

# PROPOSITION DE DOCUMENT NORMATIF POUR L'ECHANTILLONNAGE PASSIF DES METAUX DANS L'EAU

## Outils émergents

JP Ghestem, A Yari (BRGM) S Lardy Fontan, N Guigues (LNE)  
A Dabrin (IRSTEA) JL Gonzalez (IFREMER)  
Novembre 2015

Programme scientifique et technique  
Année 2014

Document final

En partenariat avec



Avec le soutien de



et de





## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du thème G du programme d'activité AQUAREF pour l'année 2014.

Auteur (s) :

**BRGM**

JP GHESTEM, [jp.ghestim@brgm.fr](mailto:jp.ghestim@brgm.fr)

A YARI, [a.yari@brgm.fr](mailto:a.yari@brgm.fr)

**LNE**

S LARDY FONTAN, [sophie.lardy-fontan@lne.fr](mailto:sophie.lardy-fontan@lne.fr)

N GUIGUES, [Nathalie.guigues@lne.fr](mailto:Nathalie.guigues@lne.fr)

**IRSTEA**

A.DABRIN, [a.dabrin@irstea.fr](mailto:a.dabrin@irstea.fr)

**IFREMER**

[Jl.gonzalez@ifremer.fr](mailto:Jl.gonzalez@ifremer.fr)

---

Vérification du document :

## Les correspondants

---

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

BRGM : Jean Philippe GHESTEM, jp.ghestim@brgm.fr

Référence du document : JP GHESTEM, A YARI, S LARDY FONTAN, N GUIGUES, A DABRIN, JL GONZALEZ - Proposition de document normatif pour l'échantillonnage passif des métaux dans l'eau - Rapport AQUAREF 2014 - 25p.

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

---

Avant-propos .....	13
Introduction.....	13
1     Domaine d'application .....	14
2     Références normatives.....	15
3     Termes, définitions et symboles .....	15
3.1 Echantillonnage passif .....	15
3.2 Gradient diffusif en couche mince.....	15
3.3 Etalonnage .....	16
3.4 Blanc de laboratoire.....	16
3.5 Blanc de terrain .....	16
3.6 Concentration intégrée dans le temps .....	16
4     Principe de la méthode .....	16
5     Réactifs .....	17
5.1 Acide nitrique, $\rho(\text{HNO}_3) = 1.4 \text{ g/ml}$ .....	17
5.2 Solution d'acide nitrique, $C(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ .....	17
5.3 Solution de nitrate de sodium, $C = 1 \text{ mol/l}$ .....	17
5.4 Eau.....	17
6     Appareillage .....	17
6.1 Outil d'échantillonnage passif ou « échantillonneur passif » .....	17
6.2 Flacons d'éluion.....	18
6.3 Instrumentation analytique .....	18
7     Conditionnement et conservation des échantillonneurs .....	18
8     Echantillonnage et récupération des échantillonneurs .....	18
8.1 Déploiement .....	18
8.2 Récupération .....	19
8.3 Contrôle qualité échantillonnage .....	19
9     Analyse.....	20
9.1 Réception et conservation au laboratoire .....	20
9.2 Elution de la résine .....	20
9.3 Préparation de la solution à analyser .....	20
9.4 Méthodes instrumentale d'analyse .....	20
9.5 Contrôle qualité et évaluation des performances au laboratoire .....	21
10    Expression des résultats .....	23
10.1 Masse de métal accumulée sur la résine.....	23
10.2 Concentration en métal intégrée dans le temps .....	23
11    Rapport d'essai.....	24

**Proposition de document normatif pour l'échantillonnage passif des métaux dans l'eau  
JP GHESTEM, A YARI (BRGM) S LARDY FONTAN, N GUIGUES (LNE) A DABRIN (IRSTEA) JL GONZALEZ  
(IFREMER)**

**RESUMÉ**

La surveillance réglementaire actuelle des masses d'eau notamment dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau est basée le plus souvent sur des échantillonnages ponctuels suivis d'analyses en laboratoires. Les méthodes d'échantillonnage passif présentent certains avantages par rapport aux échantillonnages ponctuels (préconcentration, meilleure représentativité sur une période donnée). Elles sont donc de plus en plus étudiées et la question de leur mise en application dans un contexte réglementaire se pose. Pour une telle application, des difficultés techniques sont encore à résoudre mais il est également nécessaire d'anticiper les besoins en termes de documents techniques d'application et notamment de document normatif.

Ce document est une proposition de document technique pour l'analyse des métaux par échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince. Il prend le modèle d'une norme AFNOR et essaye d'en respecter les principales règles.

Ce document pourrait par la suite être discuté au sein de la commission AFNOR T91E-Echantillonnage et de la commission T91F-Elements métalliques. Il pourra également être discuté au sein des commissions ISO correspondantes.

**Mots clés (thématique et géographique) : échantillonnage passifs, eau, métaux norme**

**TITLE : PROPOSITION FOR A NORMATIVE DOCUMENT ON PASSIVE SAMPLING FOR METALS IN WATER**  
**AUTHOR(S) : JP GHESTEM, A YARI (BRGM) S LARDY FONTAN, N GUIGUES (LNE) A DABRIN (IRSTEA) JL GONZALEZ (IFREMER)**

#### ABSTRACT

The current monitoring of water bodies for the Water Framework Directive is based mostly on spot sampling followed by laboratory analysis. The passive sampling methods have certain advantages over spot sampling (pre-concentration, representativity over time). This sampling method is therefore increasingly studied and the issue of their implementation in a regulatory context arises. For such an application, technical difficulties are still to be resolved but it is also necessary to anticipate the needs in terms of application and technical documents including normative document.

This document is a draft technical document for analysis of metals by passive sampling diffusive gradient in thin layer. It takes the model of an AFNOR standard and tries to respect its basic rules. This document could then be discussed in the Committee AFNOR T91E-(Sampling) and T91F-(metal Elements) commission. It may also be discussed within the relevant ISO committees.

**Key words (thematic and geographical area) :passive sampling, metals, water, standard.**

## Contexte

La surveillance réglementaire actuelle des masses d'eau notamment dans le contexte de la Directive Cadre sur l'Eau est basée le plus souvent sur des échantillonnages ponctuels suivis d'analyses en laboratoires. Les méthodes d'échantillonnage passif présentent certains avantages par rapport aux échantillonnages ponctuels (préconcentration, meilleure représentativité sur une période donnée). Elles sont donc de plus en plus étudiées et la question de leur mise en application dans un contexte réglementaire se pose. Pour une telle application, des difficultés techniques sont encore à résoudre mais il est également nécessaire d'anticiper les besoins en termes de documents techniques d'application et notamment de document normatif.

Il existe d'ores et déjà au niveau international une norme concernant l'échantillonnage passif. Il s'agit de la norme NF EN ISO 5667-23 - Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 23 : lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface. Ce document traite de l'échantillonnage passif de façon générale (tous les échantillonneurs passifs sont concernés) et il traite principalement les aspects liés à l'échantillonnage et aux opérations sur site. Il n'existe pas à l'heure actuelle de document normatif spécifique des différents outils d'échantillonnage passif, ni de document normatif traitant en détail les aspects liés à l'analyse de ces outils au laboratoire.

Dans le cadre du programme de travail AQUAREF 2014, le BRGM, en collaboration avec le LNE, IRSTEA et IFREMER, a proposé de préparer un document « pré normatif » pour l'échantillonnage passif des métaux dans l'eau

De façon plus précise, ce document est une proposition de document technique pour l'analyse des métaux par échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince. Il prend le modèle d'une norme AFNOR et essaye d'en respecter les principales règles. Compte tenu du caractère très spécifique de l'outil (brevet, très peu de fournisseur) il n'est pas acquis que l'outil puisse être « normalisé ». Il se pourrait donc in fine que ce document constitue une trame d'un document technique auquel, si le cadre normatif disparaissait, d'autres éléments informatifs, visuels pourraient être ajoutés notamment en utilisant les fiches méthodes AQUAREF concernant l'échantillonnage passif des métaux et les autres documents techniques disponibles sur le site AQUAREF.

Le document proposé prend modèle en partie sur des normes d'analyse d'air car il est apparu que dans leur schéma technique et organisationnel, les mesures dans l'air étaient très proches du processus d'échantillonnage passif. Ces normes air incluent la préparation des supports, l'échantillonnage, l'analyse, les calculs en quantité et les calculs en concentration (cf norme CP CEN 16645, ISO1600-6, 16339,...). Cela n'implique pas que les calculs ou que l'échantillonnage soit fait par les laboratoires. Dans le domaine de l'air, ce sont les bureaux d'étude qui réalisent l'échantillonnage et le plus souvent les calculs en concentration. Dans ce cas les laboratoires ne rendent que des quantités par outil. Cependant les normes incluent la totalité du protocole. Les laboratoires ou bureaux d'études peuvent donc faire référence à une partie de la norme.

Le terme DGT est volontairement absent du document dans l'objectif d'éviter les problèmes liés au brevet sur cet outil. Mais la simple référence au nom DGT n'est sans doute pas suffisante pour éviter ces problèmes. Des questions ont été posées à l'AFNOR sur ce point. Les réponses ne sont pas encore connues.

La suite du document constitue le projet de document normatif. Ce document pourrait par la suite être discuté au sein de la commission AFNOR T91E-Echantillonnage et de la commission T91F-Elements métalliques. Il pourra également être discuté au sein des commissions ISO correspondantes.





Normalisation française

FD T

Indice de classement : FD T

**ICS :**

**T1 : Qualité de l'eau**

**T2 : Dosage des métaux**

**T3 : Méthode pour la mesure de concentration en métaux après échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince – résine de type chélatante**

E : Water quality – Method for the measurement of metal concentration with passive sampling by diffusive gradient in thin films-chelating resin

D : Wasserbeschaffenheit.

**Fascicule de documentation** publiée par AFNOR en

Les observations relatives à la présente norme expérimentale doivent être adressées à l'AFNOR.

---

Correspondance

À la date de publication du présent document, il n'existe pas de travaux européens ou internationaux traitant du même sujet.

---

Analyse

Le présent document spécifie un mode opératoire pour la mesure de certains cations métalliques (par exemple cadmium, cobalt, cuivre, fer, manganèse, nickel, plomb et zinc) dans les eaux, après préconcentration de ces cations sur un dispositif d'échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince. Compte tenu de éléments visés, la résine considérée est de type chélatant, permettant principalement un piégeage des cations métalliques di ou trivalents en solution.

Descripteurs

**Thésaurus International Technique** : eau, qualité, essais des eaux, échantillonnage passif, métal, concentration, mode opératoire

---

Modifications

Corrections

**Eaux -**

**AFNOR T**

**Membres de la commission de normalisation**

Président :

Secrétariat :

Les experts désignés ci-dessous ont plus particulièrement contribué à l'élaboration du présent document.

## Sommaire

Avant-propos.....	13
Introduction .....	13
1 <b>Domaine d'application</b> .....	14
2 <b>Références normatives</b> .....	15
3 <b>Termes, définitions et symboles</b> .....	15
3.1 <b>Echantillonnage passif</b> .....	15
3.2 <b>Gradient diffusif en couche mince</b> .....	15
3.3 <b>Etalonnage</b> .....	16
3.4 <b>Blanc de laboratoire</b> .....	16
3.5 <b>Blanc de terrain</b> .....	16
3.6 <b>Concentration intégrée dans le temps</b> .....	16
4 <b>Principe de la méthode</b> .....	16
5 <b>Réactifs</b> .....	17
5.1 <b>Acide nitrique, <math>\rho(\text{HNO}_3) = 1.4 \text{ g/ml}</math></b> .....	17
5.2 <b>Solution d'acide nitrique, <math>C(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}</math></b> .....	17
5.3 <b>Solution de nitrate de sodium, <math>C = 1 \text{ mol/l}</math></b> .....	17
5.4 <b>Eau</b> .....	17
Conforme à la qualité 1 de l'ISO 3696:1987, pour toutes les préparations et dilutions d'échantillon.....	17
6 <b>Appareillage</b> .....	17
6.1 <b>Outil d'échantillonnage passif ou « échantillonneur passif »</b> .....	17
6.2 <b>Flacons d'éluion</b> .....	18
6.3 <b>Instrumentation analytique</b> .....	18
7 <b>Conditionnement et conservation des échantillonneurs</b> .....	18
8 <b>Echantillonnage et récupération des échantillonneurs</b> .....	18
8.1 <b>Déploiement</b> .....	18
8.2 <b>Récupération</b> .....	19
8.3 <b>Contrôle qualité échantillonnage</b> .....	19
9 <b>Analyse</b> .....	20
9.1 <b>Réception et conservation au laboratoire</b> .....	20
9.2 <b>Elution de la résine</b> .....	20
9.3 <b>Préparation de la solution à analyser</b> .....	20
9.4 <b>Méthodes instrumentale d'analyse</b> .....	20
9.5 <b>Contrôle qualité et évaluation des performances au laboratoire</b> .....	21
10 <b>Expression des résultats</b> .....	23
10.1 <b>Masse de métal accumulée sur la résine</b> .....	23
10.2 <b>Concentration en métal intégrée dans le temps</b> .....	23
11 <b>Rapport d'essai</b> .....	24

## Avant-propos

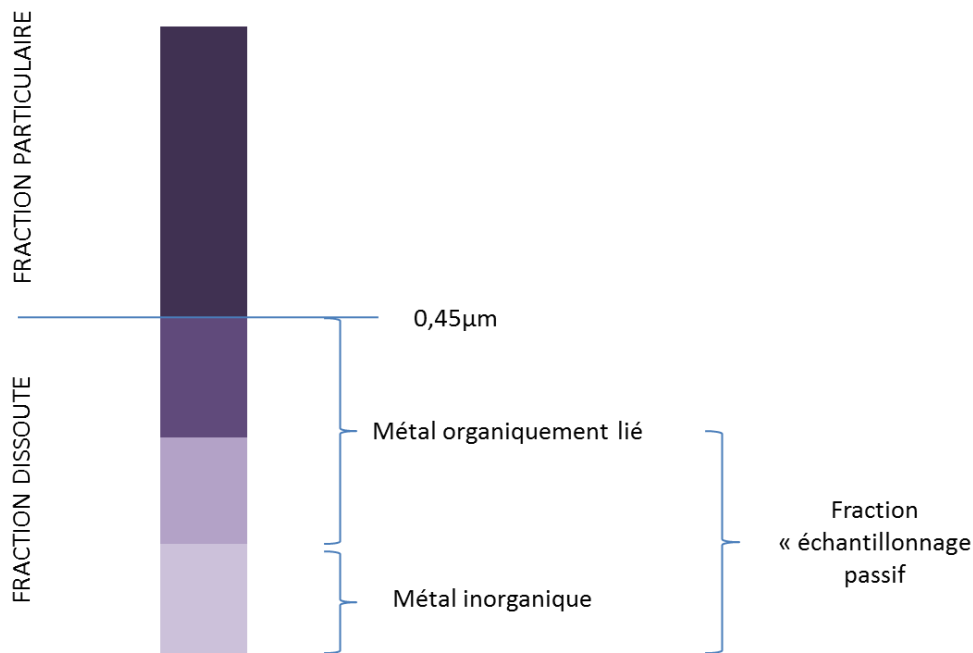
### Introduction

Les dispositifs d'échantillonnage passif peuvent servir à la surveillance des concentrations dans les milieux aquatiques d'un vaste éventail d'analytes, dont les métaux. Les niveaux de métaux dans les eaux de surface ou les eaux souterraines sont traditionnellement contrôlés par échantillonnages ponctuels. Ces échantillonnages donnent une image instantanée de la concentration en polluants à un moment particulier. Les concentrations des polluants dans les masses d'eau peuvent fluctuer dans le temps et il est souhaitable de surveiller les polluants sur une période prolongée afin d'obtenir une mesure plus représentative et intégrative de la qualité chimique de la masse d'eau considérée.

L'échantillonnage passif pour les métaux s'appuie principalement sur l'utilisation d'un dispositif qui repose sur un gradient de diffusion à travers une membrane ou d'un gel pour piéger les polluants sur une phase réceptrice spécifique. Dans le présent document compte tenu de métaux visés, le type de résine considéré est de type chélatant, permettant un piégeage principalement des cations métalliques di ou trivalents en solution. D'autres résines de piégeage sont possibles pour l'application à d'autres types de métaux. Ils pourront faire l'objet d'autres fascicules de documentation.

Le déploiement de ce type d'outil peut être effectué sur une période allant de plusieurs jours à plusieurs semaines. Suite à cette période d'exposition, l'outil est récupéré, démonté pour récupérer la phase réceptrice qui est alors extraite (phase d'élution) pour une analyse des métaux en laboratoire. Le dispositif d'échantillonnage passif accumule les analytes de façon intégrative et donne une mesure de la concentration moyenne du contaminant ciblé, pondérée par la période d'exposition.

Dans le cadre de l'échantillonnage passif des métaux par gradient de diffusion en couche mince, la diffusion vers la phase réceptrice ne se fait de façon quantitative que pour une fraction des métaux dissous présents en solution. Cette fraction peut être très variable en fonction des caractéristiques du support de diffusion, du milieu, de l'état de spéciation (complexation, oxydoréduction,...) de l'élément considéré (les métaux dissous en solution peuvent se trouver par exemple sous forme ionique libre ; de complexes inorganiques ou organiques). La concentration en métal qui sera finalement estimée est définie opérationnellement comme la concentration en métal « labile » ou « mobile » : cette fraction est considérée comme la fraction qui regroupe les métaux sous formes d'ions libres (e.g.  $\text{Cd}^{2+}$ ) et les complexes inorganiques et organiques qui ont une taille inférieure au seuil de coupure du gel diffusif (environ 5 nm) et qui sont cinétiquement dissociables dans le gel pour la période de déploiement considérée.. Les termes de fraction « labile » ou « mobile » ne sont pas repris ici car ils sont difficiles à définir de façon précise. Cependant les résultats issus de l'application de cette norme sont intrinsèquement liés à la méthode utilisée (ils sont appelés « méthode-dépendant ou « définis opérationnellement »). Il est donc indispensable que, la référence à cette méthode d'échantillonnage passif, les conditions d'application de la méthode notamment en termes de caractéristiques des outils utilisés, accompagnent de façon systématique les résultats et soient prises en compte dans leur interprétation. Le schéma ci-dessous présente de façon simplifiée la répartition d'un métal dans un échantillon d'eau ainsi qu'une identification de la fraction fixée sur un échantillonneur passif.



**Répartition simplifiée d'un métal dans un échantillon d'eau et identification de la fraction fixée sur un échantillonneur passif**

Outre une meilleure représentativité temporelle, les techniques d'échantillonnage passif permettent, par rapport aux prélèvements ponctuels d'abaisser les seuils de quantification. Dans le cas des métaux en milieu marin, ces techniques sont particulièrement utiles car elles permettent de réaliser in situ la phase d'extraction-concentration qui est nécessaire pour doser des métaux à l'état de traces et limiter l'effet de matrice des sels dissous lors du dosage.

Une fois exposés sur le terrain, les outils sont transmis au laboratoire où ils sont analysés. L'information obtenue au laboratoire est la quantité de métal fixée sur l'outil. L'information utile est la concentration moyenne intégrée au sein de la masse d'eau. Pour cette estimation, des données d'étalonnage des outils sont nécessaires. Ces informations peuvent être données par un fournisseur ou bien acquises de façon expérimentale par le laboratoire.

Les dispositifs d'échantillonnage passifs peuvent être achetés auprès d'un fournisseur ou préparés par le laboratoire. Ce document ne décrit pas de mode opératoire pour la fabrication d'un dispositif d'échantillonnage passif et considère que le laboratoire dispose d'ores et déjà d'un dispositif d'échantillonnage passif prêt à l'emploi.

## 1 Domaine d'application

Le présent document spécifie un mode opératoire pour la mesure dans l'eau, par d'échantillonnage passif à gradient diffusif en couche mince, des éléments suivants : cadmium, cobalt, cuivre, fer, manganèse, nickel, plomb, et zinc. Compte tenu des éléments ciblés, la résine utilisée sera principalement de type « chélatante ». Le domaine d'application peut être élargi à d'autres éléments moyennant le respect des exigences décrites et la disponibilité d'informations sur les données d'étalonnage pour ces éléments. Le document comprend la préparation et manipulation des outils avant échantillonnage, l'échantillonnage, l'analyse, le calcul des résultats, les contrôles qualité et des éléments concernant la vérification des performances analytiques. Il ne comprend pas la fabrication de l'outil. Ce document s'applique aux eaux potables, aux eaux de surface et aux eaux usées. Il peut également s'appliquer aux eaux souterraines mais il nécessite alors une attention particulière notamment sur la représentativité du milieu de déploiement des dispositifs d'échantillonnage au cours de la période d'étude ainsi que sur les conditions d'agitation du milieu.

Ce document n'est applicable en l'état que pour des masses d'eau pour lesquelles l'agitation du milieu est suffisante (ordre de grandeur de 3 cm/s). Classiquement, ces conditions sont respectées en cours d'eau, eaux littorales. Elles devront faire l'objet de contrôles pour les eaux souterraines et les plans d'eau (la référence [5] donne des indications sur des méthodes permettant de modifier les équations classiques d'étalonnage citées dans

ce document dans le cas où le milieu est faiblement agité. L'adaptation de ces conditions est en dehors du cadre de ce document).

Ce document n'est également applicable que pour des masses d'eau dont le pH est supérieur à 5.

Les concentrations mesurables dans le milieu sont fonction à la fois, des blancs au sein du laboratoire, de la durée d'exposition, de la technique analytique et des caractéristiques des outils utilisés. Il n'est donc pas possible de donner des valeurs précises. Cependant, pour des conditions standards et des périodes d'exposition d'une semaine, des facteurs de concentration d'un facteur 10 à 20 sont possibles par rapport aux limites de quantification de la méthode d'analyse (en fonction des éléments et des méthodes d'analyse, les limites de quantification dans le milieu sont classiquement comprises entre le ng/l et quelques µg/l).

Ce document ne décrit pas les étapes de conception, fabrication des outils. Il s'applique à des outils déjà testés et donc les caractéristiques d'étalonnage sont déjà connues.

## 2 Références normatives

Ce document comporte par référence datée ou non datée des dispositions d'autres publications. Ces références normatives sont citées aux endroits appropriés dans le texte et les publications sont énumérées ci-après. Pour les références datées, les amendements ou révisions ultérieurs de l'une quelconque de ces publications ne s'appliquent à ce document que s'ils y ont été incorporés par amendement ou révision. Pour les références non datées, la dernière édition de la publication à laquelle il est fait référence s'applique.

NF EN ISO 5667-23 Qualité de l'eau - Échantillonnage - Partie 23 : lignes directrices pour l'échantillonnage passif dans les eaux de surface

NF EN ISO 17294- Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments

NF EN ISO 11885- Qualité de l'eau - Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES)

NF EN ISO 15586 Qualité de l'eau - Dosage des éléments traces par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite

NF T90-210 - Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire

## 3 Termes, définitions et symboles

Pour les besoins du présent document, les définitions et symboles suivants s'appliquent :

### 3.1 Echantillonnage passif

Technique d'échantillonnage basée sur la mise en place dans un milieu et pendant une période donnée d'un dispositif en général basé sur la diffusion d'un analyte du milieu échantillonné vers la phase réceptrice du dispositif. Cette diffusion est provoquée par la différence entre les potentiels chimiques de l'analyte dans les deux milieux (d'après NF EN ISO 5667-23).

### 3.2 Gradient diffusif en couche mince

Technique d'échantillonnage passif par laquelle un analyte du milieu de prélèvement se déplace à travers un milieu diffusif de faible épaisseur pour se fixer sur une phase spécifique des analytes à déterminer (par exemple une résine chélatante pour laquelle les métaux ont une forte affinité).

### 3.3 Etalonnage

Dans le cas de l'échantillonnage passif, l'étalonnage correspond à la détermination de la relation entre la quantité d'analyte fixée sur l'outil et la concentration moyenne du milieu sur la durée d'exposition. Cette relation est généralement connue de façon théorique pour les différents outils utilisés mais certains paramètres de cette relation sont variables en fonction des caractéristiques des outils, des conditions d'exposition, ...

### 3.4 Blanc de laboratoire

Essai de contrôle qualité consistant à appliquer en laboratoire le mode opératoire d'éluion d'un échantillonneur passif n'ayant pas été exposé. Cet essai permet d'estimer la contamination liée à l'application de la partie analytique du présent document et la contamination présente dans l'échantillonneur passif avant exposition. Les blancs de laboratoire seront utilisés afin d'estimer la limite de quantification de la méthode.

### 3.5 Blanc de terrain

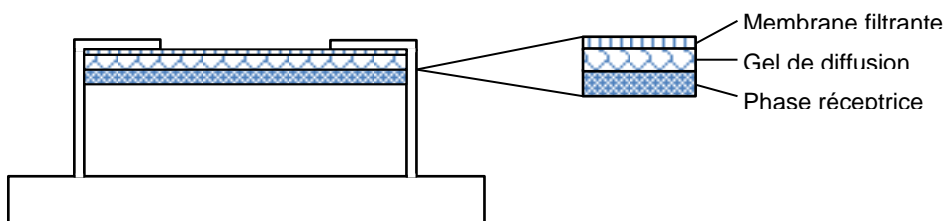
Essai de contrôle qualité consistant à transporter sur site un dispositif d'échantillonnage passif puis l'exposer à l'air libre sur le site de prélèvement pendant la durée de mise en place d'un échantillonneur passif équivalent dans la masse d'eau. Cet essai permet d'estimer la contamination apportée par les opérations de manipulation sur site, les opérations d'extraction et d'analyse en laboratoires et par l'échantillonneur lui-même.

### 3.6 Concentration intégrée dans le temps

Concentration mesurée à l'aide d'échantillonneurs passifs qui représente une estimation de la concentration moyenne de l'élément considéré dans le milieu pendant la durée de déploiement des dispositifs d'échantillonnage passif.

## 4 Principe de la méthode

Un dispositif d'échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince consiste en un support plastique sur lequel sont disposées trois couches successives : une membrane filtrante, un gel de diffusion et une phase réceptrice. La figure 1 illustre la composition d'un dispositif d'échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince.



**Figure 1 – Représentation schématique d'un dispositif d'échantillonnage passif par gradient diffusif en couche mince**

Après déploiement sur le terrain pendant une période donnée puis récupération des dispositifs d'échantillonnage passif, le laboratoire procède à la détermination de la quantité de métal fixée sur le dispositif. Pour cela, la résine du dispositif est retirée puis éluée. L'éluat obtenu est ensuite dilué et analysé par une méthode spécifique à l'élément considéré.

Compte tenu du type d'analytes pris en compte par le présent document, les résines ciblées sont essentiellement des résines complexant fortement les cations di ou trivalents. La solution d'éluion décrite ici est une solution d'acide nitrique permettant l'éluion de ces cations.

**AVERTISSEMENT - Compte tenu des niveaux de concentrations en général très faibles mesurés ainsi que de la très forte affinité de la résine pour les métaux, il est indispensable que l'ensemble des opérations soit**



réalisé dans des conditions évitant tout risque de contamination. En particulier les manipulations doivent se faire dans une atmosphère propre. En laboratoire, elles se feront soit sous hotte à flux laminaire soit en salle blanche. L'ensemble du matériel (pince, flacon, ...) doit être testé afin de vérifier qu'il n'apporte pas de contamination significative et si besoin il doit être décontaminé par des protocoles de lavage spécifiques. Les réactifs doivent également être de haute pureté et ne pas non plus apporter de contribution significative. Ce point devra également être vérifié (en particulier la contribution de la solution d'élution).

## 5 Réactifs

**AVERTISSEMENT** — Les solutions à base d'acide nitrique peuvent occasionner des brûlures. Ces solutions doivent impérativement être manipulées avec précaution.

### 5.1 Acide nitrique, $\rho(\text{HNO}_3) = 1.4 \text{ g/ml}$

L'acide nitrique utilisé doit être de haute pureté. La contribution de l'acide à la contamination sera évaluée par l'intermédiaire des blancs de laboratoire.

### 5.2 Solution d'acide nitrique, $C(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$

Remplir à moitié une fiole jaugée de 50 ml avec de l'eau. Introduire 3.296 ml d'acide nitrique (5.1). Ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge et agiter.

### 5.3 Solution de nitrate de sodium, $C = 1 \text{ mol/l}$

Dissoudre 42,5 g de nitrate de sodium dans de l'eau et compléter à 500 ml dans une fiole jaugée.

### 5.4 Eau

Conforme à la qualité 1 de l'ISO 3696:1987, pour toutes les préparations et dilutions d'échantillon.

## 6 Appareillage

### 6.1 Outil d'échantillonnage passif ou « échantillonneur passif »

Les principales caractéristiques de l'outil d'échantillonnage passif sont :

- Le type de gel et sa porosité (certains gels ont un caractère « restrictif » et d'autres « non restrictif » en fonction principalement des tailles de pore). Il induit des vitesses de diffusion différentes vers la résine ainsi qu'une limitation de la diffusion de certains complexes de grande taille.
- L'épaisseur du gel
- Le type de résine. Dans le cadre du présent document la résine est de type chélatante (par exemple résine Chelex®)
- La surface de contact (surface active en contact avec le milieu d'exposition)

## 6.2 Flacons d'élution

Il est recommandé d'utiliser des flacons en perfluoroalkoxy (PFA), en polypropylène ou à défaut en polyéthylène haute densité (HDPE). Les flacons utilisés ne devront pas apporter de contamination significative par rapport aux teneurs mesurées. Ils seront régulièrement contrôlés.

Le matériel d'élution doit être nettoyé avec la solution d'acide nitrique 5.2 préalablement à toute manipulation.

## 6.3 Instrumentation analytique

Les équipements analytiques requis dépendent de la technique analytique retenue pour l'analyse des échantillons (cf § 9.4). En fonction de la technique retenue, on se reportera à la norme correspondante pour obtenir toutes les indications relatives à l'instrumentation nécessaire.

## 7 Conditionnement et conservation des échantillonneurs

Si les échantillonneurs ont été achetés, il importe de suivre les indications du fournisseur.

De façon classique, les échantillonneurs doivent être conservés avant exposition dans des sachets plastiques propres avec une goutte de solution de  $\text{NaNO}_3$  0.01M à une température de  $5 \pm 3^\circ\text{C}$ . Ils peuvent être conservés 6 mois s'ils restent correctement humidifiés.

## 8 Echantillonnage et récupération des échantillonneurs

Le déploiement et la récupération des dispositifs d'échantillonnage passif doivent être effectués suivant les recommandations de la norme NF EN ISO 5667-23. Ci-dessous ne sont reprises que quelques précisions supplémentaires.

### 8.1 Déploiement

La durée de déploiement doit faire l'objet d'une étude spécifique en fonction de objectifs de l'étude : période sur laquelle il est nécessaire de mesurer la concentration intégrée, niveaux de concentrations attendus afin d'intégrer sur une durée plus longue en cas de concentrations faibles du milieu, ... Il est nécessaire de bien définir cette durée de déploiement en tenant compte des caractéristiques du milieu, notamment pour limiter la formation d'un biofilm sur l'échantillonneur (phénomène dit de *biofouling*) susceptible de perturber la diffusion de l'analyte dans l'outil et donc d'impacter la fonction d'étalonnage et le résultat final. Les durées classiques d'exposition peuvent aller de quelques heures à plusieurs semaines (en général moins d'un mois).

Les manipulations des échantillonneurs sur le terrain sont réalisées en évitant tout risque de contamination. Elles sont réalisées avec des gants nitriles.

Les échantillonneurs sont fixés sur un support exempt de métal et immergés dans la colonne d'eau. En milieu marin, les échantillonneurs sont positionnés au sein de la masse d'eau, à la profondeur souhaitée, reliée à une bouée lestée. En rivière, le support est maintenu à partir de la berge ou d'un ponton, ou il peut être posé sur le sol (directement ou au sein de conteneurs en plastique troués de taille adaptée) pour les plus petites rivières.

La température de l'eau doit être mesurée. Au minimum il est nécessaire de relever la température au moment du déploiement et de la récupération des échantillonneurs. Pour les eaux de rivières, il est nécessaire de déployer en même temps que l'échantillonneur une sonde de température pour disposer d'un relevé à intervalle de temps régulier permettant une mesure plus précise de la température moyenne du milieu d'exposition.

Il est aussi demandé de réaliser une mesure des paramètres physico chimiques représentatifs du milieu considéré (par exemple pour les eaux de surface continentales : pH, conductivité, Oxygène dissous, turbidité, estimation du débit).

De façon à éviter la formation d'une couche limite d'eau à l'interface de l'outil et du milieu, il est recommandé de mettre les dispositifs dans un milieu ou une zone bien agitée. Classiquement ces conditions d'agitation du milieu sont suffisantes en cours d'eau et en eaux littorales. Si le milieu est insuffisamment agité, vitesse de l'eau au voisinage de l'échantillonneur inférieure à environ 3 cm/s, les conditions d'étalonnage de l'outil peuvent être modifiées. Il sera nécessaire dans ce cas de tenir compte de l'épaisseur de la couche limite d'eau à l'interface de l'échantillonneur (cf. annexe A).

## 8.2 Récupération

Après récupération, les dispositifs d'échantillonnage passif doivent être immédiatement rincés à l'eau ultra pure préalablement à toute manipulation. Ils doivent ensuite être stockés dans un emballage propre (sachet ou boîte) individuel et hermétique en plastique et transportés à une température de  $5\pm 3^\circ\text{C}$  jusqu'au laboratoire. S'ils ne sont pas soumis immédiatement à analyse, conserver les dispositifs d'échantillonnage passif à  $5\pm 3^\circ\text{C}$ . Les dispositifs d'échantillonnage passif peuvent être conservés ainsi pendant une durée de 1 mois (à valider).

Les informations suivantes doivent être fournies au laboratoire par l'équipe en charge de la mise en place et du retrait des échantillonneurs :

- Durée de déploiement des dispositifs d'échantillonnage (avec une précision de l'heure)
- Température moyenne du milieu d'échantillonnage (au minimum température du milieu à la pose et au retrait)
- Paramètres spécifiques du milieu d'échantillonnage et mesurés in situ

D'autres informations qualitatives peuvent être utiles à l'interprétation des résultats : débit et variations de débit durant l'exposition, conditions météorologiques, crues, ...

Lors du retrait des échantillonneurs il est indispensable de noter leur état, aspect physique : dégradé, présence de biofilms, présence de dépôt, .....

## 8.3 Contrôle qualité échantillonnage

Les indications de la norme NF EN ISO 5667-23 concernant les contrôles qualité doivent être prises en compte.

Il est recommandé d'exposer les échantillonneurs en réplicats (triplicats par exemple) afin de limiter les risques de perte d'information si un ou plusieurs des échantillonneurs étaient endommagés durant l'exposition et également afin de diminuer les incertitudes liés à la manipulation et à l'analyse. Les réplicats peuvent servir :

- pour la mesure en elle-même (moyenne des résultats)
- de « contrôles qualité » afin de vérifier que les résultats sont conformes à des spécifications données en termes de répétabilité par exemple.
- pour une estimation de l'incertitude de mesure (d'autres facteurs sont cependant à prendre en compte notamment concernant les paramètres d'étalonnage). Les réplicats permettent une estimation de la répétabilité de la mesure.

Une ou plusieurs échantillonneurs sont préparés, et exposés à l'air lors de la manipulation pour la mise à l'eau. Ces "blancs terrain" permettent de contrôler les possibles contaminations lors de la préparation, du transport et du déploiement des échantillonneurs. Ces blancs « terrain » doivent être rincés à l'eau ultra pure après exposition à l'air comme le sont les échantillonneurs exposés.

## 9 Analyse

### 9.1 Réception et conservation au laboratoire

L'échantillonneur passif est réceptionné au laboratoire. Il est stocké hors de toute contamination à une température de  $5\pm 3^\circ\text{C}$ . Il est conservé au maximum 1 mois (à valider).

### 9.2 Elution de la résine

Sortir le dispositif d'échantillonnage de son emballage et le rincer à l'eau ultra pure. Retirer délicatement la protection en plastique. A l'aide d'une pince en plastique préalablement lavée, retirer le filtre de protection puis le gel de diffusion. Retirer ensuite la résine et retirer les particules éventuellement présentes. Introduire la résine dans un tube d'élution contenant un volume  $V_1$  de solution d'acide nitrique (5.2).

NOTE –  $V_1$  est en général compris entre 1 et 5 mL (maximum 10 mL)

Effectuer l'élution de la résine par la solution d'acide nitrique pendant au moins 24 heures.

Cette étape du protocole est caractérisée en général par un paramètre appelé « facteur d'élution ». Il représente le rendement d'extraction de l'analyte depuis la résine vers la solution. Ce facteur d'élution dépend beaucoup du type de protocole d'extraction utilisé (concentration et volume d'acide, temps d'agitation). Il peut être donné par le fournisseur pour chaque analyte ou bien par des références bibliographiques. Il peut aussi être estimé plus précisément à partir d'essais en laboratoire. Certains fournisseurs donnent des valeurs de 1 pour le cadmium, de 0,7 pour le plomb et le fer et de 0,8 pour tous les autres métaux.

### 9.3 Préparation de la solution à analyser

Introduire l'éluat dans un flacon d'élution (6.2) préalablement pesé. Noter le volume d'éluat  $V_e$  récupéré et compléter avec de l'eau ultra pure de sorte à obtenir un volume  $V_2$  de solution.

NOTE – Le rapport de dilution  $V_2/V_e$  est généralement compris entre 3 et 10.

### 9.4 Méthodes instrumentale d'analyse

Se reporter à la norme correspondant à la technique analytique retenue pour effectuer l'analyse de la solution préalablement obtenue. Les analyses peuvent être réalisées :

- soit par spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS, selon la norme NF EN ISO 17294),

- soit par spectrométrie d'émission atomique avec plasma à couplage inductif (ICP-AES, selon la norme NF EN ISO 11885)

- soit par spectrométrie d'absorption atomique avec four graphite (selon la norme NF EN ISO 15586)

Compte tenu des faibles niveaux de concentration généralement visés, la technique ICP-MS est fortement recommandée.

Il est également fortement recommandé de réaliser l'étalonnage de l'appareil avec des solutions dont la concentration en acide sera identique à la concentration finale de la solution à analyser. Dans le cas contraire les effets liés aux variations d'acide entre extrait et étalons devront être pris en compte.

La ou les méthodes instrumentales d'analyse employées doivent être mises en application sous assurance qualité en conformité avec les exigences de la norme NF T90-210.

## 9.5 Contrôle qualité et évaluation des performances au laboratoire

Les contrôles qualité et procédures de vérification des performances des méthodes instrumentales d'analyse retenues doivent être rigoureusement effectués. Ne sont repris ci-dessous que les éléments spécifiques aux échantillonneurs passifs.

### 9.5.1 Blancs

Les contaminations apportées à la fois par le laboratoire (ambiance, matériel, réactifs,...) et les contaminations apportées par les échantillonneurs eux-mêmes (gel, résine, support, ...) peuvent impacter significativement les résultats obtenus. La maîtrise de ces contaminations constitue un des points clés de la bonne réalisation de la mesure. Les limites de quantification de la méthode seront fonction des éléments et des contextes de mesure (durée d'exposition par exemple) soit liées aux performances de la méthode d'analyse soit liées aux blancs (échantillonneurs et laboratoire).

Des contrôles qualité de type « blancs de laboratoire » doivent donc être régulièrement réalisés. Pour cela effectuer, en suivant le mode opératoire décrit précédemment, des essais sur des échantillonneurs non exposés afin d'estimer la contamination apportée par les dispositifs d'échantillonnage et par les opérations de laboratoires. Les résultats obtenus doivent permettre d'évaluer la limite de quantification de la méthode (cf 9.5.3.1).

La contamination initiale des outils peut représenter une contribution non négligeable au blanc. Il est donc nécessaire que le laboratoire dispose d'une bonne traçabilité des lots d'échantillonneurs et qu'il dispose également de critères d'acceptation d'un nouveau lot en regard notamment des limites de quantification qu'il aura fixées.

### 9.5.2 Taux de récupération

La maîtrise de la méthode par l'opérateur doit être régulièrement démontrée par l'application du mode opératoire précédemment décrit (§9.1 à 9.4) à un dispositif d'échantillonnage déployé en laboratoire dans un milieu d'exposition artificiel. La procédure est par exemple la suivante : [6] :

- Dans un flacon plastique de 3 litres, mélanger 2 litres d'eau ultra pure et 20 ml de NaNO<sub>3</sub> 1M.
- Ajouter une quantité de solutions étalon d'un ou plusieurs des analytes à étudier afin d'obtenir une concentration comprise entre 10 et 100µg/l (suivant la durée d'exposition qui sera testée, la dilution de l'éluat et la sensibilité de la méthode). S'assurer que le pH de la solution est compris entre 5 et 7 et l'ajuster si nécessaire. Pour une meilleure stabilité des concentrations dans la solution, il est possible de laisser la solution se stabiliser pendant une durée de 24 à 48 heures
- Prélever une aliquote de la solution afin de contrôler ultérieurement la concentration réelle de la solution
- Introduire un ou plusieurs échantillonneurs dans la solution. Un dispositif doit permettre de maintenir les échantillonneurs avec la face active vers le centre du flacon. Noter l'heure de démarrage et la température du milieu.
- Mettre en marche un système d'agitation de la solution assurant une agitation douce mais sans vortex.
- Après 4h d'agitation, prélever une aliquote de solution pour analyse ultérieure
- Retirer les échantillonneurs de la solution, les rincer à l'eau ultrapure. Noter l'heure de retrait et la température de la solution. Les stocker et les analyser comme décrit aux paragraphes 9.1-9.4.

Les résultats obtenus à partir de ce dispositif d'échantillonnage permettent de calculer un taux de récupération global défini pour chaque élément par :

$$\eta = \frac{C_M}{C_{ref}}$$

où :

$C_M$  est la concentration moyenne en analyte mesurée avec l'échantillonneur

$C_{ref}$  est la concentration théorique en élément dans le milieu d'exposition. Classiquement les concentrations initiales et finales sont les très proches. Effectuer si besoin la moyenne des 2 concentrations si les concentrations sont différentes mais interpréter dans ce cas les résultats avec précaution.

Le rendement global  $\eta$  doit être compris entre 90% et 110% pour chaque élément.

Il est recommandé de réaliser l'exposition pendant un temps relativement court (au maximum quelques heures à un jour) afin d'assurer au maximum la stabilité de la concentration du milieu. Compte tenu de cette contrainte, la concentration du milieu doit être adaptée afin de mesurer une teneur suffisante sur la résine.

Ce rendement global n'a en théorie pas à être utilisé pour corriger les résultats obtenus au paragraphe 10. Si les équations d'étalonnage sont correctes et que le protocole s'est déroulé correctement, les rendements sont en général compris entre 90 et 110%. En conséquence, ce rendement n'a pas à être estimé de façon systématique. Il doit être estimé au moment de la mise en place de l'analyse au laboratoire afin de vérifier que le laboratoire maîtrise l'ensemble du protocole d'élution et d'analyse. Il peut ensuite être réalisé soit régulièrement soit en cas de changement important sur le protocole du laboratoire ou en cas de problèmes.

### 9.5.3 Utilisation des contrôles qualité pour l'évaluation des performances

#### 9.5.3.1 Limite de quantification

Il est recommandé d'estimer la limite de quantification de la méthode comme étant égale à la moyenne des résultats obtenus sur les blancs de laboratoire plus dix fois l'écart-type des résultats obtenus sur ces blancs. Les blancs « terrain » ne sont pas utilisés pour estimer la limite de quantification. Ils sont utilisés pour montrer que les résultats ne dépassent pas la limite de quantification obtenue avec des blancs de laboratoire. Ils servent de contrôle qualité « terrain ».

Pour réaliser l'estimation de la limite de quantification à l'aide de blancs de laboratoire, il importe que le laboratoire caractérise les blancs notamment en essayant d'identifier quelle en est la source principale. Il s'attachera alors à réaliser les blancs destinés à estimer la limite de quantification en faisant varier les conditions qui contribuent le plus à la variabilité de ces blancs (lots d'échantillonneurs, matériel du laboratoire, ...).

#### 9.5.3.1 Fidélité

Les caractéristiques de fidélité de la méthode seront régulièrement estimées :

- Par l'exploitation de répliqués effectués durant la vérification des taux de récupération (cf 9.5.2). Plusieurs échantillonneurs introduits au même moment dans le milieu d'exposition permettent d'obtenir des résultats qui caractériseront la répétabilité de la méthode au sein du laboratoire.
- A travers l'exploitation des contrôles qualité réguliers des taux de récupération (cf 9.5.2). L'écart type obtenu sur ces résultats permet une estimation de la reproductibilité intralaboratoire de la méthode. Cette estimation donne une valeur sous-estimée de la reproductibilité interne réelle de la méthode d'échantillonnage passif appliquée à un milieu naturel.
- A travers l'exploitation de répliqués de d'échantillonneurs déployés sur le terrain (cf §8.1) : il s'agit dans ce cas d'une estimation de la répétabilité de la méthode obtenue dans des conditions représentatives c'est-à-dire prenant en compte les caractéristiques des milieux étudiés.

#### 9.5.3.1 Justesse

La procédure proposée en 9.5.2 permet une évaluation de la justesse de la méthode au laboratoire par l'estimation du taux de récupération global de la méthode.

## 10 Expression des résultats

Les résultats peuvent être exprimés de deux façons, soit en quantité mesurée sur la résine, soit en concentration moyenne intégrée dans le milieu.

### 10.1 Masse de métal accumulée sur la résine

La masse de métal  $M$  (ng) accumulée sur la résine est donnée par la relation :

$$M = \frac{C_e(V_1 + V_g)}{f_e}$$

où :

$C_e$  est la concentration ( $\mu\text{g/l}$ ) en métal dans l'éluat déterminée après analyse (il s'agit de la concentration mesurée par la technique analytique et corrigée du facteur de dilution de l'éluat :  $V_2/V_e$ )

$V_1$  est le volume d'éluant utilisé (en ml)

$V_g$  est le volume du gel de diffusion (en ml) soit donné par le fournisseur soit estimé ou mesuré par le laboratoire.

$f_e$  est le facteur d'élution. Ce facteur d'élution peut être donné par le fournisseur du dispositif d'échantillonnage ou estimé par le laboratoire (cf §9.1).

### 10.2 Concentration en métal intégrée dans le temps

Le coefficient de diffusion du métal à travers le gel diffusif doit être connu pour estimer la concentration en métal intégrée dans le temps. Ce coefficient varie en fonction de la température. La valeur du coefficient de diffusion de chaque métal  $D$  en fonction de la température est donnée par la relation :

$$\log D = \log D_{25^\circ\text{C}} \left( \frac{273 + T}{298} \right) + \frac{1.37(T - 25) + 8,36 \cdot 10^{-4}(T - 25)^2}{109 + T}$$

où  $D_{25^\circ\text{C}}$  est la valeur du coefficient de diffusion du métal considéré dans un gel non restrictif à  $25^\circ\text{C}$  en milieu agité (valeur donnée par le fournisseur de l'échantillonneur ou bien à mesurer par le laboratoire) et  $T$  est la température moyenne d'exposition de l'échantillonneur.

La relation entre la concentration moyenne en métal dans le milieu intégrée sur la durée d'exposition et la masse de métal  $M$  accumulée sur la résine est donnée par :

$$C_{lab} = \frac{M \cdot \Delta g}{D \cdot A \cdot t}$$

où :

$\Delta g$  est l'épaisseur du gel de diffusion et de la membrane (en cm)

$D$  est le coefficient de diffusion du métal dans le gel de diffusion à la température moyenne d'exposition (en  $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

$A$  est la surface active de l'échantillonneur (en  $\text{cm}^2$ )

$t$  est la durée d'exposition de l'échantillonneur (en s).

## 11 Rapport d'essai

Le rapport d'essai doit au moins contenir, pour chaque analyte étudié, les informations suivantes : (cf NF EN ISO 5667 23) :

- a) La référence au présent document ;
- b) L'identification complète de l'échantillonneur utilisé incluant l'ensemble des caractéristiques techniques (surface, épaisseur de gel, type de résine, ...).
- c) Le lieu de prélèvement ;
- d) La date et l'heure du déploiement et de la récupération des dispositifs d'échantillonnage ; la durée totale d'exposition.
- e) Les caractéristiques du site de prélèvement y compris les mesures des paramètres physico chimiques pertinents pour le milieu considéré.
- f) Le nom de l'opérateur effectuant le déploiement et la récupération des dispositifs d'échantillonnage ;
- g) Les niveaux d'analyte quantifiés lors des essais de contrôle de blancs ;
- h) La quantité d'analyte en ng mesurée dans le dispositif d'échantillonnage, avec les estimations de limite de quantification et d'incertitude ;
- i) La concentration intégrée dans le temps (en  $\mu\text{g/l}$ ) de l'analyte dans le milieu aquatique avec les estimations de limite de quantification et d'incertitude ;
- j) Les résultats sur les éventuels « blanc terrain ».
- k) Toute modification apportée au mode opératoire spécifié ou tout autre incident ayant pu influencer sur les résultats.



## Bibliographie

- [1] TUSSEAU-VUILLEMIN, M.-H., GILBIN, R., TAILLEFERT, M. A dynamical model to characterize labile metal complexes collected with Diffusion Gradient in Thin films devices. *Environmental Science and Technology* 2003, **37**, (8), pp. 1645-1652.
- [2] GONZALEZ, J.-L., GUYOMARCH, J., VUILLEMIN, R. et MASSET, J.-F. In Application des techniques d'échantillonnage passif (DGT, SBSE) pour le suivi de la contamination chimique en milieu marin. , Séminaire dispositifs d'échantillonnage passifs et méthodes alternatives de prélèvement. CEMAGREF, Cestas, 2008.
- [3] ZHANG, H. and DAVISON, W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the in situ measurement of trace metals in aqueous solution. *Analytical Chemistry* 1995, **67**, (19), pp. 3391-3400.
- [4] TUSSEAU-VUILLEMIN, M. H., GOURLAY, C., LORGEUX, C., MOUCHEL, J. M., BUZIER, R., GILBIN, R., SEIDEL, J. L. and ELBAZ-POULICHET, F. Dissolved and bioavailable contaminants in the Seine river basin. *Science of the Total Environment* 2007, **375**, (1-3), pp. 244-256.
- [5] WARNKEN, K. W., ZHANG, H. and DAVISON, W. Accuracy of the diffusive gradients in thin-films technique: Diffusive boundary layer and effective sampling area considerations. *Analytical Chemistry* 2006, **78**, (11), pp. 3780-3787.
- [6] DGT – for measurements in waters, soils and sediments – [www.dgtresearch.com](http://www.dgtresearch.com)