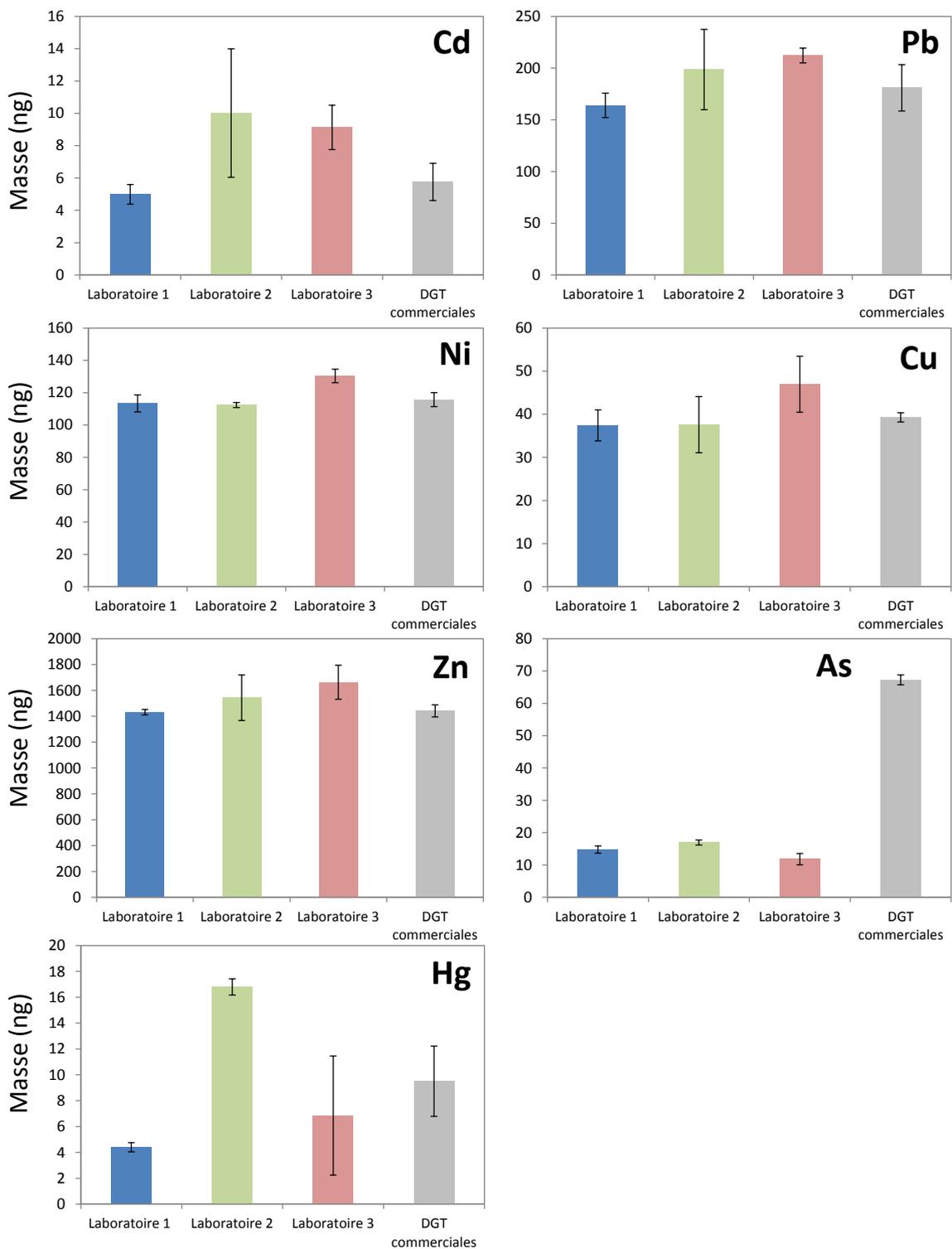


Figure 4 : Masses de Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, As et Hg (ng) dans les DGT confectionnées par les 3 laboratoires et dans les DGT commerciales, après 14 jours d'exposition sur la rivière Deûle. Chaque valeur et écart type associé sont issus de la mesure de 3 DGT sans avoir soustrait les valeurs des blancs.

Dispersion données	Cd	Pb	Ni	Cu	Zn	As	Hg
Masse piégée	33%	11%	7%	11%	7%	96%	57%
Masse piégée moins blanc	26%	11%	10%	13%	8%	92%	31%
Concentrations DGT	27%	11%	10%	13%	8%	196%	67%

Tableau 5 : Coefficient de variation (écart type relatif, RSD) des données obtenues à partir de DGT des 3 laboratoires et des DGT commerciales, pour les masses totales piégées après exposition, les masses soustraites des blancs et pour les concentrations DGT calculées.

3.3 ESTIMATION DE LA CONCENTRATION MOYENNE LABILE

A partir des masses de métal piégées dans les DGT et soustraites des blancs, les concentrations intégrées dans le temps ont pu être estimées pour chaque type de DGT de chaque laboratoire et pour les DGT commerciales (Figure 5). Que ce soit pour Cd, Pb, Ni, Cu ou Zn, les concentrations estimées par DGT pour les 3 laboratoires et pour les DGT commerciales sont très comparables avec une dispersion des résultats allant de 8% pour Zn à 27% pour Cd (Tableau 5). Ces dispersions sont similaires à celles obtenues pour les masses soustraites du blanc et mettent bien en évidence que ce sont les étapes en amont de l'analyse et du calcul (contrôle des blancs) qui conditionnent les différences, comme récemment montrées dans un précédent essai d'intercomparaison (Dabrin et al., 2016). De plus, dans cet exercice, les étapes d'analyse ne peuvent être mises en cause puisqu'elles ont été confiées à un seul et même laboratoire. Pour As, les 3 laboratoires quantifient une très faible concentration en As III, comprise entre 0.026 et 0.069 µg/L. Les DGT commerciales permettent d'obtenir une concentration totale en As III et en As V de près de 8 µg/L. Pour Hg, le laboratoire 2 présente une concentration estimée de 61 ng/L alors que les résultats des deux autres laboratoires et le résultat issu des DGT commerciales sont compris entre 13 et 24 ng/L. Ce résultat met en avant les problèmes rencontrés par ce laboratoire pour contrôler les niveaux des blancs dans ses DGT.

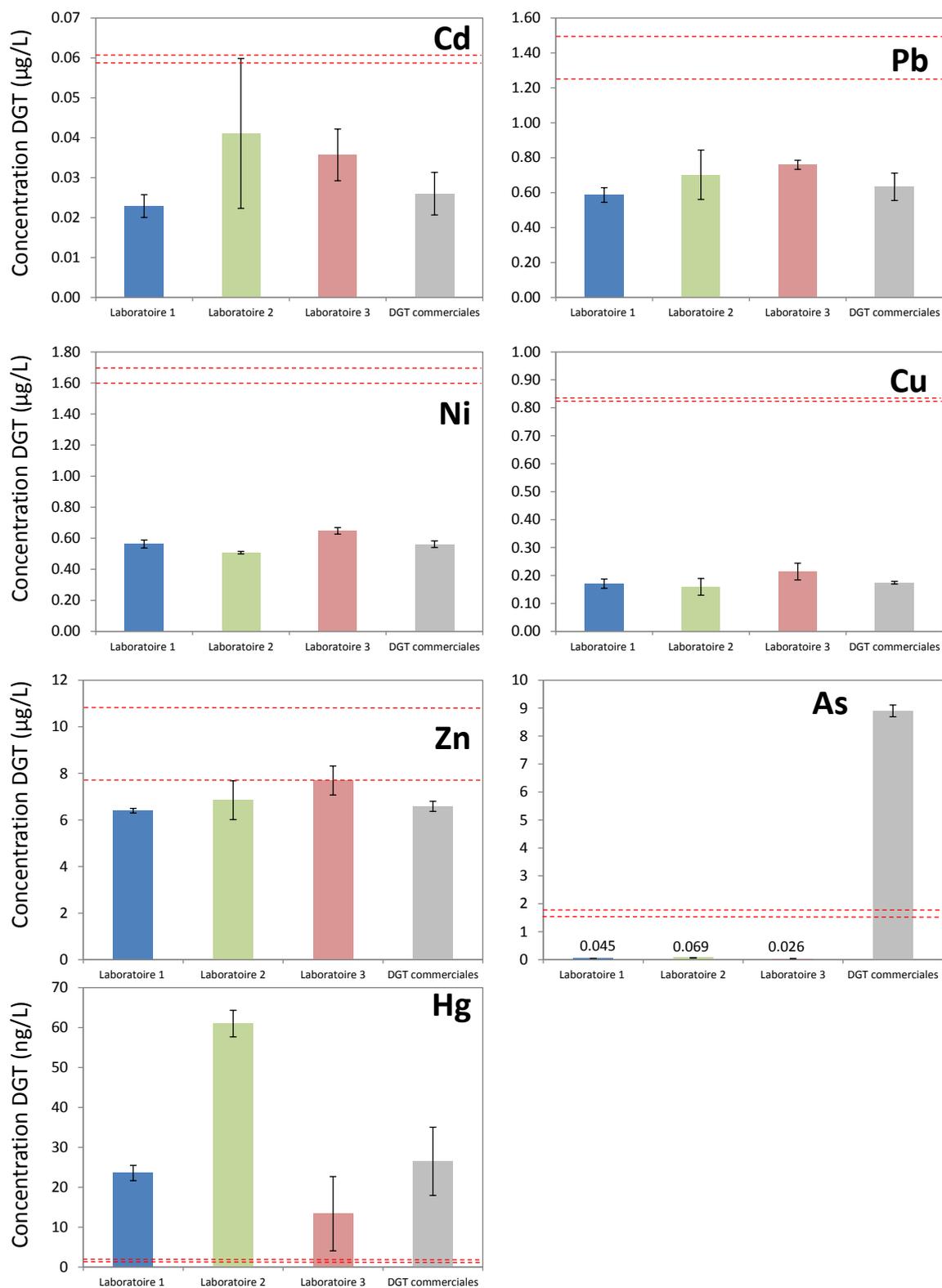


Figure 5 : Concentrations moyennées sur 14 jours d'exposition en Cd, Pb, Ni, Cu, Zn, As et Hg (ng/L) estimées par les DGT confectionnées par les 3 laboratoires et à partir des DGT commerciales. Chaque valeur et écart type associé sont issus de la mesure de 3 DGT. Les lignes rouges représentent les concentrations dissoutes obtenues lors des deux prélèvements (Jours 1 et 14).

3.4 COMPARAISON DES RESULTATS AVEC LES CONCENTRATIONS PONCTUELLES

Même s'il est difficile de comparer de façon stricte les résultats obtenus par un échantillonneur passif avec des concentrations obtenues de façon ponctuelle, ces résultats nous donnent des informations sur le caractère intégratif de ces outils. La comparaison des deux concentrations ponctuelles obtenues en début et à la fin du déploiement des DGT montre que les concentrations déterminées par les DGT sont systématiquement inférieures à celles obtenues après dosage des échantillons filtrés pour Cd, Pb, Ni, Cu et Zn. Ces résultats confirment les nombreux travaux sur la fraction échantillonnée par ces outils, à savoir que seules les espèces labiles sont piégées sur la résine réceptrice en raison du gel de diffusion, ne laissant diffuser que les espèces métalliques libres, faiblement liées à des complexes et dont la taille n'excède pas 5 nm. Ainsi, comme les résultats sont très similaires entre les DGT commerciales et les DGT des trois laboratoires, il est possible de donner un degré de labilité croissant, à savoir 22% pour Cu, 34% pour Ni, 49% pour Pb, 52% pour Cd et 74% pour Zn.

Au contraire, pour As les concentrations obtenues par échantillonnage passif (9 ng/L en moyenne pour les DGT commerciales) sont nettement supérieures à celles obtenues lors des deux prélèvements ponctuels ($\approx 1 \mu\text{g/L}$).

Pour Hg, à l'exception du laboratoire 2, ayant présenté des niveaux élevés dans ses blancs, les concentrations moyennes obtenues par les DGT des deux autres laboratoires et des DGT commerciales sont comprises entre 13 et 26 ng/L, alors que les concentrations obtenues lors des deux prélèvements ponctuels sont de l'ordre de 1.5 ng/L.

Ces fortes différences de concentration entre DGT et dissous ponctuels observées pour As et Hg sont surprenantes. Il semblerait que les DGT ont vraisemblablement intégré des pics de contamination qui n'ont pas été mis en avant par les deux prélèvements ponctuels. Une précédente étude sur ce site (Superville et al., 2014) avait mis en évidence une remobilisation des sédiments entre 14 et 17 heures dans la rivière Deûle lors du trafic fluvial des péniches. Les auteurs ont notamment mis en évidence que lors de cette remobilisation, les paramètres conditionnant fortement la spéciation de l'arsenic et du mercure, comme la concentration en oxygène ou le pH, présentaient d'importantes fluctuations journalières en lien avec la modification de la turbidité. Si cette hypothèse se confirmait, cet exercice met en avant le caractère intégratif des DGT, y compris pour des fluctuations de l'ordre de quelques heures.

4. CONCLUSIONS

Bien que cette étude ait été réalisée avec seulement trois laboratoires, cet exercice d'intercomparaison in-situ sur les DGT commerciales et « home-made » a permis de mettre en évidence que les étapes de confection et de traitement de l'outil (contrôle des blancs lors du montage et démontage des DGT) conditionnaient fortement les résultats obtenus et la dispersion des données. Ainsi, il apparaît clairement que la confection des DGT doit être réalisée par des laboratoires maîtrisant parfaitement les contaminations métalliques (nettoyage matériel, salle blanche, produits de haute pureté). Cet exercice met en avant le fait que ils doivent caractériser leurs blancs DGT (stabilité, par lot), pour notamment en déduire une limite de quantification, qui permettra alors de conclure sur leur domaine d'applicabilité en fonction des objectifs et des concentrations à mesurer. Malgré certaines disparités entre les niveaux de blancs des différents laboratoires, la réalisation de cet essai dans un environnement relativement contaminé a montré que les résultats obtenus étaient similaires entre les DGT home-made et les DGT commerciales avec une dispersion des résultats <27% pour les métaux cationiques. Pour Hg, cette dispersion est plus importante (67%), notamment en raison d'une forte contamination des DGT d'un laboratoire. Pour As, les résines testées étant sélectives de certaines formes de l'arsenic (réduites ou oxydées), les DGT home-made et les DGT commerciales ne sont pas comparables. Malgré ces résultats prometteurs sur la maîtrise de ces outils par différents laboratoires, ces résultats suggèrent que la réalisation de cet essai dans un milieu beaucoup moins contaminé aurait conduit très certainement à des résultats différents d'un laboratoire à un autre. Ceci démontre que les laboratoires confectionnant eux-mêmes leurs outils doivent impérativement maîtriser les conditions (contaminations) de réalisation de leur outil.

5. BIBLIOGRAPHIE

Dabrin, A., Ghestem, J.P., Uher, E., Gonzalez, J.L., Allan, I.J., Schintu, M., Montero, N., Balaam, J., Peinerud, E., Miège, C., Coquery, M., 2016. *Metal measurement in aquatic environments by passive sampling methods: Lessons learning from an in situ intercomparison exercise. Environmental Pollution.*

Fontanella, M. C., G. M. Beone and I. Cattani (2012). *Determination of arsenic species using the Diffusive Gradients in Thin films (DGT) device. 4th International Congress on Arsenic in the Environment, As 2012, Cairns, QLD.*

Miège, C., Schiavone, S., Dabrin, A., Coquery, M., Mazzella, N., Berho, C., Ghestem, J.P., Togola, A., Gonzalez, C., Gonzalez, J.L., Lalere, B., Lardy-Fontan, S., Lepot, B., Munaron, D., Tixier, C., 2012. *An in situ intercomparison exercise on passive samplers for monitoring metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and pesticides in surface waters. TrAC - Trends in Analytical Chemistry 36, 128-143.*

Superville, P.-J., Prygiel, E., Magnier, A., Lesven, L., Gao, Y., Baeyens, W., Ouddane, B., Dumoulin, D., Billon, G., 2014. *Daily variations of Zn and Pb concentrations in the Deûle River in relation to the resuspension of heavily polluted sediments. Science of the Total Environment 470-471, 600-607.*

Zhang, H., Davison, W., 1995. *Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. Analytical Chemistry 67, 3391-3400.*