

# Application de la DGT pour la quantification du mercure (Hg) et du méthylmercure (MeHg) dissous labiles dans les eaux de surface

## Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée de(s) la publication(s) suivante(s)

Dérivé de Clarisse et Hintelmann 2006.

Code SANDRE de la méthode

## Généralités

Nom de la famille de substances

Mercure (Hg)  
Méthylmercure (MeHg)

Codes SANDRE des substances

Mercure 1387  
Méthylmercure 6409

Type de dispositif

Echantillonneur de type Diffusive Gradient in Thin films (DGT)

Toutes les étapes et les performances analytiques indiquées dans cette fiche méthode s'appliquent à des DGT confectionnées en laboratoire. Il existe des DGT pour le mercure, vendues commercialement ([www.dgtresearch.com](http://www.dgtresearch.com)). Les DGT proposés dans cette fiche permettent d'atteindre de meilleures performances analytiques (limites de quantification) que les DGT commerciales, notamment par la diminution des blancs. A titre d'exemple, cette fiche méthode permet un gain d'un facteur 10 par rapport à des applications avec des DGT commerciales.

Matrice analysée

Milieu échantillonné : Eaux de surface  
Matrice finale à analyser :  
- mercure total (Hg) : résine 3-mercaptopropyl  
- méthylmercure (MeHg) : isooctane après extraction liquide-liquide d'une solution d'extraction thio-urée 1.3 mM / 0.1 M HCl

Principe et Théorie

Le système DGT permet le piégeage et la préconcentration des contaminants inorganiques dissous labiles dans l'eau. Il est composé d'un support plastique, sur lequel sont disposés successivement une résine réceptrice, un gel de diffusion et une membrane de protection (filtre de porosité 0,45  $\mu\text{m}$ ) (Figure 1). L'ensemble est maintenu par une bague scellante en plastique présentant une ouverture circulaire. La membrane est en contact avec le milieu échantillonné au travers de cette ouverture qui constitue la surface d'échange du système (aire,  $A=3,14 \text{ cm}^2$ ).

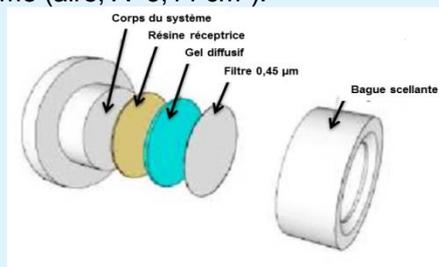


Figure 1 : Schéma de montage d'un dispositif DGT (repris de Bennett et al., 2011)

## Fraction échantillonnée

Les contaminants inorganiques dans les eaux de surface se présentent sous la forme ionique libre, sous forme de complexes inorganiques ou de complexes organiques (Figure 2). Les ions libres, les complexes métalliques facilement dissociables et les complexes suffisamment petits pour traverser le gel diffusif (~5 nm) migrent dans le gel diffusif, et se fixent de manière irréversible sur la résine réceptrice (Figure 2). La DGT échantillonne ainsi la fraction dite « labile » des contaminants inorganiques, correspondant à ces espèces dissoutes.

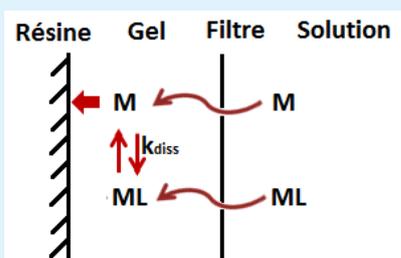


Figure 2 : Principe de fonctionnement de la DGT. M : métal libre, L : ligand,  $k_{diss}$  : constante cinétique de dissociation du complexe ML

Cette fraction échantillonnée et fixée sur la résine réceptrice à la fin de la période d'exposition dépend :

- de la concentration du contaminant dans le milieu et de sa spéciation,
- des caractéristiques du système DGT utilisé (ex. : nature du filtre, épaisseur du gel) influençant la diffusion des ions métalliques,
- des conditions d'exposition des DGT (ex. : température, courant, biofouling).

Après exposition, la concentration moyenne du contaminant labile dans le milieu aquatique ( $C_{lab}$ ) est estimée par l'équation 1 :

$$C_{lab} = \frac{M \Delta g}{tAD} \quad (\text{éq. 1})$$

où M est la masse d'ion métallique piégée sur la résine et déterminée après analyse,  $\Delta g$  est l'épaisseur du gel, t le temps d'exposition, A la surface d'échange avec le milieu échantillonné et D le coefficient de diffusion du métal dans le gel.

## Protocole analytique

### Préparation, exposition and conservation des dispositifs et des échantillons

#### Conditionnement et préparation des échantillonneurs

Pour l'analyse du mercure total dissous (Hg) ou pour l'analyse du méthylmercure dissous (MeHg), il est conseillé de confectionner soi-même le gel diffusif et la résine réceptrice en raison de blancs mercure très élevés (1 ng) dans les DGT commerciales (DGT Research, Lancaster, UK). Toutes les étapes indiquées dans cette fiche méthode s'appliquent aux DGT confectionnées en laboratoire.

Pour piéger les différentes espèces du mercure, à savoir le mercure inorganique (Hg II) et le méthyl mercure (MeHg), il convient d'utiliser une DGT comprenant un gel diffusif en agarose et une phase réceptrice réalisée à partir d'une résine 3-mercaptopropyl.

- Nature de la phase réceptrice

Préparation : en raison de l'ubiquité du mercure et pour limiter les contaminations, il convient de travailler avec du matériel systématiquement lavé à l'acide nitrique (3 jours, 10% v/v), rincé à l'eau ultrapure (6 fois), puis lavé à l'acide chlorhydrique (3 jours, 10% v/v), suivi d'un rinçage minutieux à

l'eau ultrapure (6 fois) et d'un conditionnement à l'abri de la poussière. Aussi, il est vivement conseillé de procéder à la confection des gels et des résines dans des conditions ultra-propres (e.g. salle blanche classe 100 sous hotte à flux laminaire).

#### Confection du gel diffusif en agarose :

Faire chauffer 600 mL d'eau déminéralisée à 70-80°C. Peser 0,3 g d'agarose et ajouter 19,7 mL d'eau ultrapure. Fermer le bouchon et faire chauffer au bain marie la solution d'agarose pendant environ 30 min sous agitation. La solution est chauffée jusqu'à ce que la solution devienne claire et transparente. La solution est ensuite introduite délicatement à l'horizontale entre deux plaques de Plexiglas® (préalablement chauffées) et séparées par des inserts en téflon de 0,75 mm. Le montage est laissé en position horizontale sous une hotte à flux laminaire pour être refroidi pendant 1h. Séparer les plaques pour récupérer le gel et le découper à l'aide d'un tube de diamètre 2,5 cm. Les disques de gel sont mis dans de l'eau déminéralisée pendant 24 h pour hydrater le gel formé. La dernière étape consiste à conserver les disques de gel à température ambiante dans NaNO<sub>3</sub> à 0,01M.

#### Confection de la résine 3-mercaptopropyl :

Préparer une «gel solution», servant de base à la fabrication de la résine.

Préparer 10 mL de gel à partir de :

- 1,5 mL de cross-linker 2%,
- 4,75 mL d'eau ultrapure,
- 3,75 mL d'acrylamide 40%.

1 g de résine 3-mercaptopropyl est pesé et mélangé avec les 10 ml de « gel solution » à l'aide d'un vortex. 60 µL d'ammonium persulfate (APS) sont ajoutés puis mélangés au vortex. 15 µL de tétraméthyléthylènediamine (TEMED) sont ajoutés au mélange et agités manuellement. La solution est délicatement introduite entre les plaques de Plexiglas® qui sont séparées par des inserts en téflon de 0,25 mm d'épaisseur. Les plaques sont placées dans un four à 45°C pendant 45-60 min et rincées à l'eau ultrapure pour les refroidir après l'étape de chauffage. Les plaques sont démontées et la résine est mise dans de l'eau ultrapure pendant 24 h pour l'hydrater. L'eau doit être renouvelée à plusieurs reprises pendant ces 24 h. Une fois la résine bien hydratée, à l'aide d'un tube de diamètre 2,5 cm, les disques de résine sont découpés et conservés au réfrigérateur (4°C) dans une solution de NaNO<sub>3</sub> à 0,01M.

#### Montage :

Le montage des DGT doit être réalisé au laboratoire en conditions ultra-propres. Il s'agit d'installer sur le corps du système la résine réceptrice, le gel diffusif en agarose et un filtre préalablement nettoyé (acide nitrique, 3 jours à 10% v/v, rincage 6 fois à l'eau ultrapure et acide chlorhydrique, 3 jours à 10% v/v), puis de fermer l'ensemble avec la bague scellante (Figure 3).

Les DGT sont conservées individuellement dans des sachets plastiques propres, avec quelques gouttes d'eau ultrapure à 4°C et sont conservées un mois avant utilisation.

- PRCs utilisé(s)
- Préparation et conservation avant exposition

## Exposition des échantillonneurs

Les DGT sont exposées en triplicat fixées sur un support exempt de métal immergé dans la colonne d'eau (Figure 4). Le support et le mode d'exposition sont choisis en fonction des caractéristiques du site (hauteur d'eau, largeur du cours d'eau, courant, trafic fluvial). En rivière, le support est maintenu à partir de la berge ou d'un ponton, ou il peut être posé sur le fond pour les plus petites rivières (Figure 4D).

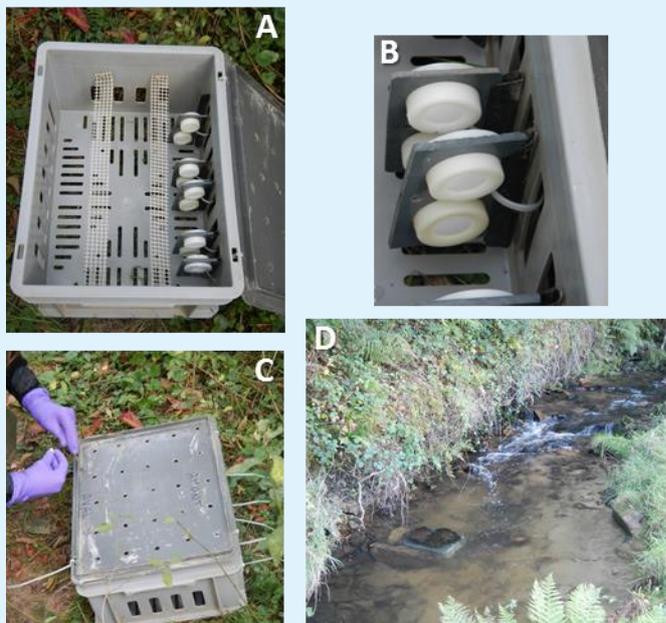


Figure 4 : Exemple de positionnement des dispositifs contenant les DGT dans une rivière

- Durée

En fonction de la concentration en mercure dans le milieu il est conseillé de laisser les DGT de 1 à 3 semaines minimum.

La température de l'eau doit être mesurée en continu par des sondes immergées dans les mêmes conditions que les DGT.

De façon à éviter la formation d'une couche limite d'eau au voisinage du gel, il est recommandé de mettre en place les dispositifs dans un milieu bien agité (vitesse du courant  $>0,02 \text{ m.s}^{-1}$ , Gimpel et al., 2001).

Plusieurs « blancs laboratoires » (DGT montées et démontées en même temps que les DGT exposées et conservées au frigo durant le même temps d'exposition) sont analysés pour chaque série de DGT exposées.

- Disposition (colonne d'eau ou sédiment, description du dispositif contenant les échantillonneurs)
- Conditions (vitesse du courant, T°, conductivité, etc.)
- Contrôle qualité (blancs d'exposition)
- Précautions particulières

## Récupération et élution / dialyse de la phase réceptrice

Les DGT sont récupérées avec des gants nitriles, les possibles dépôts de matières en suspension ou de biofilm sont rincés avec l'eau du site en prenant soin de ne pas altérer les membranes. Les DGT sont placées dans des sachets en plastiques propres et ramenées au laboratoire dans des glacières.

Sous 24 à 48 heures après récupération, les DGT sont démontées en conditions ultra-propres (salle blanche, sous hotte à flux laminaire). Chaque résine est récupérée et placée dans un tube à élution en polypropylène (PP) préalablement lavé.

Pour l'analyse en mercure total, les résines sont conservées dans ces tubes en polypropylène avant leur analyse directe par CV-AAS (e.g. Milestone, Direct Mercury Analyser, DMA-80)

Pour l'analyse du méthylmercure, une fois les résines récupérées, ces dernières sont dopées avec une quantité connue d'une solution enrichie mono-isotopiquement en  $^{201}\text{MeHg}$  pendant 24h sous agitation, puis extraites avec 4 mL d'une solution 1.3 mM de thio-urée/0.1 M HCl.

- Récupération
- Extraction
- Elution
- Dialyse
- Purification  
(cartouche, nature et volume du solvant d'élution, évaporation)
- Autres

## Analyse

**Technique analytique utilisée**  
(Référence de la publication, de la norme ou de la fiche méthodologique Aquaref utilisée)

Mercure total : CV-AAS (US EPA 7473)  
Méthylmercure : GC-ICP-MS (Fiche Aquaref MA-29)

**Correction par les rendements**

Pour l'analyse du mercure total, aucune correction de rendement ne doit être appliquée puisque 100% du mercure est récupéré lors du dosage par CV-AAS.  
Pour l'analyse du méthylmercure, aucune correction de rendement ne doit être appliquée puisque la dilution isotopique permet de corriger les rendements d'extraction.

**Effets de matrice**

Non

**Dilution(s)**

La dilution n'est pas nécessaire.

Un suivi de la contamination des blancs DGT est nécessaire afin de s'assurer de la qualité des résultats obtenus. Lorsque les blancs sont quantifiés, ils peuvent être soustraits aux concentrations obtenues dans les échantillons selon le niveau de la contamination et la variabilité de la contamination des blancs (contamination constante et reproductible, ou contamination ponctuelle). Les règles d'utilisation des blancs quantifiés sont à définir par l'opérateur.

- Autres

## Etalonnage et validation

### Etalonnage des échantillonneurs en laboratoire

Dans le cas où les gels diffusifs sont réalisés en laboratoire, il est indispensable de déterminer les coefficients de diffusion à travers le gel diffusif.

Le coefficient de diffusion, D détermine le taux d'échantillonnage. Il correspond à la vitesse de diffusion de l'élément étudié dans le gel diffusif en fonction de sa spéciation (forme chimique) et à une température donnée (température de référence =25°C).

Les coefficients ont été évalués par des tests en laboratoire sur les systèmes DGT (cinétiques).

Les coefficients de diffusion à 25°C pour le mercure inorganique appliqué pour Hg total (Hg inorganique représentant plus de 90% du mercure dissous) et pour le méthylmercure sont respectivement de  $3.99 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  et  $2.88 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

Ainsi, pour une exposition de 2 semaines à 25°C, la limite de quantification pour ces DGT « home-made » est de 0.16 ng/L pour le mercure dissous total et de 0.09 ng/L de méthylmercure.

- Schéma et fonctionnement du dispositif d'étalonnage
- Taux d'échantillonnage et constantes d'équilibre
- Coefficients de diffusion

### Evaluation des paramètres d'étalonnage in situ

La valeur du coefficient de diffusion, D, est sensible aux variations de température. Une équation de correction (éq. 3) permet de calculer le coefficient de diffusion correspondant aux conditions d'exposition des DGT en corrigeant la valeur théorique,  $D_{25^\circ\text{C}}$ , déterminée en laboratoire pour des conditions standards ( $T=25^\circ\text{C}$ ), (Cf. § Exposition des échantillonneurs) :

$$\log D = \log D_{25^\circ\text{C}} \left( \frac{273 + T}{298} \right) + \frac{1,37023(T - 25) + 8,36 \cdot 10^{-4}(T - 25)^2}{109 + T} \quad (\text{éq. 3})$$

### Niveau de validation selon Norman

Niveau 2

### Calculs d'incertitude

L'incertitude sur les concentrations obtenues a été évaluée uniquement par la mesure de la répétabilité sur les triplicats de DGT exposés in situ dans des rivières.

La moyenne des répétabilités relatives obtenues sur chacun des n points de mesure dans les rivières s'exprime par l'expression mathématique suivante, (éq. 4) :

$$s_{\text{répétabilité}} (\%) = \sqrt{\frac{\sum s_{p,r}^2 (\%)^2}{n}} \quad (\text{éq. 4})$$

expression dans laquelle la répétabilité relative « instantanée » en 1 point de mesure se calcule par l'écart type relatif, (éq. 5) :

$$s_{p,r} (\%) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{p=3} (x_i - \bar{x})^2}{p-1}}}{\bar{x}} \quad (\text{éq.5})$$

avec  $p = 3$  mesures effectuées par les 3 DGT et la moyenne de ces 3 mesures.

La répétabilité instantanée moyenne est de 19% pour  $n=5$  mesures de la concentration en mercure total labile (soit  $3 \times 5 = 15$  DGT). Non réalisé à ce jour pour méthylmercure. Pour des déploiements dans des milieux contrastés en termes de contamination (Clabile entre 0,5 et 5 ng/L).

### Intercalibration

Note technique Aquaref 2015 : Note technique sur la comparaison des outils DGT commerciaux et « homemade » pour la mesure des métaux et mercure dans les eaux de surface.

### Limites et développements ultérieurs

Des travaux récents ont documenté l'impact de la nature des filtres utilisés en regard avec le développement de biofilm pouvant entraîner des modifications de la diffusion des éléments As, Cd, Cu, Ni étudiés (Buzier et al., 2014), et l'impact du développement d'une couche limite de diffusion sur le piégeage de certains éléments (Buzier et al., 2014). Les résultats et les conclusions de ces études sont à prendre en considération dans le cas de déploiements longs avec développement important de biofilms sur les membranes (Mazzella et al., 2011) ainsi que dans le cas de déploiements en milieu faiblement agité (courant  $< 0,02$  m/s et épaisseur du gel  $< 0,70$  mm, Gimpel et al., 2001).

## Contacts

### Auteurs

Aurélien Magnier, Aurélie Larrose, Ghislaine Grisot, Aymeric Dabrin, Marina Coquery

### Institut

Irstea Lyon-Villeurbanne

### Contact

aymeric.dabrin@irstea.fr

## Références

- Bennett, W. W.; Teasdale, P. R.; Panther, J. G.; Welsh, D. T.; Jolley, D. F., New diffusive gradients in a thin film technique for measuring inorganic arsenic and selenium(IV) using a titanium dioxide based adsorbent. *Analytical Chemistry* **2010**, *82* (17), 7401-7407.
- Buzier, R.; Charriau, A.; Corona, D.; Lenain, J. F.; Fondanèche, P.; Joussein, E.; Poulhier, G.; Lissalde, S.; Mazzella, N.; Guibaud, G., DGT-labile As, Cd, Cu and Ni monitoring in freshwater: Toward a framework for interpretation of in situ deployment. *Environmental Pollution* **2014**, *192*, 52-58.
- Castelle, S., Cossa, D. Mono-Méthylmercure. Méthode d'analyse dans les sédiments. **2015**, Fiche méthode Aquaref MA-29.
- Clarisse, O., Hintelmann, H., Measurements of dissolved methylmercury in natural waters using diffusive gradients in thin film (DGT). *Journal of Environmental Monitoring*. **2006**, *8*, (12) 1242-1247.
- Gimpel, J.; Zhang, H.; Hutchinson, W.; Davison, W., Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique. *Analytica Chimica Acta* **2001**, *448* (1-2), 93-103.
- Magnier, A., Dabrin, A., Coquery, M. Note technique sur la comparaison des outils DGT commerciaux et « homemade » pour la mesure des métaux et mercure dans les eaux de surface. **2015**, Aquaref-Irstea, 20p.
- Mazzella N., Coquery, M., Miège, C., Berho, C., Ghestem, J.-P., Togola, A., Gonzalez, J.-L., Tixier, C., Lardy-Fontan, S. **2011**, Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Irstea, 80 p.
- US EPA 7473, Mercury in solids and solutions by thermal decomposition, amalgamation, and atomic absorption spectrophotometry.