



HAL
open science

Détermination de rendements d'extraction et de coefficients de diffusion d'outils DGT commerciaux et confectionnés en laboratoire

Lysiane Dherret, Aymeric Dabrin

► **To cite this version:**

Lysiane Dherret, Aymeric Dabrin. Détermination de rendements d'extraction et de coefficients de diffusion d'outils DGT commerciaux et confectionnés en laboratoire. INRAE Lyon-Grenoble-Auvergne-Rhône-Alpes; AQUAREF. 2021, pp.40. hal-04066419

HAL Id: hal-04066419

<https://hal.inrae.fr/hal-04066419>

Submitted on 12 Apr 2023

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.

Détermination de rendements d'extraction et de coefficients de diffusion d'outils DGT commerciaux et confectionnés en laboratoire

INRAE : L. DHERRET, A. DABRIN

Décembre 2021

Rapport final

Contexte de programmation et de réalisation

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du Contrat de recherche et développement relatif au programme de travail 2020-2021 du Réseau national de Surveillance Prospective de la qualité chimique des milieux aquatiques entre l'OFB / Ifremer / BRGM / Ineris / INRAE / LNE / CNRS / ISA / Université de Bordeaux.

Il s'inscrit également dans le contexte du programme scientifique et technique AQUAREF pour l'année 2021, au titre de l'action « Nouveaux outils et connaissances pour optimiser les stratégies de surveillance ».

Ce rapport apporte des compléments au rapport de synthèse du lot E, sur le sujet des constantes et des types de DGT à utiliser dans un cadre de surveillance réglementaire des eaux.

Auteur (s) :

Lysiane Dherret, INRAE, Assistante Ingénieur, lysiane.dherret@inrae.fr
Aymeric Dabrin, INRAE, Chargé de Recherche, aymeric.dabrin@inrae.fr

Vérification du document :

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

Les correspondants

OFB : Pierre-François Staub, pierre-francois.staub@aofb.gouv.fr

INRAE : Lysiane Dherret, lysiane.dherret@inrae.fr
Aymeric Dabrin, aymeric.dabrin@inrae.fr

Référence du document : Lysiane Dherret, Aymeric Dabrin - Détermination de rendements d'extraction et de coefficients de diffusion d'outils DGT commerciaux et confectionnés en laboratoire - Rapport AQUAREF 2021 - 40 p.

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

SOMMAIRE

1. INTRODUCTION	6
2. MATERIEL ET METHODES	7
2.1 Types de DGT étudiés.....	7
2.2 Confection des DGT « home-made »	7
Confection du gel diffusif en polyacrylamide.....	8
Confection de la résine de type Chelex® (CH).....	9
Confection de la résine de type Ferrihydrite (FH)	9
Découpage et stockage des gels et résines	9
2.3 Détermination des rendements d'extraction (Fe)	9
Protocole expérimental :	9
Evaluation des rendements d'extraction (Fe)	10
2.4 Détermination des coefficients de diffusion (D)	11
Protocole expérimental :	11
Calcul des coefficients de diffusion.....	12
2.5 Démontage, élution et analyse.....	13
3. RESULTATS OBTENUS	15
3.1 Détermination des rendements d'extraction.....	15
Contrôle initial de la solution de dopage.....	15
Sélectivité des résines testées.....	16
Contrôle des blancs résines	18
Masses métalliques extraites des résines après élution	19
Calcul des rendements d'extraction (Fe)	20
3.2 Détermination des coefficients de diffusion (D)	23
Contrôle de la stabilité des concentrations métalliques dans la solution de calibration	23
Cinétiques d'accumulation dans les DGT.....	25
Coefficients de diffusion établis et comparaison avec la littérature	26
4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS	29
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	33
ANNEXES	34
Annexe 1 : Certificat d'analyse solution SCP33MS	34
Annexe 2 : Contrôle des solutions de dopage après exposition des résines.....	35
Annexe 3 : Graphiques d'accumulation des métaux au cours du temps utilisés pour la détermination des coefficients de diffusion.....	37

DETERMINATION DE RENDEMENTS D'EXTRACTION ET DE COEFFICIENTS DE DIFFUSION D'OUTILS DGT COMMERCIAUX ET CONFECTIONNES EN LABORATOIRE
Lysiane Dherret, Aymeric Dabrin

RESUME

Dans le cadre du Réseau national de Surveillance Prospective (RSP) de la qualité chimique des milieux aquatiques, un large panel d'outils d'échantillonnage passif a été testé afin d'évaluer leur pertinence pour une meilleure évaluation de la qualité chimique des cours d'eau. Parmi ces outils, les DGT (Diffusive Gradient in Thin films), échantillonneurs dédiés à l'échantillonnage passif des métaux, ont été déployés dans le cadre de cet exercice. Plus précisément, deux types de DGT commerciales de chez DGT Research ont été systématiquement employés : DGT de type Chelex® pour le piégeage des métaux cationiques (Ni, Pb, Cd, Cu...) et des DGT avec une phase réceptrice à base d'oxyde de fer (Ferrihydrite) pour piéger les oxyanions (As, Mo, Sb, Se, V). Le fournisseur de DGT (DGT Research) donne des indications sur les rendements d'extraction et les coefficients de diffusion à utiliser, mais ces informations sont parcellaires notamment pour les éléments des substances pertinentes à surveiller (SPAS : Sb, Al, Ba, Co, Sn, Fe, Mn, Mo, Se, Tl, Ti, V et U). Pour tenter d'établir les constantes et/ou de les valider (rendements d'extraction et coefficients de diffusion), nous avons mené au laboratoire une série d'essais visant à déterminer les rendements d'extraction et les coefficients de diffusion pour un large panel d'éléments. Ces expérimentations ont été menées sur les deux types de DGT commerciales ainsi que sur les mêmes outils confectionnés au laboratoire. Les résultats obtenus pour les deux types de DGT commerciales sont pour la plupart des cas comparables avec les données de la littérature, pour les rendements d'extraction et les coefficients de diffusion. Pour les DGT Chelex®, cette étude a permis de déterminer 16 rendements d'extraction et 6 coefficients de diffusion sur les 21 éléments analysés. Pour les DGT Ferrihydrite, ce sont 15 rendements d'extraction et 11 coefficients de diffusion qui ont été déterminés sur les 20 éléments analysés. Cette étude a notamment permis de déterminer pour la première fois les rendements d'extraction et les coefficients de diffusion pour Ba, Cd, Co, Mn, Ni, Tl, U et Zn dans les DGT Ferrihydrite. En revanche, aucune nouvelle donnée n'a été acquise pour les DGT Chelex®. Quelques différences ont été notées comme pour le Cd sur les DGT Chelex®, avec un coefficient de diffusion plus élevé de 40-50 % par rapport à ceux préconisés. Pour les DGT de type ferrihydrite, les rendements d'extraction estimés dans cette étude pour As et Se sont 2 à 3 fois plus faibles que ceux préconisés par DGT Research en raison d'un acide utilisé (HNO₃ 1M) différent de celui préconisé (HCl 1M). La comparaison entre les DGT commerciales et les DGT confectionnées en laboratoire a montré des résultats comparables pour les DGT de type ferrihydrite, alors que les résultats pour les DGT Chelex® confectionnés présentent des données moins répétables et des performances d'accumulation moins bonnes.

Mots clés (thématique et géographique) :

Echantillonnage passif, métaux, constantes, gel diffusif, résines, Chelex®, Ferrihydrite

DETERMINATION OF ELUTION EFFICIENCIES AND DIFFUSION COEFFICIENTS OF COMMERCIAL AND LABORATORY-MADE DGT TOOLS

Lysiane Dherret, Aymeric Dabrin

ABSTRACT

As part of the National Prospective Monitoring Network (RSP) of the chemical quality of aquatic environments, a lot of passive sampling tools was tested to evaluate their relevance for a better evaluation of the chemical quality of rivers. As part of this exercise, DGT (Diffusive Gradient in thin Films) were deployed for sampling metals. More precisely, two sorts of commercial DGT from DGT Research were used : Chelex® DGT for cationic metals sampling (Ni, Pb, Cd, Cu, ...) and DGT with an iron oxyde base receiving phase (Ferrihydrite) for the capture of oxyanions (As, Mo, Sb, Se, V). The supplier of DGT (DGT Research) gives informations on the elution efficiencies and the diffusion coefficients to be used, but this information is not complete, particularly for elements included in the SPAS list (relevant substances to be monitored like Sb, Al, Ba, Co, Sn, Fe, Mn, Mo, Se, Tl, Ti, V and U).

We tried to establish the constants of elution efficiencies and diffusion coefficients of the two types of DGT for a lot of elements in the laboratory by conducting experiments. Those experiments were carried out on the two types of commercial DGT and also on the same tools made on the laboratory. The results obtained for the two types of commercial DGT are globally comparable with the data in the literature, for the elution efficiencies and the diffusion coefficients. For Chelex® DGT, this study made it possible to establish 16 elution efficiencies and 6 diffusion coefficients out of the 21 elements analyzed. For Ferrihydrite DGT, 15 elution efficiencies and 11 diffusion coefficients were determined on the 20 elements analyzed. For the first time, Ba, Cd, Co, Mn, Ni, Tl, U and Zn elution efficiencies and diffusion coefficients were determined with this study. However, no new data has been acquired for Chelex® DGT. Some differences were noted as for the Cd on the Chelex® DGT, with a higher diffusion coefficient of 40-50% compared to those recommended. For Ferrihydrite DGT, the elution efficiencies estimated in this study for As and Se are 2 to 3 times lower than those recommended by DGT Research due to an acid used (HNO₃ 1M) different from that recommended (HCl 1M). Comparison between commercial DGT and laboratory-made DGT showed comparable results for Ferrihydrite DGT, while the results for manufactured Chelex® DGT show less repeatable data and less accumulation performance.

Key words (thematic and geographical area):

Passive sampling, metals, constants, diffusive gel, resins, Chelex®, Ferrihydrite

1. INTRODUCTION

Le suivi actuel de la qualité chimique des milieux aquatiques repose sur la réalisation de prélèvements ponctuels qui ne reflètent pas toujours la dynamique de la contamination du milieu.

Afin de pallier à cette difficulté, l'utilisation des Echantillonneurs Intégratifs Passifs (EIP) s'est développée depuis quelques années et présente une alternative pour mieux évaluer la qualité chimique des cours d'eau. Ces échantillonneurs, spécifiques des contaminants ciblés (pesticides, médicaments, éléments traces métalliques, ...) sont placés dans les milieux aquatiques pendant plusieurs jours, ce qui leur permet d'accumuler les éléments cibles et d'abaisser les limites de quantification. Ils permettent également d'obtenir une meilleure représentativité des concentrations dans le milieu puisqu'ils intègrent la contamination durant la période de déploiement.

AQUAREF a été impliqué dans l'exercice de démonstration national du Réseau de Surveillance Prospectif (RSP) qui visait à démontrer la pertinence de l'utilisation de ces outils pour la surveillance des milieux aquatiques. Pour remplir cet objectif, cet exercice de démonstration visait à ce que l'ensemble des substances réglementées soient analysées, que ce soit par échantillonnage ponctuel ou passif.

Pour les métaux, les EIP sélectionnés pour cet exercice étaient des DGT (Diffusive Gradients in Thin films). Le fournisseur de ces échantillonneurs est DGT Research qui les commercialise via le site internet DGT® Research (Angleterre, <http://www.dgtresearch.com/>). Dans le cadre de cet essai de démonstration, deux types de DGT ont été testés :

- des DGT de type Chelex® pour le piégeage des métaux cationiques (Ni, Pb, Cd, Cu...) et des DGT
- des DGT avec une phase réceptrice à base d'oxyde de fer (Ferrihydrite) pour le piégeage des oxyanions (As, Mo, Sb, Se, V).

Pour ces deux outils, le gel diffusif, qui contrôle la diffusion des métaux dans l'outil, est similaire et constitué d'un gel « open pore » en polyacrylamide d'une épaisseur de 0,78 mm. Le site internet du fournisseur regroupe des informations pour le choix du type de DGT à utiliser en fonction de l'élément à analyser, les bonnes pratiques à mettre en place pour utiliser ces outils, et les constantes (rendements d'extraction, coefficients de diffusion) à utiliser pour convertir la masse du métal piégé dans l'outil, en une concentration métallique intégrée dans le temps.

Dans le cadre des campagnes du RSP, la liste des éléments à analyser a été déterminée à partir des listes réglementaires nationale et européennes pour l'évaluation de l'état écologique (As, Cr, Cu, Zn), de l'état chimique (Cd, Ni, Pb) ainsi que les éléments de la liste des substances pertinentes à surveiller ou SPAS (Sb, Al, Ba, Co, Sn, Fe, Mn, Mo, Se, Tl, Ti, V et U).

Cette liste de 20 éléments comporte des éléments pour lesquels les DGT commerciales ont déjà été testées et pour lesquels il existe toutes les informations nécessaires (type de DGT le mieux adapté, facteur d'élution, coefficient de diffusion) pour calculer une concentration dans le milieu après exposition (e.g. Cr, Cu, Zn, Cd, Ni, Pb). En revanche, pour la plupart des éléments de la liste dite SPAS, ces informations ne sont pas disponibles ou le sont de façon incomplète, c'est-à-dire que le rendement d'extraction est disponible mais pas le coefficient de diffusion.

Ces outils peuvent également être entièrement confectionnés en laboratoire (gel, résine, ...) par les laboratoires de recherche qui souhaitent notamment maîtriser les problèmes de contaminations ou travailler avec des épaisseurs de gels différentes. Cette fabrication de DGT « home-made » nécessite que les rendements d'extraction et les coefficients de diffusion soient contrôlés.

Ainsi, afin de déterminer les rendements d'extraction et les coefficients de diffusion de l'ensemble des éléments réglementés (DCE, état écologique, SPAS) dans les DGT commerciales et « Home-made », nous avons mené des expérimentations en laboratoire sur des DGT de type Chelex® et ferrihydrite. Ces résultats permettront pour certains éléments de valider les informations fournies par DGT Research, mais aussi de documenter les valeurs des rendements d'extraction et des coefficients de diffusion pour des éléments orphelins.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1 TYPES DE DGT ETUDIES

Les rendements d'extraction et les coefficients de diffusion ont été mesurés sur des DGT commerciales achetées auprès de DGT Research ainsi que sur des DGT confectionnées au laboratoire et dénommées « home-made » dans ce document. Les DGT commerciales ont pour dénomination LSNM pour les DGT composées d'un gel diffusif en polyacrylamide et d'une résine Chelex® et LSNP pour les DGT composées d'un gel diffusif en polyacrylamide et d'une résine Ferrihydrite. Les dénominations données aux DGT « home-made » confectionnées au laboratoire des contaminants inorganiques du LAMA à INRAE sont CH pour les DGT de type Chelex® et FH pour les DGT de type Ferrihydrite. Comme pour les DGT commerciales, les gels diffusifs sont en polyacrylamide pour ces deux types de DGT. Dans la suite de ce rapport, les DGT commerciales composées de résines Chelex® auront pour dénomination LSNM et les DGT commerciales composées de résines Ferrihydrite LSNP. Pour les DGT « home-made » de type Chelex®, la dénomination sera CH et ce sera FH pour les DGT « home-made » de type Ferrihydrite.

2.2 CONFECTION DES DGT « HOME-MADE »

Le protocole de confection des DGT « home-made » est décliné des travaux de la thèse de Marie Bretier (2019). Toutes les étapes de préparation des DGT, ont été

réalisées en salle blanche (ISO 6, selon la norme NF EN ISO 14644-11) sous une hotte à flux laminaire vertical (ISO 5, selon la norme NF EN ISO 14644-11). La totalité du matériel utilisé, à l'exception des tubes utilisés lors de la confection des gels et des phases réceptrices, a été préalablement placé 48 h dans un bain d' HNO_3 10 %, rincé plusieurs fois à l'eau déminéralisée, puis plusieurs fois à l'eau ultrapure et enfin séché sous hotte à flux laminaire vertical (ISO 5, selon la norme NF EN ISO 14644-11).

La confection des gels diffusifs et des phases réceptrices au laboratoire est réalisée au moyen de deux plaques de Plexiglass®, de « spacers » en Teflon® permettant de contrôler l'épaisseur des gels et de pinces de serrage. L'épaisseur du gel est contrôlée au microscope à la suite de la confection du gel diffusif. Sur trois des côtés de la première plaque de Plexiglass® (250*160*3 mm) sont disposés les « spacers » d'épaisseur choisie en fonction du type de gel à confectionner : 0,25 mm pour les phases réceptrices ou 0,5+0,25 mm pour les gels diffusifs. La deuxième plaque de Plexiglass® (250*120*3 mm) est ensuite positionnée par-dessus et le tout est maintenu à l'aide de 8 pinces de serrage (cf Figure 1).

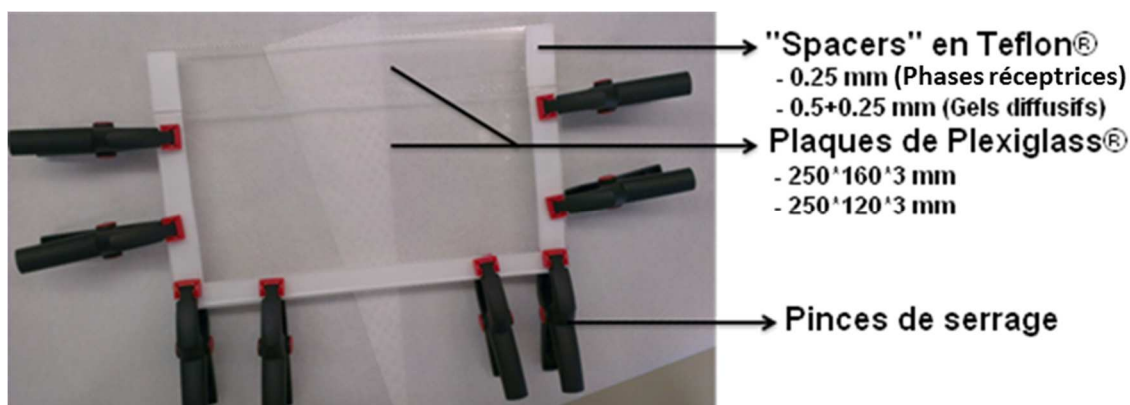


Figure 1 : Montage utilisé pour la confection des gels diffusifs et des phases réceptrices

Confection du gel diffusif en polyacrylamide

Le gel polyacrylamide est préparé à partir de la polymérisation de l'acrylamide avec un cross-linker. Cette polymérisation est initiée par du persulfate d'ammonium (APS, Sigma-Aldrich) en présence d'un catalyseur, le N,N,N',N'-tétraméthylènediamine (TEMED, Sigma-Aldrich) permettant la formation de radicaux libres à partir de l'APS (Zhang et Davison, 1995). La première étape de fabrication consiste à préparer 15 mL de gel solution sous sorbonne. Ainsi, dans un tube en polypropylène de 15 mL (Sarstedt®) sont introduits : 2,25 mL de cross-linker 2 % (v/v) (DGT Research Ltd., Lancaster University, UK), 7,125 mL d'eau ultrapure et 5,625 mL d'acrylamide 40% (v/v) (Merck®). Cette solution est agitée au vortex et peut être conservée dans un sac en polyéthylène fermé hermétiquement, au réfrigérateur (4°C) durant 3 mois.

La seconde étape consiste à ajouter aux 15 mL de gel solution, 105 µL d'APS, d'agiter au vortex puis d'introduire 37,5 µL de TEMED. La solution finale est agitée au vortex puis introduite entre les plaques de Plexiglass® positionnées horizontalement à l'aide d'une micropipette de 10 mL. Le montage est ensuite placé dans un four à 45°C, sous sorbonne, durant 45 à 60 minutes puis refroidi à

l'aide d'eau ultrapure. Les pinces de serrage puis la plaque de Plexiglass® positionnée sur le dessus sont ensuite retirées. Le gel diffusif est ensuite décollé de la grande plaque de Plexiglass® à l'aide de pinces ou spatules en polypropylène.

Confection de la résine de type Chelex® (CH)

La résine Chelex® est préparée en mélangeant 10 mL de gel solution avec 4 g de Chelex® 100 (200-400 mesh) (Sigma-Aldrich®) à l'aide d'un vortex. La seconde étape consiste à ajouter aux 10 mL de gel solution, 60 µL d'APS. Après agitation au vortex, 15 µL de TEMED sont introduits. La solution finale est agitée au vortex puis introduite entre les plaques de Plexiglass® positionnées horizontalement à l'aide d'une micropipette de 10 mL. Le montage est ensuite placé dans un four à 45°C, sous sorbonne, durant 45 à 60 minutes puis refroidi à l'aide d'eau ultrapure. Les pinces de serrage puis la plaque de Plexiglass® positionnée sur le dessus sont ensuite retirées. La phase réceptrice est ensuite décollée de la plaque de Plexiglass® du dessous à l'aide de pinces ou spatules en polypropylène.

Confection de la résine de type Ferrihydrite (FH)

La résine de type Ferrihydrite est préparée à partir d'un gel diffusif en polyacrylamide d'épaisseur 0,25 mm. La préparation de ce gel est décrite en amont, seule l'épaisseur du gel fabriqué diffère. Ce gel est ensuite placé dans un bain de nitrate de fer(III), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0,1 M (Merck®) durant 2 h sous délicate et lente agitation (max 100 rpm), sur un agitateur orbital digital, permettant la formation de précipité ferrihydrite sur toute la surface du gel de façon homogène. Le gel est ensuite rincé à l'eau ultrapure pour enlever le précipité qui ne s'y serait pas fixé, puis placé dans un bain de tampon d'acide 2-morpholinoéthanesulfonique, MESNa 0,05 M à pH 6,7 (VWR Chemicals®) pendant 2 h sous légère agitation. La phase réceptrice est enfin rincée à l'eau ultrapure.

Découpage et stockage des gels et résines

Une fois préparés, les phases réceptrices et les gels diffusifs sont placés dans de l'eau ultrapure renouvelée plusieurs fois pendant 24h. Une fois hydratés, les phases réceptrices et les gels diffusifs sont étendus sur une plaque de Teflon® afin d'être découpés en disques à l'aide d'un tube de diamètre 2,5 cm. Les gels diffusifs et les phases réceptrices se conservent au réfrigérateur (4°C) durant au minimum un an sans altérer leur qualité dans une solution de NaNO_3 0,01M dans un contenant fermé hermétiquement.

2.3 DETERMINATION DES RENDEMENTS D'EXTRACTION (FE)

Protocole expérimental :

Les rendements d'extraction plus communément appelés Facteurs d'Elution (FE) de chaque type de DGT étant déterminés à partir des résines seules, les DGT commerciales ont été préalablement démontées afin de ne conserver que les résines (Figure 2). Les mesures ont été réalisées sur 10 résines de chaque type

afin de prendre en compte la variabilité des résines. Chaque résine a été placée dans un tube Sarstedt contenant 10 mL d'une solution multi élémentaire (SCP33MS, détail en Annexe 1) préparée à 6,0 µg/L dans NaNO₃ 0,01M. Le pH a été ajusté à 6 par ajout de NaOH 30 % et contrôlé tout au long de l'expérimentation avec des bandelettes pH.

Les tubes contenant les résines et la solution multi élémentaire ont été mis sous agitation constante pendant 24h. Au bout de ces 24h, les résines ont été récupérées et éluées selon le protocole appliqué en routine au laboratoire (2,5 mL d'HNO₃ 1M) puis placées au réfrigérateur à 4°C pendant 24h minimum avant analyse par ICP-MS.

Des contrôles ont été réalisés tout au long de l'expérience :

- la température a été mesurée en continu, elle était de 21,9°C en moyenne.
- la justesse de la solution de calibration à 6,0 µg/L a été contrôlée en début d'expérimentation.
- les solutions restantes après exposition des résines ont été analysées afin de contrôler leur concentration finale.
- un triplicat de chaque type de résine non exposé a été élué en même temps que les résines dopées correspondant aux blancs résines.

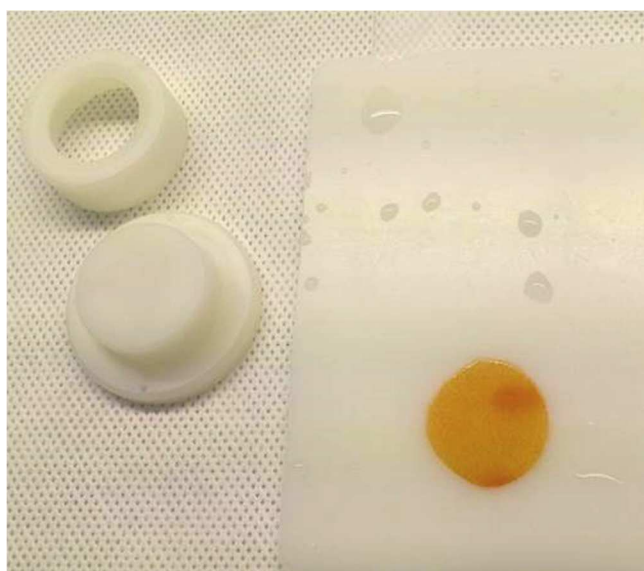


Figure 2 : Démontage d'une DGT de type ferrihydrite.

Evaluation des rendements d'extraction (Fe)

La détermination des rendements d'extraction (Fe) pour chaque type de résine a été calculé selon la formule suivante :

$$Fe = \frac{(Ce * Ve)}{(mi - mf)}$$

Avec :

- $Ce * Ve$ = masse de métal extraite de la résine (ng)

avec Ce , la concentration mesurée dans l'éluat en µg/L et Ve , le volume d'éluat ($V_{HNO3} + V_{résine} = 2,65$ mL)

- $m_i - m_f$ = masse de métal préalablement piégée par la résine (ng)
avec m_i correspondant à la masse de métal initiale dans la solution de dopage et m_f qui correspond à la masse finale de métal restant dans la solution de dopage après exposition des résines. Ces deux composantes sont obtenues en multipliant la concentration de la solution de dopage en $\mu\text{g/L}$ par le volume de cette solution de dopage (10 mL) pour déterminer m_i et en multipliant la concentration finale de la solution de dopage en $\mu\text{g/L}$ par le volume de la solution de dopage (10 mL) pour déterminer m_f .

2.4 DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION (D)

Protocole expérimental :

Les coefficients de diffusion ont été déterminés en réalisant des cinétiques d'accumulation sur 48h. Pour cela, 6 béchers contenant chacun 3 L de solution multi élémentaire (SCP33MS) à 20 $\mu\text{g/L}$ dans une solution de NaNO_3 0,01 M ont été préparés (Figure 3). Le pH a été ajusté aux environs de 6 par ajout de NaOH 30 % et contrôlé tout au long de l'expérimentation avec des bandelettes pH. Les deux types de DGT ont été séparés pour l'expérience : 3 béchers ont été dédiés aux DGT de type Chelex® et 3 autres aux DGT de type Ferrihydrite. Un capteur de température (Tinytag®) a été placé dans un bécher afin d'enregistrer la température en continu pendant toute la durée de la cinétique. La température relevée était de $21,9 \pm 0,1$ °C. Les béchers ont été mis sous agitation constante pendant toute la durée de l'expérience (114 heures) et un temps de stabilisation de 48h a été respecté avant d'introduire les différentes DGT. Un prélèvement d'eau dans chaque bécher a été réalisé au moment de la préparation des béchers (T_{initial}), au démarrage de la cinétique d'accumulation (T_0), au bout de 24h (T_{24}) et en fin de cinétique (T_{48}). Le volume moyen restant dans les béchers a également été mesuré lors des prélèvements d'eau. Chaque échantillon d'eau a été acidifié à 0,5 % d' HNO_3 65% Suprapur v/v et conservé au réfrigérateur jusqu'au moment de l'analyse.

Chaque bécher contenait 2 triplicats de DGT commerciales et 2 triplicats de DGT « home-made », soit 12 DGT par bécher au total. Les différents triplicats de DGT ont été retirés après 2h, 6h, 10h, 24h, 32h et 48h d'accumulation. A chaque récupération, les DGT ont été rincées à l'eau ultrapure puis placées au réfrigérateur dans des sacs zippés contenant un peu d'eau ultrapure. En fin de manip, les DGT récupérées ainsi qu'un triplicat de DGT non exposées ont été démontés, élués (2,5 mL HNO_3 1M) et conservés au réfrigérateur pendant 24h minimum avant analyse par ICP-MS.



Figure 3 : Photographie du déploiement des DGT dans les solutions de calibration pour la détermination des rendements d'extraction.

Calcul des coefficients de diffusion

Les résultats obtenus ont permis de tracer des droites d'accumulation de la résine en fonction du temps pour chaque élément et chaque type de résine (Figure 4). La pente de chaque équation de droite obtenue a permis de calculer les coefficients de diffusion en utilisant l'équation suivante :

$$D = \frac{m}{t} \times \frac{\Delta g}{C \times A}$$

Avec :

- $\frac{m}{t}$: pente de l'équation de la droite d'accumulation de métal (ng) en fonction du temps (s)
- Δg : épaisseur du gel polyacrylamide + du filtre en acétate de cellulose utilisé dans le montage de la DGT (cm)
- A : aire du gel diffusif (3,14 cm²)
- C : concentration mesurée dans la solution de dopage au cours de la cinétique d'accumulation en µg/L.

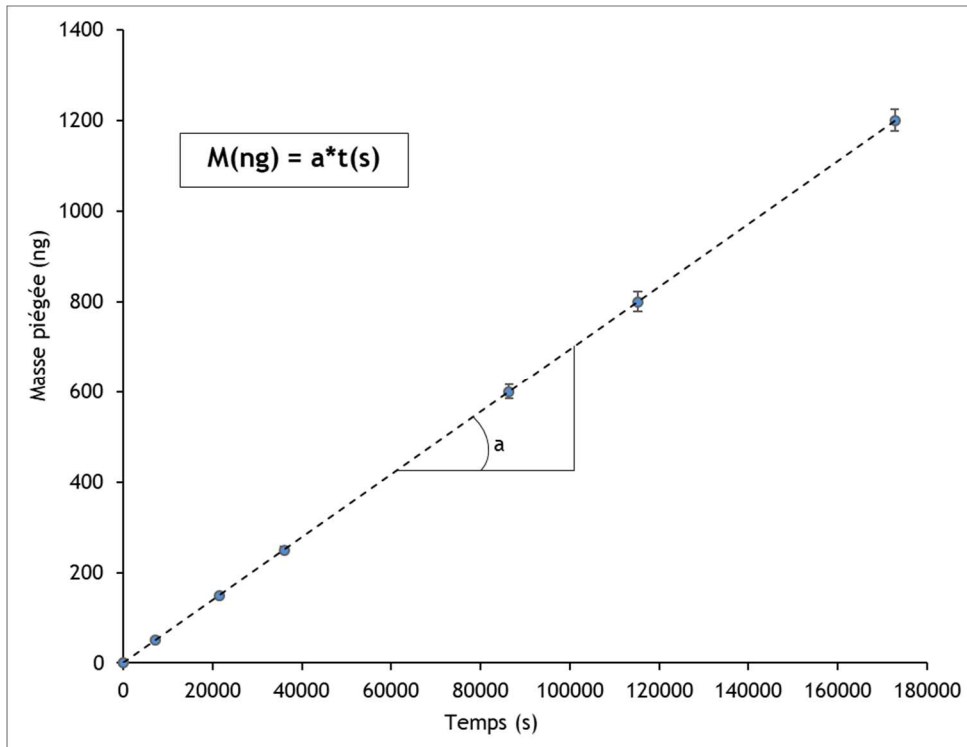


Figure 4 : Accumulation théorique d'un métal par une résine DGT au cours du temps permettant la détermination du coefficient de diffusion.

Chaque coefficient de diffusion ainsi déterminé est donné pour une température qui correspond ici à celle qui a été mesurée tout au long de la cinétique d'accumulation. Dans la littérature, les coefficients de diffusion sont documentés pour une température de référence à 25 °C (Zhang et Davison, 1999). Afin de pouvoir comparer les coefficients de diffusion déterminés expérimentalement à ceux de la littérature, il est nécessaire de calculer les coefficients de diffusion expérimentaux à cette température de référence.

Pour cela, l'équation de Stoke-Einstein définit la relation entre le coefficient de diffusion et la température de l'eau mesurée :

$$\log D = \log\left[D_{25^\circ} \times \left(\frac{273 + T}{298}\right)\right] + \left(\frac{1.37023 \times (T - 25) + 8.36 \times 10^{-4} \times (T - 25)^2}{(109 + T)}\right)$$

Le coefficient de diffusion est ainsi calculé de la façon suivante :

$$D_{25^\circ C} = \left(\frac{298}{(273 + T)}\right) \times 10^{\left(\log D - \left(\frac{(1.37023 \times (T - 25) + 8.36 \times 10^{-4} \times (T - 25)^2)}{(109 + T)}\right)\right)}$$

2.5 DEMONTAGE, ELUTION ET ANALYSE

Ces étapes ont été réalisées aussi bien pour la détermination des rendements d'extraction que pour les coefficients de diffusion. Le protocole d'élution utilisé au laboratoire est celui préconisé par Research à savoir une élution dans HNO₃ 1M. Le volume d'élution utilisé au laboratoire est de 2,5 mL alors que Research

préconise une élution dans 1 mL. Le choix d'éluer dans un volume plus important permet de pouvoir analyser les éluats une nouvelle fois en cas de problème analytique ou de doute sur les résultats obtenus. Les éluats ont été conservés au réfrigérateur pendant 24h au minimum avant analyse. Pour chaque série d'élution, un minimum de 3 blancs acide a été réalisé afin de contrôler une éventuelle contamination apportée par l'ajout d'acide.

Les éluats DGT ont tous été dilués 3,5 fois avant analyse, la teneur en HNO₃ de l'ensemble des échantillons, étalons et autocontrôles était de 2 % v/v environ. L'analyse des éluats DGT a été réalisée par ICP-MS (Thermo Electron SAS, X series II) selon la norme NF EN ISO 17294-2. La méthode d'analyse a été validée selon la norme NF T 90210. Des autocontrôles ont été analysés régulièrement en même temps que les échantillons tout au long de la série d'analyse afin de vérifier la justesse de la gamme d'étalonnage. Ces autocontrôles sont constitués d'étalons de vérification de concentration connue préparés à partir de solutions mères différentes de celle utilisée pour la gamme d'étalonnage et d'un Matériau de Référence Certifié (MRC) qui est une eau de pluie acidifiée (TMRAIN-04) dont la concentration en éléments traces métalliques est connue et certifiée. De plus, des étalons internes ont été ajoutés dans chaque échantillon ainsi que dans la gamme d'étalonnage afin de corriger d'une éventuelle dérive de l'appareil en cours d'analyse ou d'un éventuel effet de matrice.

Les limites de quantification pour chaque élément analysé ont été déterminées lors de la validation des méthodes d'analyse et sont vérifiées à chaque nouveau dosage. Le tableau 1 suivant regroupe les limites de quantification des éléments. Les incertitudes de mesure pour le dosage par ICP-MS ont été déterminées au laboratoire selon la norme XP T 90-220 (2003). Elles ont été calculées en prenant en compte la reproductibilité de la mesure et sa répétabilité. Dans un souci de simplification du traitement des données, une seule valeur d'incertitude élargie de 20 % a été utilisée pour tous les éléments analysés. Cette simplification est possible car les concentrations mesurées dans les échantillons sont toutes supérieures aux limites de quantification. L'incertitude élargie est toujours plus importante autour de la limite de quantification donc il n'est pas possible d'utiliser une seule incertitude élargie pour l'ensemble des calculs si certaines concentrations sont au niveau de la limite de quantification et d'autres sont plus importantes.

Tableau 1 : Liste des éléments analysés par ICP-MS avec les limites de quantification associées en µg/L.

Élément	LQ analyse ICP-MS (µg/L)
Al	2,0
As	0,050
Ba	0,20
Cd	0,010
Co	0,010
Cr	0,10
Cu	0,10
Fe	1,0
Mn	0,10
Mo	0,050
Ni	0,10
Pb	0,050
Sb	0,50
Se	0,10
Sn	0,20
Ti	0,20
Tl	0,010
U	0,010
V	0,050
Zn	1,0

3. RESULTATS OBTENUS

3.1 DETERMINATION DES RENDEMENTS D'EXTRACTION

Contrôle initial de la solution de dopage

Le tableau 2 regroupe les concentrations métalliques mesurées dans la solution de dopage avant insertion des résines, la quantité correspondante en ng et l'écart relatif calculé par rapport à la concentration attendue de 6,0 µg/L.

Tableau 2 : Concentrations mesurées ($\mu\text{g/L}$) et masses équivalentes (ng) dans la solution de dopage. L'écart par rapport à la concentration nominale de $6 \mu\text{g/L}$ est également reporté (en %). En jaune : écart supérieur à 30%.

Élément	Concentration mesurée dans la solution de dopage ($\mu\text{g/L}$)	Masse de métal dans la solution de dopage (ng)	Ecart par rapport à la concentration nominale (%)
Al	25,2	252	320
As	6,8	68	13
Ba	7,1	71	19
Cd	4,6	46	-23
Co	6,5	65	8
Cr	7,5	75	25
Cu	6,5	65	8
Fe	7,7	77	28
Mn	5,6	56	-6
Mo	6,2	62	3
Ni	6,7	67	11
Pb	4,7	47	-22
Sb	4,9	49	-18
Se	5,6	56	-6
Sn	5,4	54	-11
Ti	7,2	72	19
Tl	4,7	47	-23
U	5,0	50	-16
V	7,2	72	19
Zn	4,6	46	-23

Les concentrations obtenues dans la solution de dopage sont proches de la concentration nominale ($6 \mu\text{g/L}$) avec un écart relatif inférieur à $\pm 30\%$ pour tous les éléments analysés sauf l'aluminium. Pour cet élément, une contamination liée à l'acide utilisé n'a pas permis de poursuivre l'exploitation des résultats.

Sélectivité des résines testées

Les pourcentages de métal fixé par chacune des résines testées sont reportées dans les figures 5a et 5b. Ces pourcentages ont été calculés à partir de la masse de métal dans le tube après exposition des résines et de la masse initiale dans le tube. Plus le pourcentage est élevé, plus l'élément a été piégé par la résine et plus la résine a donc d'affinité pour cet élément. Un pourcentage minimal de 25 % de masse captée a été fixé arbitrairement pour considérer que la résine a une affinité suffisante avec l'élément considéré. En dessous de ce pourcentage, la variation de masse entre la solution initiale et la solution de dopage après 24h d'exposition des résines se trouve dans l'incertitude analytique de la mesure par ICP-MS qui est de 20 %. Il est donc impossible de déterminer si cette variation correspond à l'incertitude analytique ou à une très faible affinité de la résine pour l'élément étudié.

Le calcul des rendements d'extraction pour les éléments dont les résines commerciales et « home-made » ont capté en moyenne moins de 25 % de quantité de métal disponible dans la solution n'a pas été réalisé, c'est-à-dire As, Sb et Se pour les résines Chelex[®] LSNM et CH et Cr, Mo et Ti pour les résines Ferrihydrite LSNP et FH. **Ces résultats obtenus suggèrent ainsi de ne pas utiliser des DGT de type Chelex[®] pour mesurer As, Sb et Se, et de ne pas utiliser les DGT de type ferrihydrite pour mesurer Cr, Mo et Ti dans les conditions analytiques testées au laboratoire.** Les résultats ne tiennent pas compte des spécificités du milieu et des éléments présents dans les rivières qui peuvent être sous différentes formes

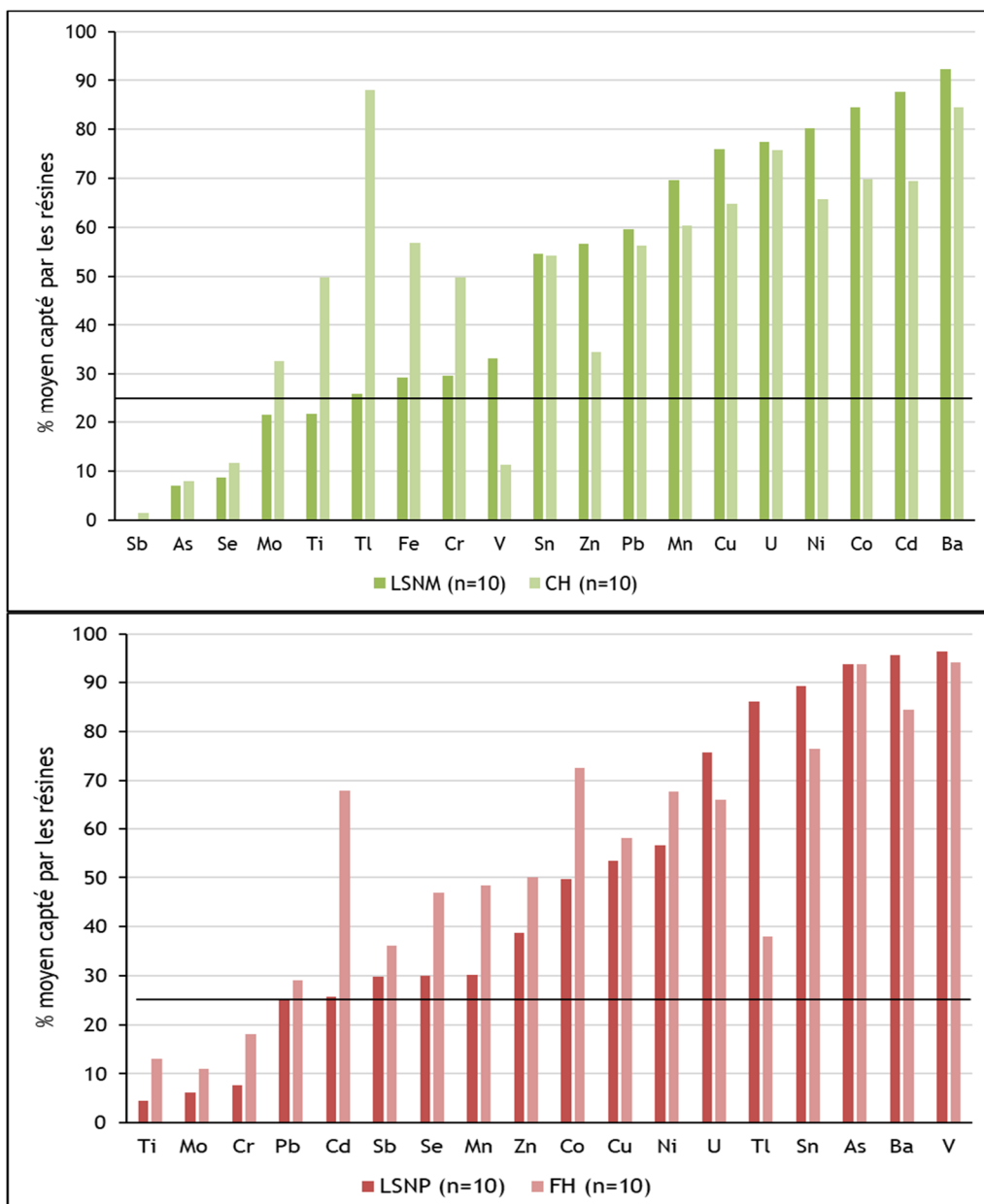
chimiques et être ainsi piégés par différents types de résines (Cr^{III} et Cr^{VI} par exemple).

Les résultats obtenus pour les résines commerciales et les résines « home-made » sont globalement comparables. Il existe cependant quelques différences : pour les résines de type Chelex[®], le pourcentage moyen capté par les résines commerciales LSNM est plus faible de 50 % environ pour Ti, Tl, Fe et Cr que pour les résines CH « home-made » et il est 3 fois plus élevé pour V.

Pour les résines de type Ferrihydrite, il existe une différence d'affinité de plus de 50 % pour Cd et Tl ; Cd étant mieux capté par la résine commerciale LSNP que par la résine « home-made » FH et inversement pour Tl.

Ainsi, les résines de type Chelex[®] présentent une forte affinité (supérieure à 75 %) pour Ba, Cd, Co, Cu, Ni et U, une affinité un peu moins importante pour Mn, Pb, Zn, Sn, V, Cr, Fe et Mo (compris entre 75% et 25%). Les résines de type Ferrihydrite ont une affinité supérieure à 75 % pour As, Ba, Sn, Tl, U et V, une affinité un peu moins importante pour Ni, Cu, Co, Zn, Mn, Se, Sb, Cd et Pb. Ces différences d'affinité s'expliquent par le fait que chaque résine a été développée pour une catégorie de métaux particulière : la résine Ferrihydrite a été développée pour accumuler des éléments chargés négativement comme les oxyanions comme As alors que la résine Chelex[®] est dédiée au piégeage des éléments cationiques tels que Cu et Ni.

Cette expérimentation a également permis de montrer que certains éléments sont très bien captés par les deux types de résines comme c'est le cas pour U et Ba avec un pourcentage de métal capté par la résine qui est supérieur à 75 et 90 % respectivement pour les deux types de résines testées.



Figures 5a et 5b : Sélectivité des résines représentée par les pourcentages moyens de masse captée pour chaque type de résine (%). Classement par % moyen croissant capté pour les résines LSNM et CH en vert pour la figure 5a puis LSNP et FH en rouge pour la figure 5b.

Contrôle des blancs résines

Lors de l'éluion des résines, trois blancs acide et trois blancs de chaque type de résines ont été préparés et ont été analysés en même temps que les différentes résines exposées. A l'exception de l'aluminium qui a été écarté dès le début du traitement des données, aucune contamination n'a été mesurée dans les blancs acides analysés. En revanche, plusieurs blancs résines ont été quantifiés (Figure 6) dans les DGT qui ne sont pas négligeables par rapport à la masse captée par les résines exposées à la solution de dopage :

- 28 % pour Mo dans les LSNP
- 36 % pour Fe dans les résines LSNM
- 21% et 39 % pour Ba dans les résines LSNM et CH

- 75% et 52 % pour Cr dans les résines LSNP et FH
- 61% et 55 % pour Zn dans les résines LSNM et LSNP

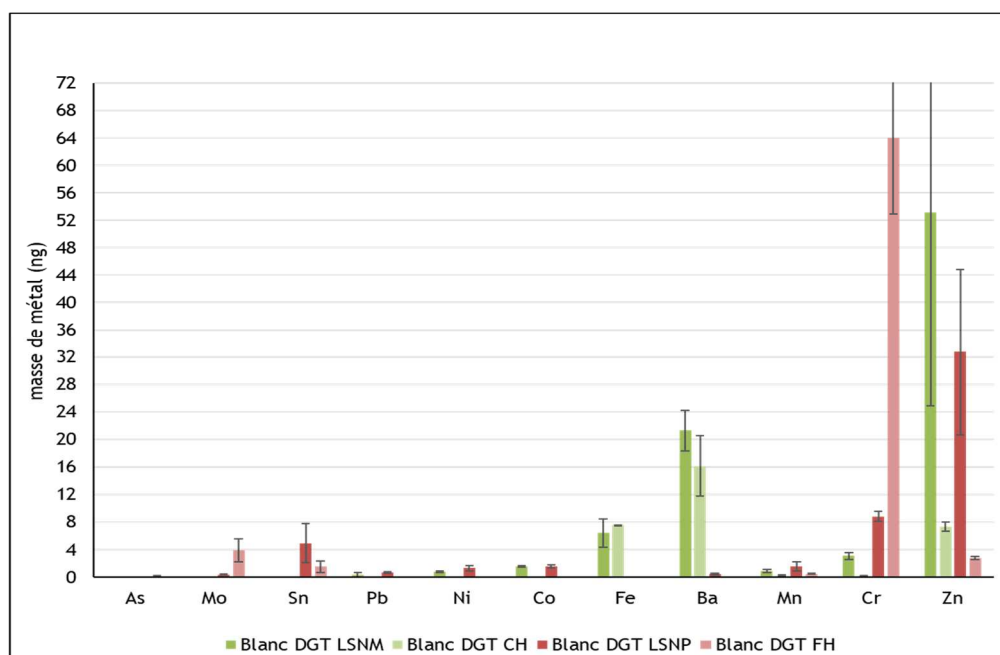


Figure 6 : Masse moyenne de métal obtenue dans les blancs DGT quantifiés (ng, n=3). Classement par concentration croissante dans les blancs DGT LSNM. Les barres d'erreur correspondent aux écart-types des répliqués.

Pour élément quantifié dans un blanc résine, la règle suivante a été appliquée : sur les trois blancs résines analysés, si au moins deux blancs résines ont été quantifiés, la moyenne obtenue a été soustraite à chaque résine dopée du même type. Si un seul blanc résine a été quantifié sur les trois analysés, la concentration n'a pas été soustraite à celles obtenues pour les résines exposées.

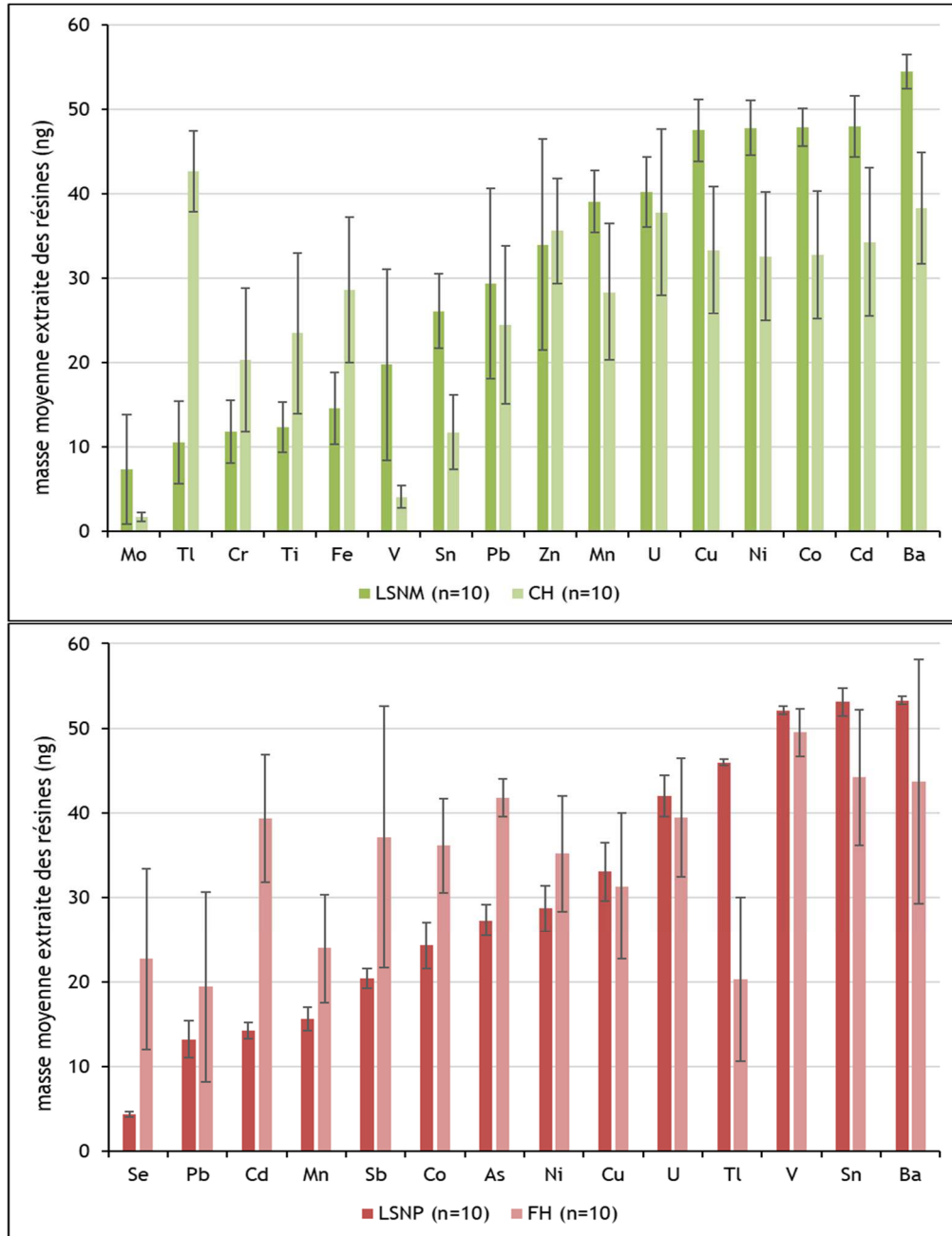
Masses métalliques extraites des résines après élution

Les masses moyennes de métal extraites de chaque type de résine sont représentées sur les figures 7a et 7b. Cette représentation a été effectuée pour les éléments pour lesquels plus de 25 % de la quantité initiale de la solution a été piégée par la résine. Ces résultats prennent également en compte la soustraction des blancs lorsque ces derniers ont été quantifiés selon la règle établie précédemment.

Concernant les résines de type Chelex®, les résines commerciales LSNM ont accumulé en moyenne 30 % de plus que les résines CH « home-made » à l'exception de Tl qui a été 3 fois plus accumulé par les résines CH et de Cr, Ti et Fe qui ont été accumulés 2 fois plus dans ces résines CH « home-made ». Les variations entre les résines LSNM sont de 26 % en moyenne et sont comprises entre 4 % pour Ba et 88 % pour Mo. Pour les résines CH, les variations sont de 28 % en moyenne et elles sont comprises entre 11 % pour Tl et 42 % pour Cr.

Pour les résines de type Ferrihydrite, ce sont les résines « home-made » qui accumulent en moyenne 30 % plus de métal que les résines commerciales LSNP sauf pour Tl (50 % de plus pour les résines LSNP), Sn et Ba (17 et 18 % de plus pour

les résines LSNP). Les variations entre les résines commerciales LSNP sont en moyenne de 8 % contre 27 % pour les résines « home-made » FH. Pour les résines LSNP, les coefficients de variation vont de 1 % pour Tl, V et Ba à 21 % pour Zn. Concernant les résines FH, ces variations sont comprises entre 5 % pour As et 58 % pour Pb.



Figures 7a et 7b : Masse moyenne de métal extraite des résines commerciales (LSNM et LSNP) et home made (CH et FH) ; (blancs DGT soustraits). Classement réalisé par masse croissante à partir des résines commerciales (LSNP). Les barres d'erreur correspondent aux écart-types des réplicats.

Calcul des rendements d'extraction (Fe)

Les rendements d'extraction obtenus pour les quatre types de résines testés et pour les éléments pour lesquels plus de 25% de la quantité initiale de la solution

avait été piégée par la résine sont présentés dans les figures 8a et 8b. Ce calcul du rendement d'extraction a été déterminé à partir de la masse théorique de métal captée par la résine (différence entre la masse de métal dans la solution au temps final et initial) et la masse de métal extraite après élution de la résine.

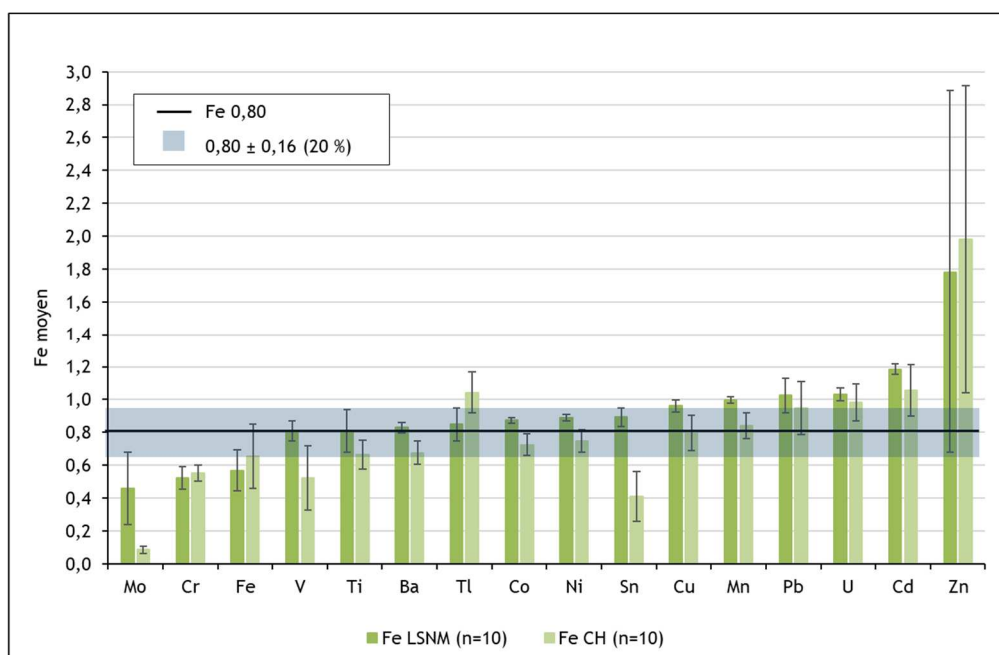


Figure 8a : Rendements d'extraction (Fe) calculés pour les résines Chelex® commerciales (LSNM) et « home-made » (CH). Le rendement d'extraction préconisé par DGT Research ($0,8 \pm 20\%$) a été reporté sur la figure. Les barres d'erreur correspondent aux écart-types des répliqués.

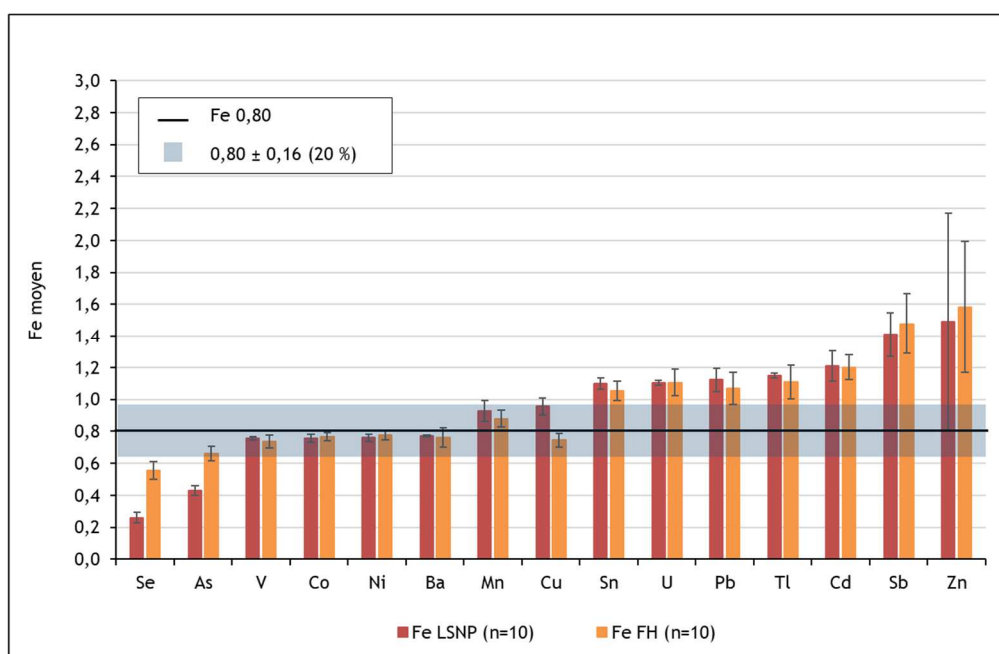


Figure 8b : Rendements d'extraction (Fe) calculés pour les résines Ferrihydrite commerciales (LSNP) et « home-made » (FH). Le rendement d'extraction préconisé par DGT Research ($0,8 \pm 20\%$) pour corriger les données a été reporté sur la figure. Les barres d'erreur correspondent aux écart-types des répliqués.

Le fabricant préconise dans un guide général pour l'utilisation des DGT dans l'eau disponible sur son site internet (<https://www.dgtresearch.com/guides-to-using-dgt/>) d'utiliser un rendement d'extraction de 0,80 pour corriger les concentrations obtenues après extraction quel que soit le type de résine utilisé avec une élution HNO₃ 1M. Une note plus précise concernant l'utilisation des DGT de type LSNM (Chelex®) à disposition sur le site internet du fournisseur et basée sur les travaux de Devillers 2017, indique d'utiliser un rendement d'extraction de 0,85 pour les éléments suivants : Al, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn et U et de 0,80 pour Cr(III). Une autre note concernant les DGT de type LSNP (Ferrihydrite) indique des Fe de 0,92 pour As, Sb, Se et V avec une élution HCl 1M. Ce type d'élution n'a pas été testé dans cette étude.

Afin de prendre en compte l'incertitude analytique des mesures réalisées, une bande correspondant à l'intervalle de $0,80 \pm 0,16$ ($0,80 \pm 20\%$) a été ajoutée sur les figures 8a et 8b. Les résultats compris dans cet intervalle sont considérés comparables avec les préconisations du fabricant des résines.

Pour les résines Chelex® testées, les résultats obtenus pour les DGT commerciales et les DGT « home-made » sont similaires au rendement d'extraction préconisé de 0,80 ou 0,85 et la majorité des éléments testés donnent des Fe compris dans l'intervalle défini ci-dessus. Les Fe obtenus pour Cd, Cu, Mn, Pb et U sont plus proches de 1,00 et ceux obtenus pour Mo, Cr et Fe sont inférieurs à 0,60 dans cette expérimentation. Les résultats calculés pour Zn sont les plus éloignés du rendement d'extraction préconisé par défaut puisqu'on obtient 1,78 pour les résines commerciales et 1,98 pour les résines « home-made » avec une variation entre les résines très importante (> à 45 %) qui peut être en partie expliquée par la présence de Zn en quantité importante et variable dans les blancs DGT (> à 50 %). Les résultats obtenus pour Zn ne sont donc pas exploitables.

Les Fe obtenus pour les résines commerciales LSNM sont presque toujours supérieurs à ceux obtenus pour les résines « home-made » CH. Les résultats sont toutefois comparables et les écarts relatifs entre les résultats sont inférieurs à 30 % pour tous les éléments sauf Mo, Sn et V.

Les rendements d'extraction mesurés pour les résines Ferrihydrite sont également similaires aux valeurs préconisées par le fabricant (0,80 pour une élution avec HNO₃ 1M) uniquement pour V. Pour Se et As, les rendements d'extraction calculés sont très inférieurs à 0,80 puisqu'ils sont respectivement de 0,26 et 0,43 et pour Sb, les valeurs retrouvées sont supérieures à 1,00. Des résultats trouvés dans la littérature donnent des Fe plus proches de 1,00 pour ces 3 éléments mais les méthodes d'extraction sont très différentes, faisant intervenir des mélanges d'acide ou des concentrations plus importantes : HNO₃ 1,4 M+ HF 0,1 M (Österlund et al. 2010), HNO₃ 3,2M (Price et al. 2013), ou uniquement HCl 1 M si on tient compte de la note sur les DGT LSNP publiée par DGT Research sur son site internet. Les Fe obtenus entre les résines commerciales LSNP et les résines « home-made » FH sont comparables avec des écarts relatifs inférieurs à 30 % pour tous les éléments à l'exception d'As et Se pour lesquels les écarts relatifs sont supérieurs à 50 %.

Parmi les éléments analysés dans cette étude, certains ne sont pas mentionnés par DGT Research dans les guides d'utilisations des DGT, alors que des rendements d'extraction ont été mesurés au laboratoire. C'est le cas de :

- Ba, Sn, Ti, Tl, V et U pour lesquels nous avons obtenu des Fe compris entre 0,80 et 1,0 dans les DGT de type Chelex®.
- Ba, Co, Cu, Mn et Ni pour lesquels nous avons obtenu des Fe compris entre 0,80 et 1,0 dans les DGT de type Ferrihydrite.
- Cd, Pb, Sn, Tl et U pour lesquels nous avons obtenu des Fe de l'ordre de 1,0 dans les DGT de type Ferrihydrite.

Ces résultats rendent ainsi possible l'utilisation des DGT LSM et LSNP pour les éléments qui ne sont pas mentionnés par défaut par le fabricant.

En revanche, il apparaît important de vérifier les rendements d'extraction pour As et Se avec les résines de type Ferrihydrite dans les conditions habituelles d'analyse du laboratoire (type d'acide et concentration) lors de la mise en place de la méthode. En effet, les Fe calculés ici sont très inférieurs aux préconisations du fabricant mais les résines n'ont pas été éluées avec le même acide que le fabricant.

3.2 DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION (D)

Contrôle de la stabilité des concentrations métalliques dans la solution de calibration

La solution utilisée pour réaliser la cinétique d'accumulation des métaux dans les DGT Chelex® et ferrihydrite a été préparée à une concentration nominale de 20 µg/L à partir d'une solution multi-élémentaire SCP 33MS (SCP Sciences). A $T_{initial}$, les concentrations mesurées sont toutes comprises dans un intervalle de $\pm 30\%$ par rapport à cette concentration à l'exception des concentrations mesurées pour Al et Fe qui sont beaucoup plus élevées (données non présentées). Pour Al, une contamination lors de l'acidification des échantillons est suspectée comme pour les solutions utilisées dans la détermination des rendements d'extraction, cet élément n'a donc pas été traité.

Pour Fe, sur les 6 béchers contrôlés, le bécher n° 3 utilisé pour les DGT Ferrihydrite a été mesuré à une concentration anormalement élevée (97 µg/L) alors que les 5 autres ont été mesurés à 25 µg/L en moyenne. La concentration initialement retrouvée dans ce bécher a été écartée de la suite des calculs.

Pour les autres éléments, le coefficient de variation calculé entre les 6 béchers n'a jamais dépassé 8 %.

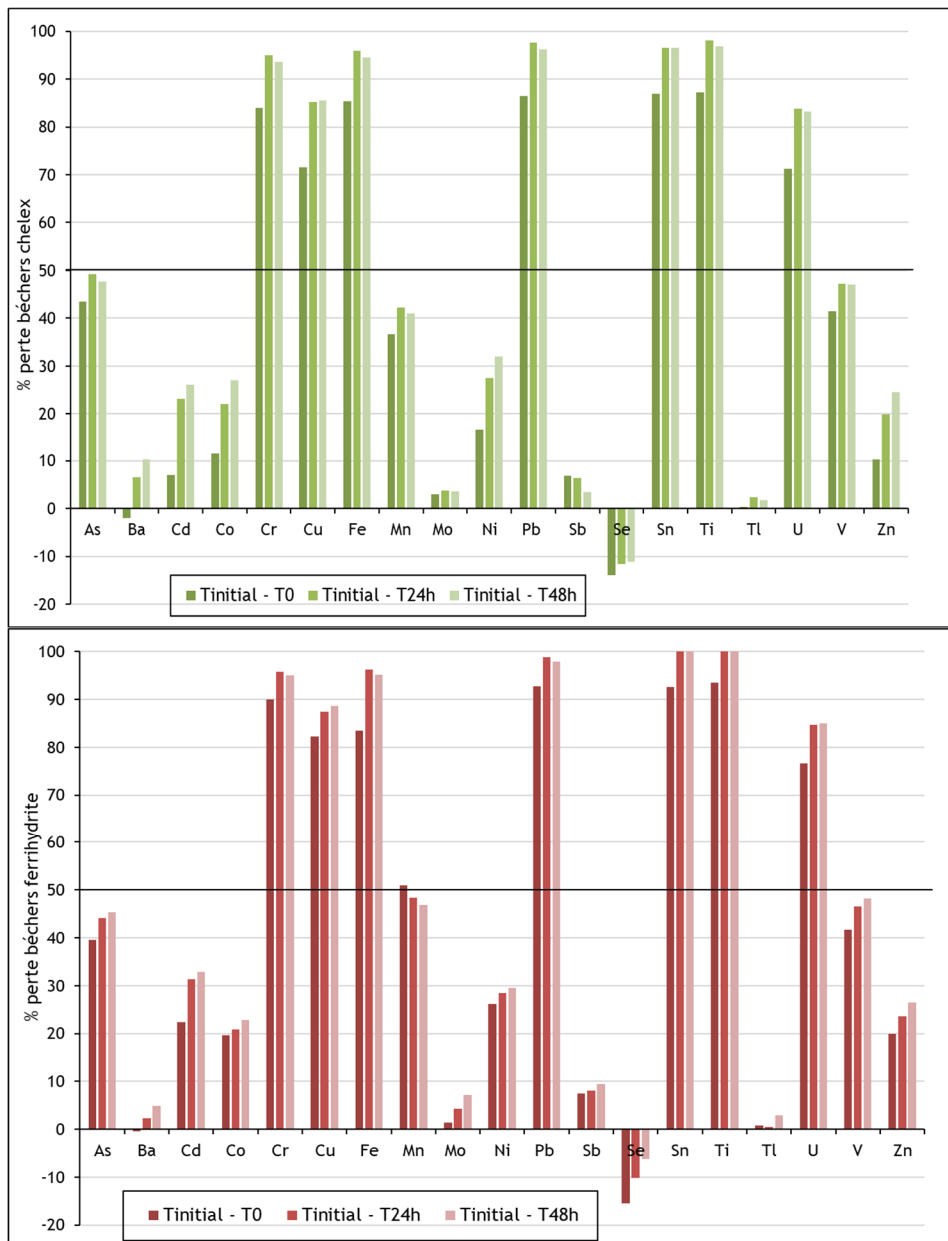
Au cours de la cinétique d'accumulation, les concentrations retrouvées dans 2 béchers (1 bécher CH et 1 bécher FH) sont restées stables alors qu'une évolution \pm importante a été relevée dans les 4 autres béchers. Ces 2 béchers ainsi que les DGT exposées ont été écartés du traitement des résultats. L'évolution des concentrations métalliques dans les béchers pour les 4 temps étudiés est représentée en pourcentage de perte moyen sur la figure 9a pour les béchers Chelex® et sur la figure 9b pour les béchers Ferrihydrite. Le suivi des solutions de calibration dans les différents béchers utilisés pour la cinétique d'accumulation des DGT a permis de mettre en évidence une instabilité pour plusieurs éléments.

Lorsque le pourcentage de perte entre $T_{initial}$ et les autres prélèvements était supérieur à 50 %, les résultats n'ont pas été traités.

Ainsi, aucun coefficient de diffusion n'a pu être calculé pour Cr, Cu, Fe, Pb, Sn, Ti et U.

Pour les autres éléments, la diminution au cours du temps a été moins marquée et les résultats obtenus dans le dissous ont pu être exploités.

Concernant Se, la concentration dans les béciers Chelex® et Ferrihydrite a augmenté au cours du temps (15% environ entre $T_{initial}$ et T_0), laissant supposer un relargage des béciers ou une contamination extérieure au cours du temps. Cependant, le calcul de coefficient de diffusion a pu être réalisé pour cet élément dans les DGT Ferrihydrite car cette augmentation reste faible et la masse accumulée tout au long de la cinétique a été linéaire.



Figures 9a et 9b : Pourcentage de perte des métaux dans les béciers Chelex® en vert et Ferrihydrite en rouge au cours de la cinétique d'accumulation des DGT (n=2). Classement par ordre alphabétique.

Cinétiques d'accumulation dans les DGT

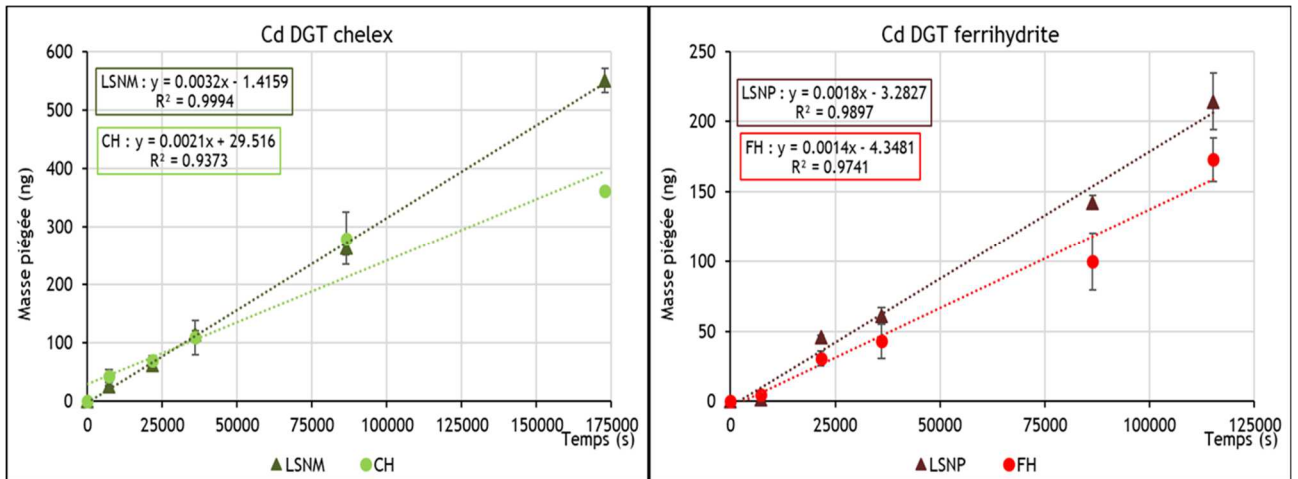
L'exposition des différents types de DGT au cours des 48h, leur retrait à des temps définis, leur élution puis leur analyse ont permis de tracer différentes droites d'accumulation des métaux au cours du temps. La régression linéaire a permis d'en déduire la pente issue de chaque droite, et a permis de calculer le coefficient de diffusion associé selon l'équation définie au chapitre 2.3.

L'ensemble des graphiques est disponible en annexe 2, seuls quelques exemples typiques des résultats obtenus sont présentés (figures 10 à 13).

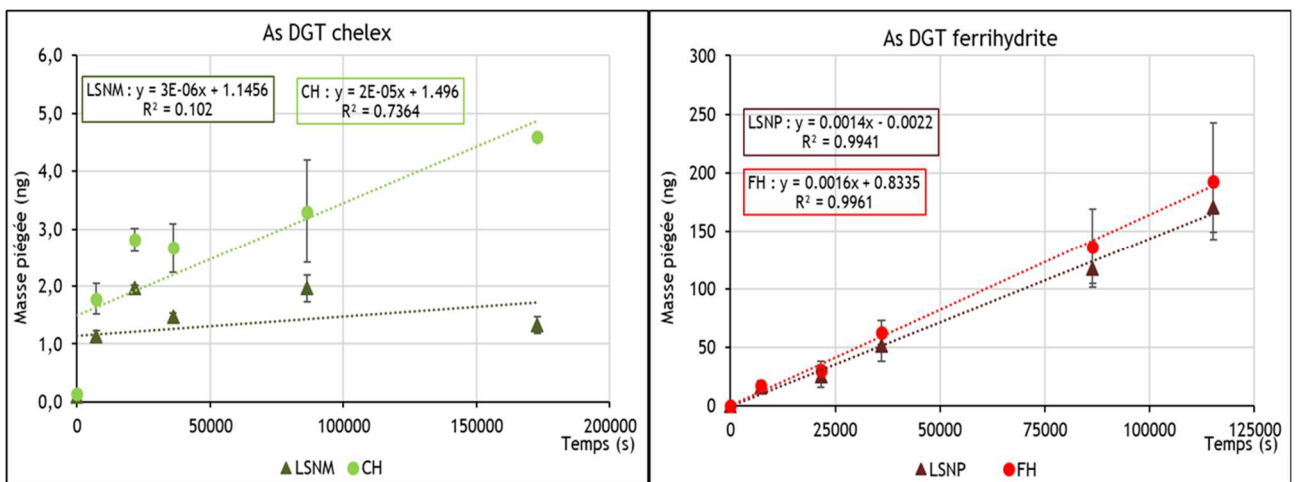
Le calcul des coefficients de diffusion a été réalisé en tenant compte de la linéarité des droites d'accumulation des métaux au cours du temps. De façon arbitraire nous avons considéré que l'accumulation d'un élément au cours du temps était linéaire si le R^2 de la droite d'accumulation était supérieur à 0,75. En dessous de cette valeur, l'accumulation a été jugée non linéaire et le calcul du coefficient de diffusion n'a pas été réalisé.

Les éléments pour lesquels les pentes ont été calculées pour tous les types de DGT testés sont Ba, Cd, Co, Mn, Ni, U et Zn. Pour les DGT Ferrihydrite, les pentes ont été également calculées pour As, Mo, Sb, Se, Tl et V. Ces essais n'ont pas permis de calculer un coefficient de diffusion pour As, Mo, Rb, Sb, Se, Tl, V pour les DGT LSNM et CH et Rb pour les DGT LSNP et FH.

Les valeurs de pente ont été calculées en utilisant les concentrations moyennes ainsi que les valeurs minimum et maximum retrouvées dans les solutions de dopage des béciers utilisés pour chaque type de DGT. Cela a permis ensuite de définir les coefficients de diffusion moyens et un écart type par type de DGT pour tous les éléments listés ci-dessus.



Figures 10 et 11 : Accumulation du Cd (ng) au cours du temps (s) dans les DGT Chelex® en vert et Ferrihydrite en rouge.



Figures 12 et 13 : Accumulation de l'As (ng) au cours du temps (s) dans les DGT Chelex® en vert et Ferrihydrite en rouge.

Coefficients de diffusion établis et comparaison avec la littérature

DGT Chelex® LSNM (commerciales)

Le tableau 3 synthétise les coefficients de diffusion qui ont été calculés pour les DGT Chelex® commerciales testées au laboratoire ainsi que les données issues du fournisseur et de la littérature.

Tableau 3 : Coefficients de diffusion D obtenus à 25 °C pour les DGT Chelex® commerciales LSNM testées au laboratoire ainsi que les données issues du fournisseur et de la littérature.

DGT Chelex® commerciales LSNM	Coefficient de diffusion (*10-6 cm ² .s ⁻¹ à 25 °C)		
	Site DGT Research, Lancaster	D'après Garmo et al. 2003	Déterminé dans le cadre de cette étude
As			
Ba		4,70	5,65 ± 0,27
Cd	6,09	5,36	8,01 ± 0,86
Co	5,94	5,99	5,55 ± 0,46
Cu	6,23	6,25	
Mn	5,85	5,82	4,88 ± 0,65
Mo		1,37	
Ni	5,77	6,29	5,12 ± 0,47
Sb			
Se			
Tl			
U		4,22	5,27 ± 1,57
V		4,16	
Zn	6,08	4,38	8,71 ± 0,72
	donnée non disponible		
	accumulation non linéaire ou coefficient de diffusion non calculé		

Les coefficients de diffusion des DGT Chelex® LSNM obtenus en laboratoire sont comparables avec ceux trouvés dans la littérature pour la plupart des éléments. En effet, les écarts entre les valeurs déterminées dans cette expérimentation et celles publiées dans la littérature sont faibles et varient entre 7 et 25 % pour Mn, Co, Ni, Ba et U. En revanche, ces écarts sont plus importants pour Cd et Zn. Pour Cd, le coefficient de diffusion obtenu dans notre expérimentation est de 32 à 49 % plus élevé que dans la littérature. Pour Zn, le coefficient de diffusion que nous avons déterminé est 43 % plus élevé que celui publié par DGT Research et 99 % plus élevé que celui publié par Garmo et al. (2003), sans doute lié à une contamination.

Cette étude n'a pas permis la détermination de nouveaux coefficients de diffusion mais a confirmé ceux obtenus par Garmo et al. pour Ba et U et qui ne sont pas disponibles sur le site DGT Research.

DGT Ferrihydrite LSNP (commerciales)

Les coefficients de diffusion obtenus en laboratoire pour les DGT Ferrihydrite commerciales LSNP et ceux fournis par le fabricant ou issus de la littérature sont présentés dans le tableau 4.

Les écarts entre les coefficients de diffusion trouvés dans la littérature et ceux obtenus dans cette expérimentation sont relativement faibles et compris entre 7 et 39 % avec une moyenne de 19 %. Les écarts les plus importants sont eux obtenus pour As qui est plus faible de 29 à 39 % dans cette expérimentation par rapport à la littérature.

Des coefficients de diffusion pour de nouveaux éléments (Mn, Co, Ni, Zn, Cd, Ba, Tl et U) ont également été déterminés sur ce type de résine à l'issue de cette étude.

Tableau 4: Coefficients de diffusion D obtenus à 25 °C pour les DGT Ferrihydrite commerciales LSNP testées au laboratoire ainsi que les données issues du fournisseur et de la littérature.

DGT Ferrihydrite commerciales LSNP	Coefficient de diffusion (*10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹ à 25 °C)			
	Site DGT Research, Lancaster	D'après Price et al. 2013	D'après Österlund et al. 2010	Déterminé dans le cadre de cette étude
As	5,25	6,05 ± 0,05	5,21 ± 0,16	3,69 ± 0,19
Ba				0,91 ± 0,01
Cd				5,35 ± 0,41
Co				1,93 ± 0,07
Cu				
Mn				0,72 ± 0,05
Mo			5,96 ± 0,19	4,80 ± 0,08
Ni				2,52 ± 0,09
Sb	5,46		5,55 ± 0,20	5,00 ± 0,06
Se	5,83	7,10 ± 0,05		5,40 ± 0,15
Tl				0,03 ± 0,00
U				5,92 ± 1,49
V	6,26	6,73 ± 0,08	6,72 ± 0,27	5,56 ± 0,28
Zn				6,09 ± 0,19

donnée non disponible

accumulation non linéaire ou coefficient de diffusion non calculé

Comparaison des coefficients de diffusion obtenus pour les DGT commerciales et « home-made »

Le tableau 5 compare les coefficients de diffusion calculés pour les DGT Chelex® et Ferrihydrite commerciales et « home-made ».

Pour les DGT Chelex®, tous les coefficients de diffusion calculés pour les DGT CH « home-made » sont du même ordre de grandeur mais plus faibles de 35 % en moyenne que ceux calculés pour les DGT LSNM commerciales.

Pour les DGT Ferrihydrite, à l'exception de Tl, les coefficients de diffusion diffèrent en moyenne de 22 % avec un minimum de 2 % pour V et un maximum de 42 % pour Ba entre les DGT commerciales et les DGT « home-made ». Concernant Tl, le coefficient de diffusion obtenu pour les DGT Ferrihydrite FH « home-made » est 6 fois plus important que celui obtenu pour les DGT LSNP commerciales. La valeur déterminée pour cet élément est toutefois très faible pour les 2 types de DGT.

Tableau 5 : Comparaison des coefficients de diffusion D obtenus à 25 °C pour les DGT Chelex® et Ferrihydrite commerciales et « home-made » dans le cadre de cette étude.

Coefficient de diffusion (*10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹ à 25 °C) déterminé dans le cadre de cette étude	DGT de type Chelex®		DGT de type Ferrihydrite	
	LSNM commerciale	CH "home-made"	LSNP commerciale	FH "home-made"
As			3,69 ± 0,19	4,20 ± 0,22
Ba	5,65 ± 0,27	3,45 ± 0,17	0,91 ± 0,01	0,53 ± 0,01
Cd	8,01 ± 0,86	5,36 ± 0,58	5,35 ± 0,41	4,16 ± 0,32
Co	5,55 ± 0,46	3,48 ± 0,29	1,93 ± 0,07	1,19 ± 0,04
Cu				
Mn	4,88 ± 0,65	3,11 ± 0,41	0,72 ± 0,05	0,69 ± 0,05
Mo			4,80 ± 0,08	5,60 ± 0,09
Ni	5,12 ± 0,47	3,31 ± 0,31	2,52 ± 0,09	1,54 ± 0,05
Sb			5,00 ± 0,06	6,03 ± 0,08
Se			5,40 ± 0,15	7,11 ± 0,19
Tl			0,03 ± 0,00	0,18 ± 0,00
U	5,27 ± 1,57	3,91 ± 1,16	5,92 ± 1,49	5,37 ± 1,35
V			5,56 ± 0,28	5,47 ± 0,28
Zn	8,71 ± 0,72	5,27 ± 0,43	6,09 ± 0,19	4,96 ± 0,16

accumulation non linéaire ou coefficient de diffusion non calculé

4. CONCLUSIONS ET RECOMMANDATIONS

L'ensemble des données acquises au cours de ces expérimentations est résumé dans le tableau 6 pour les DGT de type Chelex® commerciales et « home-made » et dans le tableau 7 pour les DGT de type Ferrihydrite commerciales et « home-made ».

Les expérimentations sur les DGT Chelex®, ont permis de calculer 16 rendements d'extraction et 6 coefficients de diffusion sur les 21 éléments analysés. Pour les DGT Ferrihydrite, ce sont 15 rendements d'extraction et 11 coefficients de diffusion qui ont été déterminés sur les 20 éléments analysés. **Cette étude a permis de déterminer des rendements d'extraction et des coefficients de diffusion pour Ba, Cd, Co, Mn, Ni, Tl, U et Zn dans les DGT Ferrihydrite, ces données paraissent nouvelles puisqu'elles n'ont pas été retrouvées dans la littérature. En revanche, aucune nouvelle donnée n'a été acquise pour les DGT Chelex®.**

Les résultats obtenus pour les DGT commerciales sont majoritairement comparables avec les données de la littérature pour les rendements d'extraction et les coefficients de diffusion sur les 2 types de DGT testées. En effet, les rendements d'extraction sont dans l'intervalle $0,80 \pm 0,16$ pour 9 éléments sur 16 pour les résines Chelex® et pour 6 éléments sur 15 pour les résines Ferrihydrite. Les coefficients de diffusion sont comparables à $\pm 30\%$ pour 5 éléments sur 7 pour les DGT Chelex® commerciales LSNM et pour 4 éléments sur 5 pour les DGT Ferrihydrite LSNP.

Quelques différences sont toutefois relevées. Pour les DGT Chelex®, le coefficient de diffusion calculé pour Cd est plus élevé de 39 à 49 % par rapport à ceux trouvés dans la littérature. Le rendement d'extraction ainsi que le coefficient de diffusion obtenus pour Zn sont beaucoup plus élevés que les données de la littérature. Pour cet élément, les blancs DGT sont tous quantifiés à des masses supérieures à 20 ng.

Les données obtenues dans cette étude et pour cet élément ne sont pas exploitables.

Pour les DGT Ferrihydrite, les rendements d'extraction calculés dans cette étude pour As et Se sont 2 à 3 fois plus faibles que ceux préconisés par DGT Research en raison d'un acide utilisé différent. Le coefficient de diffusion calculé pour As et lui aussi plus faible que les données de la littérature de 33 % en moyenne. Pour cet élément, le mode d'élution semble déterminant et la littérature préconise une élution plus forte que celle utilisée dans cette étude afin d'améliorer les rendements d'extraction. Cette information serait à vérifier avec de nouvelles expérimentations dédiées à l'optimisation de l'élution pour cet élément.

La comparaison entre les DGT commerciales et les DGT « home-made » confectionnées en laboratoire a donné des résultats satisfaisants. Pour les DGT Ferrihydrite, l'ensemble des résultats obtenus sont comparables et traduisent une bonne maîtrise de la confection des gels polyacrylamide et des résines Ferrihydrite. En revanche, les résultats obtenus pour les DGT « home-made » sont globalement plus faibles et plus variables. La confection des résines Chelex® est moins bien maîtrisée et cela se traduit par des données moins répétables et des performances d'accumulation moins bonnes.

Ces différences obtenues montrent qu'un contrôle des rendements d'extraction est important même en utilisant des DGT commerciales car les conditions expérimentales mises en place au laboratoire peuvent jouer sur les résultats obtenus.

De façon plus générale, les approches menées en laboratoire montrent que la détermination des coefficients de diffusion peut mener à des valeurs différentes. Ces différences sont conditionnées par un grand nombre de facteurs lors de ces étapes de calibration : la spéciation des solutions métallique utilisées, les conditions physico-chimiques ou la stabilité des solutions dans le temps. Ainsi, les coefficients de diffusion déterminés dans cette étude, dans la littérature ou fournis par DGT Research peuvent clairement différer. Cette constatation a pour but d'alerter que l'outil DGT et ses constantes associées ne doivent pas être considérés comme plus « simple » ou « validés de façon plus robuste » que ne le sont les autres outils d'échantillonnage passifs (e.g POCIS et valeurs de taux d'échantillonnage).

Une parfaite maîtrise de la technique de confection des gels diffusifs et des résines s'avère également indispensable avant de vouloir utiliser des outils fabriqués en laboratoire sur le terrain pour des analyses de suivi des milieux aquatiques. L'utilisation de DGT fabriquées en laboratoire doit être réservée à des activités de recherche et ne concerne pas la surveillance réglementaire pour laquelle les DGT commerciales doivent être utilisées.

Tableau 6 : Synthèse des résultats obtenus pour l'ensemble des Eléments Traces Métalliques analysés pour les DGT Chelex® commerciales et « home-made » avec une extraction HNO₃ 1M. Classement par ordre alphabétique.

Elément	Stabilité solution calibration (perte < 50%)	DGT de type Chelex® LSM commerciale				DGT de type Chelex® CH "home-made"			
		Sélectivité (% capté par la résine > 25%)	Propreté des blancs DGT (Blanc DGT < 5*LQ)	Rendement extraction (T=22°C, pH=6)	Coefficient de diffusion (T=25°C, pH=6) *10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹	Sélectivité (% capté par la résine > 25%)	Propreté des blancs DGT (Blanc DGT < 5*LQ)	Rendement extraction (T=22°C, pH=6)	Coefficient de diffusion (T=25°C, pH=6) *10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹
Al									
As	ok	non ok	ok	non ok	non ok	non ok	ok	non ok	non ok
B	ok	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok
Ba	ok	ok	non ok	0,83	5,65 ± 0,27	ok	non ok	0,68	3,45 ± 0,17
Cd	ok	ok	ok	1,18	8,01 ± 0,86	ok	ok	1,05	5,36 ± 0,58
Co	ok	ok	ok	0,87	5,55 ± 0,46	ok	ok	0,72	3,48 ± 0,29
Cr	non ok	ok	non ok	0,52	non ok	ok	non ok	0,55	non ok
Cu	non ok	ok	ok	0,96	non ok	ok	ok	0,80	non ok
Fe	non ok	ok	non ok	0,57	non ok	ok	non ok	0,65	non ok
Mn	ok	ok	ok	1,00	4,88 ± 0,65	ok	ok	0,84	3,11 ± 0,41
Mo	ok	non ok	ok	0,46	non ok	ok	ok	0,09	non ok
Ni	ok	ok	ok	0,89	5,12 ± 0,47	ok	ok	0,75	3,31 ± 0,31
Pb	non ok	ok	ok	1,03	non ok	ok	ok	0,95	non ok
Sb	ok	non ok	ok	non ok	non ok	non ok	ok	non ok	non ok
Se	ok	non ok	ok	non ok	non ok	non ok	ok	non ok	non ok
Sn	non ok	ok	ok	0,89	non ok	ok	ok	0,41	non ok
Ti	non ok	non ok	ok	0,81	non ok	non ok	ok	0,66	non ok
Tl	ok	ok	ok	0,85	non ok	ok	ok	1,04	non ok
U	non ok	ok	ok	1,03	non ok	ok	ok	0,98	non ok
V	ok	ok	ok	0,81	non ok	non ok	ok	0,52	non ok
Zn	ok	ok	non ok	1,78	8,71 ± 0,72	ok	non ok	1,98	5,27 ± 0,43

Elément ok pour tous les paramètres étudiés dans le cadre de cette étude

Paramètre déterminé

Donnée non disponible

RSD > 20% sur les répliqués

Tableau 7 : Synthèse des résultats obtenus pour l'ensemble des Eléments Traces Métalliques analysés pour les DGT Ferrihydrite commerciales et « home-made ». Classement par ordre alphabétique.

Elément	DGT de type Ferrihydrite LSNP commerciale					DGT de type Ferrihydrite LSNP "home-made"			
	Stabilité solution calibration (perte<50%)	Sélectivité (% capté par la résine>25%)	Propreté des blancs DGT (Blanc DGT<5*LQ)	Rendement extraction (T=22°C, pH=6)	Coefficient de diffusion (T=25°C, pH=6) *10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹	Sélectivité (% capté par la résine>25%)	Propreté des blancs DGT (Blanc DGT<5*LQ)	Rendement extraction (T=22°C, pH=6)	Coefficient de diffusion (T=25°C, pH=6) *10 ⁻⁶ cm ² .s ⁻¹
Al									
As	ok	ok	ok	0,43	3,69 ± 0,19	ok	ok	0,66	4,20 ± 0,22
B	ok	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok
Ba	ok	ok	ok	0,77	0,91 ± 0,01	ok	ok	0,76	0,53 ± 0,01
Cd	ok	ok	ok	1,21	5,35 ± 0,41	ok	ok	1,20	4,16 ± 0,32
Co	ok	ok	ok	0,76	1,93 ± 0,07	ok	ok	0,77	1,19 ± 0,04
Cr	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok	non ok
Cu	non ok	ok	ok	0,96	non ok	ok	ok	0,75	non ok
Mn	ok	ok	ok	0,93	0,72 ± 0,05	ok	ok	0,88	0,69 ± 0,05
Mo	ok	non ok	ok	non ok	4,80 ± 0,08	non ok	non ok	non ok	5,60 ± 0,09
Ni	ok	ok	ok	0,76	2,52 ± 0,09	ok	ok	0,78	1,54 ± 0,05
Pb	non ok	ok	ok	1,18	non ok	ok	ok	1,07	non ok
Sb	ok	ok	ok	1,41	5,00 ± 0,06	ok	ok	1,48	6,03 ± 0,08
Se	ok	ok	ok	0,26	5,40 ± 0,15	ok	ok	0,56	7,11 ± 0,19
Sn	non ok	ok	non ok	1,10	non ok	ok	ok	1,05	non ok
Ti	non ok	non ok	ok	non ok	non ok	non ok	ok	non ok	non ok
Tl	ok	ok	ok	1,15	non ok	ok	ok	1,11	non ok
U	non ok	ok	ok	1,11	non ok	ok	ok	1,10	non ok
V	ok	ok	ok	0,76	5,56 ± 0,28	ok	ok	0,74	5,47 ± 0,28
Zn	ok	ok	non ok	1,49	6,09 ± 0,19	ok	non ok	1,58	4,96 ± 0,16
Elément ok pour tous les paramètres étudiés dans le cadre de cette étude						Donnée non disponible			
Paramètre déterminé						RSD > 20% sur les répliqués			

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Site internet de Dgt Research : <https://www.dgtresearch.com/guides-to-using-dgt/>

- General Guide for using DGT passive samplers in Waters
- Metals (cationic) using DGT with a Chelex binding layer
- Metals (oxyanionic) and P using DGT with a ferrihydrite binding layer

Bretier M. (2019). "Evaluation de la variabilité spatio-temporelle du mercure et de l'arsenic dans les eaux de surface par échantillonnage passif." Chimie, Environnement. Université de Lyon.

Davison W. and Zhang H. (1994). "In-situ speciation measurements of trace components in natural-waters using thin-film gels." Nature 367(6463) : 546-548.

Devillers D. (2017). "Fiabilisation de la quantification des éléments traces cationiques et anioniques par la technique d'échantillonnage DGT en milieu aquatique naturel." Sciences de la Terre. Université de Limoges.

Garmo O. A., Royset O., Steinnes E. and Flaten T. P. (2003). "Performance study of diffusive gradients in thin films for 55 elements." Analytical Chemistry 75(14) : 3573-3580.

Luo J., Zhang H., Santner J., Davison. (2010). "Performance Characteristics of Diffusive Gradients in Thin Films Equipped with a Binding Gel Layer Containing Precipitated Ferrihydrite for Measuring Arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V)." Analytical Chemistry 82 : 8903-8909.

Österlund H., Chlot S., Faarinen M., Widerlund A., Rodushkin I., Ingri J., Baxter D.C. (2010). "Simultaneous measurements of As, Mo, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive gradients in thin films (DGT) device." Analytica Chimica Acta 682 : 59-65.

Price H.L., Teasdale P.R., Jolley D.F. (2013). "An evaluation of ferrihydrite and Metsorb™-DGT techniques for measuring oxyanion species (As, Se, V, P) : Effective capacity, competition and diffusion coefficients." Analytica Chimica Acta 803 : 56-65.

Shiva A.H., Teasdale P.R., Bennett W.W., Welsh D.T. (2015). "A systematic determination of diffusion coefficients of trace elements in open and restricted diffusive layers used by the diffusive gradients in a thin film technique." Analytica Chimica Acta 888 : 146-154.

Zhang, H. and 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(19) : 3391-3400.

Zhang, H. and Davison, W. (1999). "Diffusional characteristics of hydrogels used in DGT and DET techniques." Analytica Chimica Acta 398(2-3) : 329-340.

ANNEXES

ANNEXE 1 : CERTIFICAT D'ANALYSE SOLUTION SCP33MS

SCP SCIENCE

Solutions innovatrices pour chimistes analystes

Certificat d'Analyse

1.0 DESCRIPTION : Plasma CAL – Solution de calibration : SCP33MS

Numéro de catalogue: **140-130-32X**
Numéro de lot: **S170206019**
Matrice: **5.0% HNO3 Tr. HF**
Date d'expiration: **août 2018**

2.0 VALEURS CERTIFIÉES ET INCERTITUDE ASSOCIÉE:

Méthode d'analyse: Spectroscopie à plasma à couplage inductif-Émission atomique (ICP-AES)

Traçabilité: Matériaux de Référence Standardisés NIST applicables (voir liste ci-dessous):

3101a	Al	3109a	Ca	3117a	Eu	3126a	Fe	3134	Mo	3142a	Pr	3151	Ag	3159	Th	3167	Y
3102a	Sb	3110	Ce	3118a	Gd	3127a	La	3135a	Nd	3143	Re	3152a	Na	3160a	Tm	3168	Zn
3103a	As	3111a	Cs	3119a	Ga	3128	Pb	3136	Ni	3144	Rh	3153a	Sr	3161a	Sn	3169	Zr
3104a	Ba	3112a	Cr	3120a	Ge	3129a	Li	3137	Nb	3145a	Rb	3154	S	3162a	Ti		
3105a	Be	3113	Co	3121	Au	3130a	Lu	3138	Pd	3147a	Sm	3155	Ta	3163	W		
3106	Bi	3114	Cu	3122	Hf	3131a	Mg	3139a	F	3148a	Sc	3156	Te	3164	U		
3107	B	3115a	Dy	3123a	Ho	3132	Mn	3140	Pt	3149	Se	3157a	Tb	3165	V		
3108	Cd	3116a	Er	3124a	In	3133	Hg	3141a	K	3150	Si	3158	Tl	3166a	Yb		

Concentrations certifiées:

Ag	10.14 ± 0.10	µg/ml	Cr	10.02 ± 0.11	µg/ml	Pb	10.03 ± 0.11	µg/ml
Al	10.05 ± 0.10	µg/ml	Cu	10.11 ± 0.10	µg/ml	Rb*	10.00 ± 0.10	µg/ml
As	10.03 ± 0.10	µg/ml	Fe	10.08 ± 0.10	µg/ml	Sb	10.06 ± 0.10	µg/ml
B*	10.00 ± 0.10	µg/ml	K*	10.00 ± 0.10	µg/ml	Se	10.02 ± 0.11	µg/ml
Ba	10.08 ± 0.10	µg/ml	La	10.04 ± 0.10	µg/ml	Sn	9.98 ± 0.11	µg/ml
Be	10.07 ± 0.11	µg/ml	Li*	10.00 ± 0.10	µg/ml	Sr	10.09 ± 0.10	µg/ml
Bi	10.08 ± 0.11	µg/ml	Mg	9.98 ± 0.10	µg/ml	Ti	10.00 ± 0.11	µg/ml
Ca	10.10 ± 0.10	µg/ml	Mn	10.07 ± 0.11	µg/ml	Tl	10.02 ± 0.11	µg/ml
Cd	9.98 ± 0.10	µg/ml	Mo	10.03 ± 0.10	µg/ml	U	9.99 ± 0.10	µg/ml
Ce	10.09 ± 0.10	µg/ml	Na*	10.00 ± 0.10	µg/ml	V	10.02 ± 0.10	µg/ml
Co	10.02 ± 0.11	µg/ml	Ni	10.10 ± 0.11	µg/ml	Zn	10.05 ± 0.11	µg/ml

*Valeurs déterminées à partir des dilutions v/v des matières premières traçables à NIST.

Note: L'incertitude de la valeur certifiée a été calculée à partir de contributeurs d'incertitude (u) tels que l'incertitude héritée du SRM, les erreurs de pesée et de dilution ainsi que la variabilité de l'instrument. L'incertitude combinée ($u_c = \sqrt{u_i^2}$) a été multipliée par un facteur de couverture (k) de 2 afin de fournir un intervalle de confiance de 95%.

3.0 VALEURS DE RÉFÉRENCE:

Densité: **1.025 g/ml @ 21.7 °C**

4.0 APPROBATION ET DATE DE CERTIFICATION:

Approbation de Certification: **Yaling Sui, Chimiste**

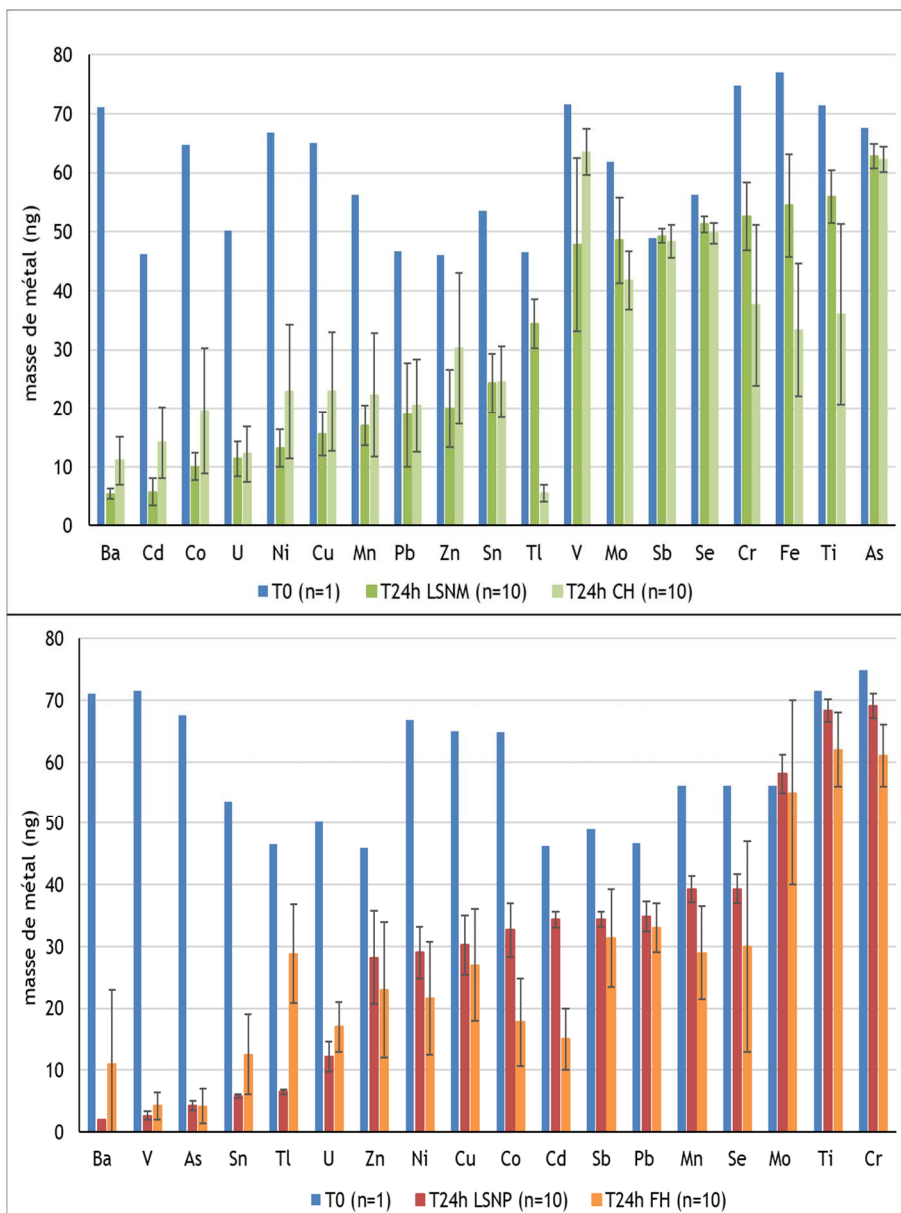
Date de certification: **8 févr. 2017**

Yaling Sui

ANNEXE 2 : CONTROLE DES SOLUTIONS DE DOPAGE APRES EXPOSITION DES RESINES

Les masses de métal dans les solutions de dopage analysées avant et après exposition des résines commerciales et « home-made » sont reportées dans les figures 14a et 14b ci-dessous pour les résines de type Chelex® et pour les résines de type ferrihydrite. Les masses de fer retrouvées après 24h dans les solutions qui ont servi à l'exposition des résines ferrihydrite sont plus élevées qu'avant exposition. Cette augmentation est due au relargage de fer par la résine ferrihydrite lors de son exposition. Ce phénomène est tout à fait normal et aucun rendement d'extraction n'a été calculé pour cet élément.

En fonction des éléments, les solutions de dopage ont été \pm appauvries selon le type de résine et son affinité avec les éléments présents. D'une manière générale, les concentrations restantes en éléments dans les solutions issues du déploiement de résines « home-made » (CH et FH) sont plus variables que celles faisant suite au déploiement des résines commerciales (LSNM et LSNP). Cette différence de variabilité peut s'expliquer par le fait que les résines « home-made » sont confectionnées artisanalement et n'ont pas toutes exactement la même épaisseur ou la même quantité de phase réceptrice contrairement aux résines commerciales qui sont fabriquées de manière industrielle, ce qui permet de minimiser fortement les différences entre les résines.



Figures 14a et 14b : Masses de métaux mesurées dans les solutions de calibration avant et après exposition des résines (ng). Classement par masse croissante accumulée dans les DGT LSNM pour la 1^{ère} figure et dans les DGT LSNP pour la 2^{nde} figure. Les barres d'erreur correspondent aux écart-types des répliquats.

ANNEXE 3 : GRAPHIQUES D'ACCUMULATION DES METAUX AU COURS DU TEMPS UTILISES POUR LA DETERMINATION DES COEFFICIENTS DE DIFFUSION

