

# Etudes de stabilité de l'argent dans des échantillons d'eau de surface et d'eau souterraine

Nicolas Lafaurie, Jean-Philippe Ghestem

Aout 2023

Document final

Avec le soutien de

## Contexte de programmation et de réalisation

---

Ce rapport a été réalisé dans le cadre du programme scientifique et technique AQUAREF pour les années 2022-2023, au titre de l'action C1B2 du Thème « Echantillonnage ».

Auteur (s) :

*Nicolas Lafaurie*  
BRGM  
[n.lafaurie@brgm.fr](mailto:n.lafaurie@brgm.fr)

*Jean-Philippe GHESTEM*  
BRGM  
[jp.ghestem@brgm.fr](mailto:jp.ghestem@brgm.fr)

---

Vérification du document :

*Paola FISICARO*  
LNE  
[Paola.Fisicaro@lne.fr](mailto:Paola.Fisicaro@lne.fr)

*Aymeric DABRIN*  
INRAE  
[aymeric.dabrin@inrae.fr](mailto:aymeric.dabrin@inrae.fr)

## Les correspondants

---

OFB : Nicola GAURY, [nicolas.gaury@ofb.gouv.fr](mailto:nicolas.gaury@ofb.gouv.fr)

BRGM : Jean-Philippe GHESTEM, [jp.ghestem@brgm.fr](mailto:jp.ghestem@brgm.fr)

Référence du document : N LAFAURIE, JP GHESTEM - Etudes de stabilité de l'argent dans des échantillons d'eau de surface et d'eau souterraine - Rapport AQUAREF 2023 - 30 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>

## RESUME

Depuis 2014, AQUAREF mène des actions régulières pour préciser les recommandations et exigences réglementaires ou normatives en termes de délai maximal avant analyse (DMAA) pour les substances à surveiller dans les eaux.

Au niveau national, la liste des substances réglementées est définie dans l'arrêté du 26/04/2022 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux. Dans cet arrêté, l'argent (Ag) est inscrit dans les programmes de surveillance des eaux de surface en tant que substance pertinente à surveiller (SPAS). Il est également cité pour la première fois dans le projet de révision de la liste européenne des substances prioritaires. Il pourrait donc prochainement prendre un statut renforcé au sein de la surveillance réglementaire des masses d'eau.

Classiquement les éléments métalliques sont très stables en solution dès lors que de l'acide est ajouté à l'échantillon rapidement après échantillonnage. Cependant, parmi les métaux, l'argent a un comportement particulier. Cette étude a permis de tester la stabilité de l'argent dans des échantillons d'eau de surface et d'eau souterraine, dans différentes conditions notamment de délais, de température, et de réactifs de conservation.

Les essais ont été conduits suivant le fascicule de documentation FD T90-240. Sept échantillons ont été choisis pour les essais (2 échantillons d'eau de surface, 4 d'eau souterraine, et de l'eau ultrapure). Avec une conservation en milieu acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) à hauteur de 0.5 % en volume (v), exigée dans la norme NF EN ISO 17294-2, 3 des 7 échantillons ont montré des diminutions de concentration de 40 à 100% à 14 jours et de 60 à 100% à 28 jours. Le délai maximum de conservation recommandés par la norme NF EN ISO 5667-3 (ne précisant pas l'ajout d'acide ?) qui est d'un mois ne semble donc pas pertinent : l'utilisation d'acide nitrique à hauteur de 0.5 % (v) s'avère insuffisante pour garantir de façon systématique la stabilité de l'argent sur cette durée. Une conservation au froid semble également défavorable à la stabilité de l'argent sans que cet effet soit systématique.

D'autres essais ont permis de tester une conservation des mêmes échantillons d'eau dans un milieu acide nitrique/acide chlorhydrique. Par l'ajout de 0.25 % (v) d'acide chlorhydrique et 0.25 % (v) d'acide nitrique, tous les échantillons étudiés dans ces conditions sont stables sur une période de 28 jours, que ce soit en stockant l'échantillon au froid et à l'obscurité ou à température ambiante et à la lumière.

Il reste que la chimie de l'argent en solution apparaît comme très complexe. D'autres paramètres physico-chimiques ou facteurs peuvent influencer sur cette stabilité et n'ont pas été investigués dans le cadre de cette étude. Ces résultats doivent donc être confirmés dans d'autres cadres et pour d'autres types d'échantillons mais d'ores et déjà ils conduisent à remettre en question les exigences des normes NF EN ISO 5667-3 et NF EN ISO 17294-2.

**Mots clés** (thématique et géographique) :

Stabilité, eau, argent, analyse Chimique, métrologie.

## **STUDIES ON SILVER STABILITY IN SURFACE AND GROUNDWATER SAMPLES**

Author(s) : N LAFAURIE, JP GHESTEM

### **ABSTRACT**

Since 2014, AQUAREF has been taking regular action to clarify regulatory or normative recommendations and requirements in terms of maximum time before analysis (DMAA) for substances monitored in water.

At national level, the list of regulated substances is defined in the decree of 26/04/2022 establishing the water status monitoring program. In this decree, silver (Ag) is included in surface water monitoring programs as a relevant substance to be monitored. It is also mentioned for the first time in the draft revision of the European list of priority substances. Therefore, it could soon be given enhanced status in the regulatory monitoring of water bodies.

Usually, metallic elements are very stable in solution when acid is added to the sample quickly after sampling. However, among metals, silver has a particular behavior. This study tested the stability of silver in surface and groundwater samples, under a variety of conditions including time, temperature and preservative reagents.

The tests were conducted in accordance with standard FD T90-240. Seven samples were selected for testing (2 surface water samples, 4 groundwater samples, and ultrapure water). With preservation in nitric acid (HNO<sub>3</sub>) at 0.5% by volume (v), as required by NF EN ISO 17294-2, 3 of the 7 samples showed a concentration decrease of 40 to 100% at 14 days and 60 to 100% at 28 days. The maximum storage period of one month recommended by NF EN ISO 5667-3 therefore seems irrelevant: the use of 0.5% (v) nitric acid is insufficient to systematically guarantee silver stability over this period. Cold storage also appears to be detrimental to silver stability, although this effect is not systematic.

Further tests were carried out on the same water samples in a nitric acid/hydrochloric acid medium. With the addition of 0.25% (v) hydrochloric acid and 0.25% (v) nitric acid, all the samples studied in these conditions are stable over a 28-day period, whether stored cold and dark or at room temperature and in the light.

Nevertheless, the chemistry of silver in solution appears to be highly complex. Other physico-chemical parameters or factors may influence this stability, and have not been investigated in this study. These results need to be confirmed in other settings and for other types of samples, but already challenge the requirements of standards NF EN ISO 5667-3 and NF EN ISO 17294-2.

**Key words** (thematic and geographical area):

**Stability, water, silver, chemical analysis, metrology.**



RÉPUBLIQUE  
FRANÇAISE

Liberté  
Égalité  
Fraternité



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**

Document Public

# Etudes de stabilité de l'argent dans des échantillons d'eau de surface et d'eau souterraine

Rapport final

**BRGM/RP-72607-FR**

Aout 2023

Étude réalisée dans le cadre des projets d'appui aux politiques publiques

**N. Lafaurie – J.P. Ghestem**

## Vérificateur :

Nom : MOREAU Pauline

Fonction : Chef de projet

Date : 07/07/2023

Signature :

## Approbateur :

Nom : AMALRIC Laurence

Fonction : Responsable d'unité

Date : 20/07/2023

Signature :

Le système de management de la qualité et de l'environnement du BRGM  
est certifié selon les normes ISO 9001 et ISO 14001.

Contact : [qualite@brgm.fr](mailto:qualite@brgm.fr)



## Avertissement

Ce rapport est adressé en communication exclusive au demandeur, au nombre d'exemplaires prévu.

Le demandeur assure lui-même la diffusion des exemplaires de ce tirage initial.

La communicabilité et la réutilisation de ce rapport sont régies selon la réglementation en vigueur et/ou les termes de la convention.

Le BRGM ne saurait être tenu comme responsable de la divulgation du contenu de ce rapport à un tiers qui ne soit pas de son fait et des éventuelles conséquences pouvant en résulter.

## Votre avis nous intéresse

Dans le cadre de notre démarche qualité et de l'amélioration continue de nos pratiques, nous souhaitons mesurer l'efficacité de réalisation de nos travaux.

Aussi, nous vous remercions de bien vouloir nous donner votre avis sur le présent rapport en complétant le formulaire accessible par cette adresse <https://forms.office.com/r/yMgFcU6Ctq> ou par ce code :



**Mots clés :** Stabilité, eau, argent, analyse chimique, métrologie

En bibliographie, ce rapport sera cité de la façon suivante :

**N. Lafaurie – J.P. Ghestem** Aout 2023. Etudes de stabilité de l'argent dans des échantillons d'eau de surface et d'eau souterraine. Rapport final V1 AQUAREF - BRGM/RP-72607-FR, 30 p.

© BRGM, Aout 2023, ce document ne peut être reproduit en totalité ou en partie sans l'autorisation expresse du BRGM.  
IM003-MT008-P2-09/03/2023

## Synthèse

Depuis 2014, AQUAREF mène des actions régulières pour préciser les recommandations et exigences réglementaires ou normatives en termes de délai maximal avant analyse (DMAA) pour les substances à surveiller dans les eaux.

Au niveau national, la liste des substances réglementées est définie dans l'arrêté du 26/04/2022 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux. Dans cet arrêté, l'argent (Ag) est inscrit dans les programmes de surveillance des eaux de surface en tant que substance pertinente à surveiller (SPAS). Il est également cité pour la première fois dans le projet de révision de la liste européenne des substances prioritaires. Il pourrait donc prochainement prendre un statut renforcé au sein de la surveillance réglementaire des masses d'eau.

Classiquement les éléments métalliques sont très stables en solution dès lors que de l'acide est ajouté à l'échantillon rapidement après échantillonnage. Cependant, parmi les métaux, l'argent a un comportement particulier, sa stabilité ne semble pas systématiquement garantie dans ces conditions. Cette étude a permis de tester la stabilité de l'argent dans des échantillons d'eau de surface et d'eau souterraine, dans différentes conditions notamment de délais, de température, et de réactifs de conservation.

Les essais ont été conduits suivant le fascicule de documentation FD T90-240. Sept échantillons ont été choisis pour les essais (2 échantillons d'eau de surface, 4 d'eau souterraine, et de l'eau ultrapure). Avec une conservation en milieu acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à hauteur de 0.5 % en volume (v), exigée dans la norme NF EN ISO 17294-2, 3 des 7 échantillons ont montré des diminutions de concentration de 40 à 100% à 14 jours et de 60 à 100% à 28 jours. Le délai maximum de conservation recommandés par la norme NF EN ISO 5667-3 qui est d'un mois ne semble donc pas pertinent : l'utilisation d'acide nitrique à hauteur de 0.5 % (v) s'avère insuffisante pour garantir de façon systématique la stabilité de l'argent sur cette durée. Une conservation au froid ( $3 \pm 2$ ) °C semble également défavorable à la stabilité de l'argent sans que cet effet soit systématique.

D'autres essais ont permis de tester une conservation des mêmes échantillons d'eau dans un milieu acide nitrique/acide chlorhydrique. Par l'ajout de 0.25 % (v) d'acide chlorhydrique et 0.25 % (v) d'acide nitrique, tous les échantillons étudiés dans ces conditions sont stables sur une période de 28 jours, que ce soit en stockant l'échantillon au froid et à l'obscurité ou à température ambiante et à la lumière.

Il reste que la stabilité de l'argent en solution apparaît comme très complexe. D'autres paramètres physico-chimiques ou facteurs peuvent influencer sur cette stabilité et n'ont pas été investigués dans le cadre de cette étude. Ces résultats doivent donc être confirmés dans d'autres cadres et pour d'autres types d'échantillons mais d'ores et déjà ils conduisent à remettre en question les exigences des normes NF EN ISO 5667-3 et NF EN ISO 17294-2.

## Sommaire

1. Introduction .....	11
2. Étude de stabilité de l'argent en milieu nitrique .....	11
2.1. Matériel et Réactifs .....	11
2.2. Méthodologie .....	12
2.2.1. <i>Protocole général</i> .....	12
2.2.2. <i>Domaine d'étude</i> .....	12
2.3. Résultats.....	14
2.3.1. <i>Validation des données</i> .....	14
2.3.2. <i>Représentation graphique des données</i> .....	16
2.4. Conclusion de l'étude .....	17
3. Essais Complémentaires .....	17
3.1.1. <i>Chlorures</i> .....	17
3.1.2. <i>Agitation avant mesure</i> .....	18
3.1.3. <i>Température de stockage</i> .....	19
4. Étude de stabilité en milieu nitrique et chlorhydrique .....	22
4.1. Matériel et Réactifs .....	22
4.2. Méthodologie .....	22
4.2.1. <i>Protocole général</i> .....	22
4.2.2. <i>Domaine d'étude</i> .....	22
4.3. Résultats.....	24
4.3.1. <i>Validation des données</i> .....	24
4.3.2. <i>Représentation graphique des données</i> .....	25
4.3.3. <i>Stockage à température ambiante et à la lumière</i> .....	27
4.4. Conclusion de l'étude .....	27
5. Conclusion .....	28
6. Remerciements.....	28
7. Bibliographie .....	29

## Liste des figures

Figure 1 : Représentation graphique des données normalisées dans les conditions de l'étude de stabilité .....	17
Figure 2 : Relation entre la teneur en chlorure dans les matrices et la teneur en argent dissous mesurée après 28 jours .....	18
Figure 3 : Influence de l'agitation avant mesure de l'argent dissous en milieu nitrique .....	19
Figure 4 : Représentation graphique des données normalisées (stabilisation HCl 0.25 % (v) – HNO <sub>3</sub> 0.25 % (v)) .....	26
Figure 5 : Stabilité de l'argent dissous pour des matrices stockées à la lumière, à température ambiante (stabilisation HCl 0.25 % (v) – HNO <sub>3</sub> 0.25 % (v)) .....	27

## Liste des tableaux

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des matrices.....	13
Tableau 2 : Teneurs en argent mesurées (en µg/L) au cours de l'étude de stabilité, en fonction du pas de temps et de l'échantillon .....	14
Tableau 3 : Validation des données de l'étude de stabilité.....	15
Tableau 4 : Vérification de l'exactitude par détermination de l'Ecart Normalisé ( $E_N$ ).....	15
Tableau 5 : Teneurs en argent normalisées de l'étude de stabilité en milieu nitrique .....	17
Tableau 6 : Caractéristiques de l'essai d'aptitude 22M3A.3 (AGLAE) .....	20
Tableau 7 : Synthèse des différentes conditions de stockage et de mesures réalisées sur l'échantillon 22M3A.3 (AGLAE) .....	20
Tableau 8 : Résultats de l'étude de stockage des échantillons AGLAE sur 24h.....	21
Tableau 9 : Taux de récupération de la teneur en argent des échantillons AGLAE sur 19 jours .....	21
Tableau 10 : Teneurs en argent mesurées au cours de l'étude de stabilité .....	24
Tableau 11 : Validation des données de l'étude de stabilité (HCl – HNO <sub>3</sub> ) .....	25
Tableau 12 : Vérification de l'exactitude par détermination de l'Ecart Normalisé ( $E_N$ ).....	25
Tableau 13 : Teneurs en argent normalisées de l'étude de stabilité en milieu chlorhydrique et nitrique .....	26

## 1. Introduction

Depuis 2014, AQUAREF mène des actions régulières pour préciser les recommandations et exigences réglementaires ou normatives en termes de délai maximal avant analyse (DMAA) pour les substances à surveiller dans les eaux [1 ; 2]. Au niveau national, la liste des substances réglementées est définie dans l'arrêté du 26/04/2022 établissant le programme de surveillance de l'état des eaux. L'argent est inscrit dans les programmes de surveillance des eaux de surface en tant que substance pertinente à surveiller (SPAS). Il est également cité dans le projet de révision de la liste européenne des substances prioritaires (SP). Il pourrait donc prendre un statut nouveau au sein de la surveillance. La norme de qualité envisagée dans le cadre de la révision de la directive serait de 0.01 µg/l pour les eaux de surface continentales et de 0.006 µg/l pour les eaux salines. En France, la limite de quantification réglementaire actuelle est de 0.05 µg/l et elle devrait être abaissée à 0.01 µg/l assez rapidement.

Classiquement les éléments métalliques sont très stables en solution dès lors que de l'acide est ajouté à l'échantillon rapidement après échantillonnage. Mais l'argent semble avoir un comportement peu stable dans certains échantillons. Par exemple, les recommandations de certains organisateurs d'essais interlaboratoires (AGLAE) sont d'analyser l'argent dans les 3 jours après réception alors que les délais sont beaucoup plus longs pour les autres métaux. Ces dispositions techniques fondées sur des données et observations posent question quand on les compare aux exigences de la norme NF EN ISO 5667-3 [3] (durée de conservation de 1 mois).

Cette étude du programme Aquaref 2022-2023 a pour objectif de tester la stabilité de l'argent dans des échantillons d'eau de surface et d'eau souterraine.

## 2. Étude de stabilité de l'argent en milieu nitrique

Dans cette partie, l'objectif est de tester la stabilité de l'argent dissous :

- dans les conditions de conservation spécifiées par la norme NF EN ISO 17294-2 [4] à savoir une acidification HNO<sub>3</sub> à pH <2
- sur la durée de conservation maximale spécifiée par la norme NF EN ISO 5667-3, à savoir 1 mois.

### 2.1. MATERIEL ET REACTIFS

- Tubes Falcon polystyrène (15 mL)
- Tubes Falcon polypropylène (50mL)
- Micropipettes
- ICP-MS AGILENT 7800
- Acide nitrique Optima 65 % m.
- Solution d'argent mono-élémentaire 10 mg/L
- Eau ultra-pure
- Matrices naturelles :
  - Eau Souterraine (ESO) : *Fougainville, Fond Brulé, Morne Figue, Nord Plage*
  - Eau de Surface (ESU) : *Cosson, SYLP*

## 2.2. METHODOLOGIE

### 2.2.1. Protocole général

Le protocole de réalisation des essais est basé sur le fascicule de documentation T90-240 « Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau » [5].

### 2.2.2. Domaine d'étude

#### Choix du Délai Maximal Acceptable avant Analyse (DMAA) et des critères d'acceptation

Le DMAA préconisée par la norme NF EN ISO 5667-3 est de 1 mois. Pour des motifs pratiques de calendrier, l'étude a été effectuée sur une période de 28 jours.

Pour répondre à l'objectif de l'étude, la valeur de l'Ecart Maximal Acceptable (EMA) pour l'étude de stabilité a été fixé à 20 % par rapport à la mesure initiale des échantillons dopés ( $J_0$ ). Cet écart est en accord avec l'incertitude élargie de la méthode d'analyse appliquée au niveau de concentration choisi.

#### Facteurs d'influence du DMAA

- Filtration : Les matrices d'essai sont filtrées à 0.45  $\mu\text{m}$ .
- Acidification : Les matrices sont acidifiées par  $\text{HNO}_3$  0.5 % (v)
- Réfrigération : Les échantillons sont stockés au réfrigérateur à  $(3 \pm 2)^\circ\text{C}$ , à l'obscurité.

#### Durée de l'étude

La durée de l'étude est de 28 jours avec deux pas de temps à 14 jours ( $J_1$ ) et 28 jours ( $J_2$ ). L'objectif étant de vérifier la stabilité de l'argent en solution jusqu'à  $J_2$ .

#### Niveau de concentration du paramètre mesuré

Un niveau à 0.1  $\mu\text{g/L}$  a été choisi en compromis entre une concentration suffisamment élevée par rapport à la limite de quantification de la méthode d'analyse et une concentration pouvant représenter le milieu naturel. Cette concentration est de 2 fois la LQ exigée dans l'avis agrément des laboratoires [6] et elle est 10 fois supérieure à la NQE du projet de révision de la DCE.

#### Définition des matériaux d'essais et sélection des échantillons représentatifs

Six matrices naturelles ont été utilisées pour cette étude. Parmi ces six matrices on trouve, deux eaux de rivière et quatre eaux souterraines. En complément, une eau ultra-pure a été utilisée pour évaluer le potentiel de stabilité de l'argent dans ce milieu.

Les caractéristiques physico-chimiques des matrices sont présentées dans le tableau 1 ci-dessous.

	Fougainville	Fond brûlé	Morne Figue	Nord plage	Cosson	SYLP
<b>Eau</b>	souterraine	souterraine	souterraine	souterraine	surface	surface
<b>pH</b>	6,92	7,60	7,96	7,66	7,34	6,71
<b>conductivité (µS/cm)</b>	429	327	285	429	155	97,0
<b>COT (mg/L)</b>	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	9,40	9,89
<b>Ca (mg/L)</b>	23,1	26,0	21,5	26,1	14,2	5,99
<b>Mg (mg/L)</b>	11,0	7,70	7,70	15,6	2,49	3,13
<b>Na (mg/L)</b>	39,8	23,8	22,2	28,9	9,35	7,15
<b>K (mg/L)</b>	2,0	1,4	1,3	3,5	3,72	2,24
<b>Fe (mg/L)</b>	<0,020	<0,020	0,21	<0,020	0,43	1,10
<b>Si (mg/L SiO<sub>2</sub>)</b>	72,4	61,5	62,9	92,4	16,0	14,8
<b>Cl<sup>-</sup> (mg/L)</b>	55,7	25,7	21,7	46,7	16,3	8,00
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg/L)</b>	12,9	12,4	< 0,5	26,2	7,15	5,86
<b>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> (mg/L)</b>	20,2	14,5	10,9	24,5	8,03	2,55
<b>F<sup>-</sup> (mg/L)</b>	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
<b>CO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
<b>HCO<sub>3</sub> (mg/L)</b>	106	116	121	104	39,1	30,7
<b>TAC (°f)</b>	8,71	9,49	9,90	8,55	3,20	2,52
<b>Balance ionique</b>	-2,49	-4,11	-4,22	-0,55	2,30	5,37

Tableau 1 : Caractéristiques physico-chimiques des matrices

## Définition du plan d'essai

Parmi les approches décrites dans le FD T90-240, c'est l'approche chronologique qui a été retenue.

Tous les dopages ont été réalisés à J<sub>0</sub>. Une mesure est effectuée à J<sub>0</sub>. Les échantillons dopés ont ensuite été stockés dans les conditions définies dans le plan et analysés à J<sub>1</sub> (14 jours) et J<sub>2</sub> (28 jours).

Conformément au FD T90-240, il est choisi de réaliser trois mesures dans des conditions de répétabilité à J<sub>0</sub>, et deux mesures pour les pas de temps suivants (J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>).

## Calcul de l'Ecart Minimal Quantifiable (EMQ)

Dans le cas d'une étude chronologique, le calcul de l'EMQ s'effectue de la manière suivante (cf FD T90-240) :

- Ecart type de fidélité intermédiaire de la méthode ( $S_{Fi}$ ) = 10 %
- $EMQ = 2 \times S_{Fi} \sqrt{\frac{1}{r} + \frac{1}{q}} = 2 \times 10 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{2}} = 18.25 \%$

Avec

$r$  : nombre de mesure par échantillon à J<sub>0</sub>

$q$  : nombre de mesure par échantillon à J<sub>1</sub> et J<sub>2</sub>

L'écart minimal quantifiable est inférieur à l'écart maximal acceptable, défini ci-dessus (20%). La méthode d'analyse et le plan d'essai prévu sont adaptés à l'EMA choisi.

### Réalisation des essais

Un volume de 100 mL de chaque matrice est filtré à 0.45 µm, acidifié par HNO<sub>3</sub> à 0.5 % (v). Un contrôle de pH est effectué après acidification pour contrôler que le pH est bien inférieur ou égal à 2. Un aliquote est prélevé pour effectuer une mesure de la concentration initiale en argent. Les échantillons sont ensuite dopés avec une solution d'argent monoélémentaire pour atteindre une teneur de 0.1 µg/L.

Pour chaque matrice, sept tubes Falcon de 15 mL en polystyrène sont remplis avec 10 mL : 3 tubes pour J<sub>0</sub> puis 2 x 2 tubes pour les pas de temps J<sub>1</sub> et J<sub>2</sub>, soit un total de 49 tubes.

A l'exception des tubes du pas de temps J<sub>0</sub>, qui sont analysés immédiatement, les tubes Falcon sont par la suite stockés à (3 ± 2) °C et à l'obscurité en attendant leur mesure à J<sub>1</sub> et J<sub>2</sub>.

Au cours des séquences analytiques, tous les contrôles qualité effectués étaient conformes aux critères qualité du laboratoire, validant ainsi l'intégralité des données acquises.

## 2.3. RESULTATS

Pas de temps	Fougainville	Fond brûlé	Morne Figue	Nord plage	Cosson	SYLP	Eau ultrapure
avant dopage	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
J <sub>0</sub>	0.098	0.126	0.121	0.110	0.094	0.102	0.101
	0.098	0.133	0.119	0.111	0.094	0.101	0.100
	0.099	0.128	0.121	0.112	0.094	0.099	0.101
J <sub>1</sub>	0.101	0.135	0.071	0.108	0.029	0.028	< 0.01
	0.101	0.138	0.068	0.110	0.033	0.033	< 0.01
J <sub>2</sub>	0.091	0.127	0.041	0.100	0.017	0.015	< 0.01
	0.092	0.126	0.050	0.100	0.019	0.022	< 0.01

Tableau 2 : Teneurs en argent mesurées (en µg/L) au cours de l'étude de stabilité, en fonction du pas de temps et de l'échantillon

### 2.3.1. Validation des données

#### Vérification de l'étendue des mesures à J<sub>0</sub>

Cette validation a été réalisée en utilisant la loi de l'étendue réduite en s'assurant que :

$$|V_{J0max} - V_{J0min}| < ks_r$$

Avec

$V_{J0max}$  valeur maximale obtenue à J0

$V_{J0min}$  valeur minimale obtenue à J0

$s_r$  écart type de répétabilité de la méthode ; 2.5 % à 0.1 µg/L

$k$  fractile d'ordre 0.95 de la loi de l'étendue réduite ; 3.31 pour trois répétitions

	Fougainville	Fond brûlé	Morne Figue	Nord plage	Cosson	SYLP	Eau ultrapure
Valeur max – Valeur min	0.001	0.007	0.002	0.002	0.000	0.003	0.001
$ks_r$	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
Etendue vérifiée	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

Tableau 3 : Validation des données de l'étude de stabilité

Le critère est respecté pour l'ensemble des matrices, l'étendue des mesures est vérifiée et validée (Tableau 3).

### Vérification de l'exactitude

En conformité avec la norme T90-240, le tableau 4 présente la vérification de l'exactitude des mesures réalisées lors du plan d'essai de stabilité.

Matrice	LQ (µg/L)	Dopage (µg/L)	Teneur mesurée matrice non dopée (µg/L)	Teneur théorique (µg/L)	Incertitude matériau préparé (k=1) (µg/L)	Incertitude analytique matrice non dopée (k=1) (µg/L)	Incertitude de la teneur théorique (k=1) (µg/L)	Teneur moyenne à J0 (µg/L)	Incertitude analytique de J0 (k=1) (%)	Incertitude analytique de J0 (µg/L)	Ecart normalisé
Fougainville	0,010	0,100	< 0,010	0,100	0,0030	0,0010	0,003	0,098	9,4	0,009	-0,21
Fond brûlé	0,010	0,100	< 0,010	0,100	0,0030	0,0010	0,003	0,129	9,3	0,012	2,32
Morne Figue	0,010	0,100	< 0,010	0,100	0,0030	0,0010	0,003	0,120	9,3	0,011	1,75
Nord Plage	0,010	0,100	< 0,010	0,100	0,0030	0,0010	0,003	0,111	9,3	0,010	1,01
Cosson	0,010	0,100	< 0,010	0,100	0,0030	0,0010	0,003	0,094	9,4	0,009	-0,63
SYLP	0,010	0,100	< 0,010	0,100	0,0030	0,0010	0,003	0,101	9,4	0,009	0,07
Eau milliQ	0,010	0,100	< 0,010	0,100	0,0030	0,0010	0,003	0,101	9,4	0,009	0,08

Tableau 4 : Vérification de l'exactitude par détermination de l'Ecart Normalisé (EN)

- *Incertitude matériau préparé* : tient compte de l'incertitude de la solution mère, et des incertitudes sur les dilutions
- *Incertitude matrice non dopée* : en conformité avec la norme, incertitude =  $\frac{LQ}{6\sqrt{3}}$
- *Incertitude analytique de J0* : incertitude de la méthode du laboratoire à ces niveaux de concentration.

Pour l'ensemble des matrices, le critère d'exactitude est vérifié, à l'exception de l'échantillon Fond Brûlé. Pour cet échantillon, on observe une surestimation significative de la teneur moyenne à  $J_0$  par rapport à la valeur ciblée. Aucune explication n'a été mise en évidence pour cette observation. Malgré cette surestimation les résultats sont acceptés et il en sera tenu compte le cas échéant dans les conclusions finales.

### 2.3.2. Représentation graphique des données

La représentation graphique des données a été réalisée avec les données normalisées par rapport aux concentrations à  $J_0$  pour chaque échantillon (Tableau 5 et Figure 1). La normalisation de chaque mesure est réalisée par matrice, et est calculé par :

$$\text{Concentration normalisée} = J_x / \bar{J}_0$$

Avec

$J_x$  mesure discrète à  $J_0$ ,  $J_1$  ou  $J_2$

$\bar{J}_0$  moyenne des mesure à  $J_0$ .

Pas de temps	Teneur en argent en $\mu\text{g/L}$						
	Fougainville	Fond brûlé	Morne Figue	Nord plage	Cosson	SYLP	Eau ultrapure
J0	0,999	0,978	1,008	0,996	0,995	1,010	1,002
J0	0,996	1,030	0,987	0,997	1,003	1,004	0,994
J0	1,006	0,992	1,005	1,007	1,002	0,987	1,004
J1	1,035	1,049	0,591	0,970	0,310	0,276	0,010
J1	1,026	1,073	0,563	0,994	0,350	0,327	0,007
J2	0,929	0,987	0,344	0,900	0,178	0,147	0,004
J2	0,937	0,977	0,413	0,899	0,207	0,218	0,004

Tableau 5 : Teneurs en argent normalisées de l'étude de stabilité en milieu nitrique

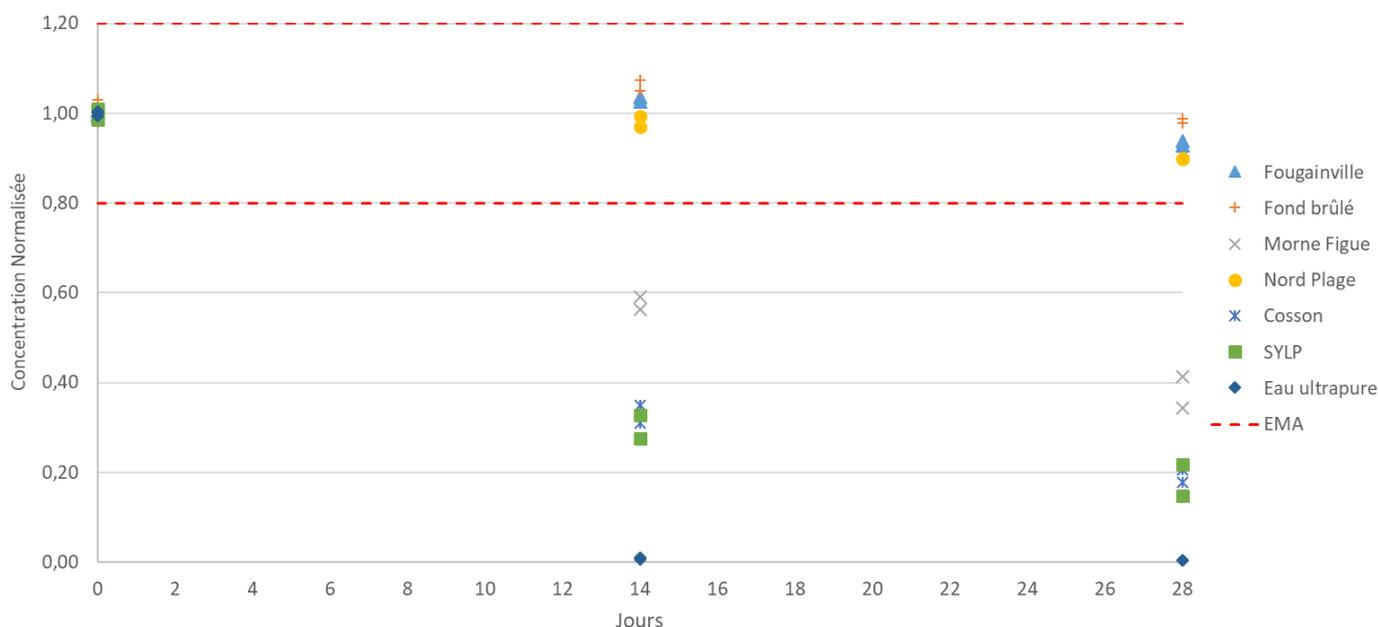


Figure 1 : Représentation graphique des données normalisées dans les conditions de l'étude de stabilité

## 2.4. CONCLUSION DE L'ETUDE

Pour les matrices *Fougainville*, *Fond brûlé* et *Nord plage*, la stabilité est vérifiée sur 28 jours dans les conditions de stockage de l'étude. Les matrices *Morne figue*, *Cosson*, *SYLP*, et l'*eau ultra-pure* ne respectent plus le critère de stabilité dès 14 jours (diminution de la concentration de plus 20%).

Il apparaît ici que la stabilité de l'argent dans les conditions de stockage recommandées par la NF EN ISO 5667-3 n'est pas suffisante pour l'ensemble des matrices de cette étude sur une durée de 30 jours. Des essais complémentaires ont été effectués parallèlement à cette étude de stabilité pour identifier les facteurs d'instabilité de l'argent en solution.

## 3. Essais Complémentaires

Les essais complémentaires ont été menés pour étudier les effets des facteurs d'influence sur la stabilité de l'argent en solution évoqués dans la littérature ou observés au laboratoire.

### 3.1.1. Chlorures

Parmi les nombreuses espèces chimiques pouvant être source de réactions et d'instabilité de l'argent (Acétate, Arséniate, Bromate, ...), les ions chlorures semblent être les principaux responsables [7] [8]. La réaction principalement mise en cause est la précipitation de chlorure d'argent  $\text{AgCl}_{(s)}$ . Cette réaction de précipitation semble être d'autant plus favorisée que les réactifs réagissent dans des proportions stœchiométriques. De plus, la présence de chlorure d'argent dans le milieu peut également contribuer à la transformation des ions  $\text{Ag}^+$  en  $\text{Ag}^0$  par photo-réduction ou par réactions d'oxydo-réduction.

A l'inverse, un excès d'ion chlorures dans le milieu semble favoriser le maintien de l'argent en solution par la formation de complexes de type  $[AgCl_2]$ ,  $[AgCl_3]^{2-}$ , ...

La figure 2 ci-dessous représente la teneur normalisée en argent au bout de 28j en fonction de la teneur en chlorures des échantillons. Sans que cela permette d'établir une relation de façon sûre, on observe un lien entre la stabilité de l'ion argent et la teneur en chlorure dans les matrices d'étude. Plus la teneur en chlorure est faible, moins l'ion argent est stable au cours du temps. Il faut cependant aussi noter que pour des teneurs en chlorures très proches, les comportements peuvent être très différents (*Morne Figue* et *Fond brûlé*). Il semble quand même qu'une faible charge saline de l'échantillon et notamment de chlorures soit un facteur défavorable à la stabilité (avec le cas extrême de l'eau ultrapure pour laquelle la stabilité est très faible).

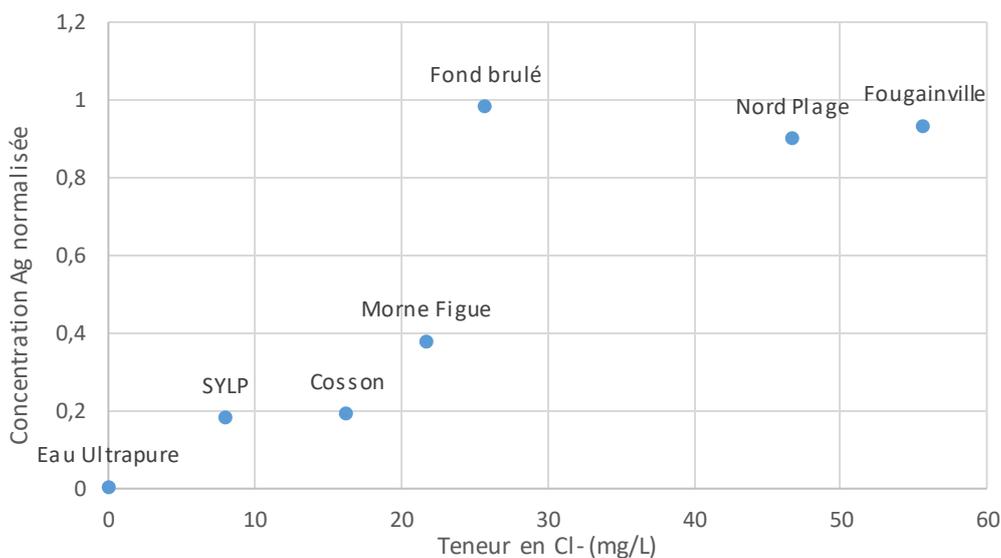


Figure 2 : Relation entre la teneur en chlorure dans les matrices et la teneur en argent dissous mesurée après 28 jours

Remarque : l'eau ultra-pure n'est pas exempte de chlorure, mais d'une teneur très inférieure à celle des matrices naturelles, elle est représentée à 0 mg/L dans ce graphique.

### 3.1.2. Agitation avant mesure

Il a été observé au laboratoire des effets liés à l'agitation des échantillons avant analyse. L'essai a été mené sur deux matrices dont la teneur en argent a diminué au cours du temps (*Cosson* et *SYLP*). Pour chaque matrice, deux tubes de 15 mL contenant la même solution dopée à 0,1 µg/L ont été stockés dans les mêmes conditions. Après 28 jours, l'un des tubes a été analysé sans agitation au préalable du tube, et l'autre agité par bain ultrason (5min) puis par agitateur vortex (10s).

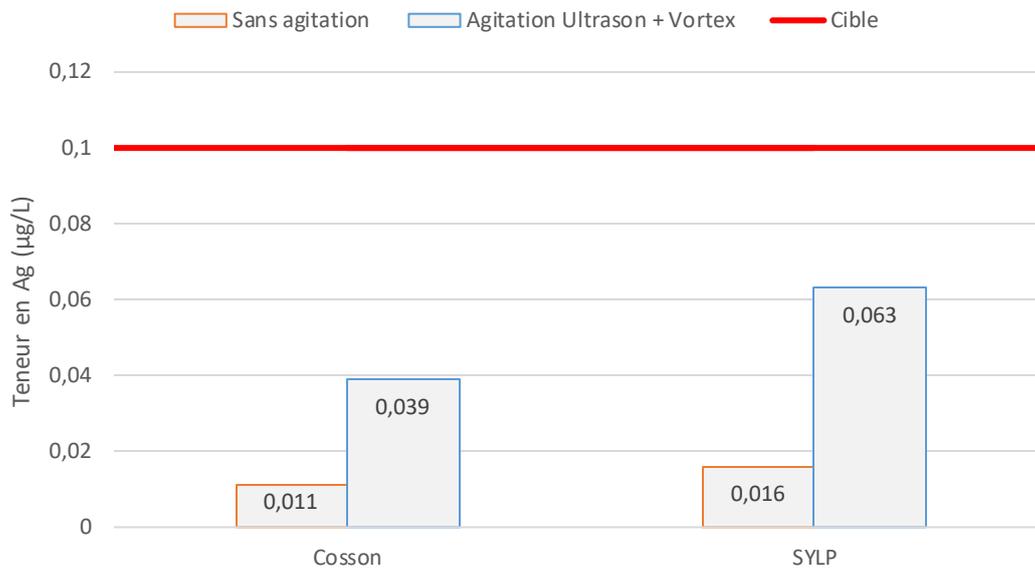


Figure 3 : Influence de l'agitation avant mesure de l'argent dissous en milieu nitrique

Ces résultats (Figure 3) indiquent que l'argent présent dans les tubes après 28 jours n'est que partiellement sous une forme dissoute. Après agitation, une mise en solution partielle est observée. Dans les deux conditions d'analyse, la teneur initiale en argent n'est pas retrouvée.

*Remarque : Les matrices dont la teneur en argent a diminué au cours du temps ont été analysées par SP-ICP-MS dans le but de quantifier la présence éventuelle de nanoparticules d'argent. Pour chaque matrice aucun signal n'a pu être observé indiquant l'absence de nanoparticules de tailles supérieures à 10 nm. Il semble donc que l'argent non dissous, probablement sous une forme  $\text{AgCl}(s)$ , soit déposé au fond des flacons ou soit adsorbé sur les parois, et que l'agitation permette une remise partielle en suspension ou en solution.*

Avec ces observations, il semble que l'ion argent se transforme (précipitation, complexation, ...) plus ou moins rapidement au cours du temps et que l'intensité et la cinétique de réaction dépendent notamment de la concentration en ions chlorures dans le milieu.

### 3.1.3. Température de stockage

La stabilité de l'argent dissous semble être également affectée par la température de conservation des échantillons.

Cela a pu être observé lors de la participation du BRGM à l'essai inter laboratoires 22M3A.3 d'AGLAE. Les consignes associées à l'essai précisait que l'échantillon devait être conservé à température ambiante et que l'analyse devait être réalisée au maximum 3 jours après réception, durée pendant laquelle la qualité de l'échantillon est considérée optimale.

Cependant, conformément aux pratiques du laboratoire et à certains documents normatifs, les échantillons de l'essai d'aptitude ont été réceptionnés et mis au froid à  $(3 \pm 2) ^\circ\text{C}$  et les mesures ont été effectuées 13 jours après réception.

L'échantillon de cet essai d'aptitude a été fabriqué à partir d'eau osmosée, acidifiée à 0.5 %  $\text{HNO}_3$  au minimum ( $\text{pH} < 2$ ) et dopée en Ag.

Les valeurs de caractérisation de la matrice (avant dopage et stabilisation) fournies par AGLAE étaient les suivantes (Tableau 6) :

	<b>22M3A.3</b>
<b>COT (mg de C/L)</b>	<0,3
<b>Conductivité à 25°C (µS/cm)</b>	120,5
<b>pH</b>	8 à 18,8 °C
<b>turbidité en NFU</b>	0,77

Tableau 6 : Caractéristiques de l'essai d'aptitude 22M3A.3 (AGLAE)

Les premières conclusions suite à la parution du rapport intermédiaire ont montré un écart important des mesures du BRGM vis-à-vis de la teneur cible, de même que 40% des laboratoires participants. Des reprises d'analyses effectuées 30 jours après ont confirmé les résultats initiaux.

Différentes conditions de durée et de température de conservation ont été testées sur cet échantillon. Elles sont résumées dans le tableau 6 ci-dessous dans l'ordre chronologique des essais réalisés. Les résultats en terme de teneur mesurée en argent sont présentés sous forme de taux de récupération par rapport à la valeur assignée de 76.54 µg/l.

Date	Conditions de stockage	Temps de conservation dans la condition de stockage	Temps écoulé depuis réception	Conditions de mesure	Taux de récupération
27/09/2022*	3 ± 2 °C*	13 jours*	13 jours*	Sans agitation*	53%*
27/10/2022	3 ± 2 °C	43 jours	43 jours	Sans agitation	53%
27/10/2022	3 ± 2 °C	43 jours	43 jours	Agitation Vortex	54%
28/10/2022	Température ambiante	1 jour	44 jours	Ultrasons	101%
28/11/2022	Température ambiante	32 jours	75 jours	Sans agitation	101%
28/11/2022	Température ambiante	32 jours	75 jours	Agitation Vortex	98%
28/11/2022	Température ambiante	32 jours	75 jours	Ultrasons	100%
05/12/2022	3 ± 2 °C	7 jours	82 jours	Agitation Vortex	43%
06/12/2022	3 ± 2 °C	8 jours	84 jours	Ultrasons	57%

Tableau 7 : Synthèse des différentes conditions de stockage et de mesures réalisées sur l'échantillon 22M3A.3 (AGLAE)

- \* : Mesure initiale

Suite à ces observations, une étude a été menée en collaboration avec l'association AGLAE pour confirmer et si possible mieux comprendre les effets de la température de stockage des échantillons à réception.

Lors de cette étude, quatre flacons en verre brun d'un même échantillon ont été fournis par AGLAE. Deux flacons sont stockés à température ambiante et à l'obscurité, et deux flacons ont été stockés au réfrigérateur à  $3^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$  et à l'obscurité. Les quatre échantillons ont été stockés dans ces conditions pour une durée de 24h après la date de réception (J). La matrice de l'échantillon ainsi que le dopage sont comparables à ceux de l'essai décrit ci-dessus. La valeur cible de l'échantillon est de  $77.73 \mu\text{g/L}$ .

Tous les échantillons sont analysés au cours d'une même séquence analytique. Les échantillons ont été analysés sans et avec filtration à  $0.45 \mu\text{m}$  (Tableau 8).

	Flacon A-1		Flacon A-2		Flacon A-3		Flacon A-4	
Conservation	Température ambiante et obscurité				Réfrigérateur et obscurité			
Filtration	Non filtré	$0.45\mu\text{m}$	Non filtré	$0.45\mu\text{m}$	Non filtré	$0.45\mu\text{m}$	Non filtré	$0.45\mu\text{m}$
Taux de récupération	99%	98%	102%	99%	100%	101%	100%	100%

Tableau 8 : Résultats de l'étude de stockage des échantillons AGLAE sur 24h

Les échantillons A-3 et A-4 ont été par la suite analysés à différents pas de temps (Tableau 9), sur une période prolongée pour suivre l'évolution de la teneur en argent. Sur toute la période d'étude les échantillons ont été stockés au froid.

	J+1	J+5	J+12	J+19
AGLAE Flacon A-3	100%	102%	102%	99%
AGLAE Flacon A-4	100%	101%	102%	99%

Tableau 9 : Taux de récupération de la teneur en argent des échantillons AGLAE sur 19 jours

Sur ces échantillons *a priori* comparables aux premiers échantillons, les observations constatées plus haut n'ont pas été confirmées : pour ces échantillons mis au froid, aucune diminution de concentration n'est observée.

Le bilan de ces quelques essais semble orienter vers le fait que la mise au froid des échantillons est défavorable à la stabilité de l'argent, sans que cela soit une condition suffisante pour expliquer la différence de taux de récupération. La solubilité du chlorure d'argent est fortement impactée par la température, et l'influence de la température semble croissante lorsque la teneur en chlorure diminue.

Ces échantillons sont de matrices proches, mais il est probable que de faibles variations de compositions (chlorures, etc.) induise des comportements différents de stabilité de l'argent en solution, accentué par la mise au froid.

Enfin, il faut noter que dans les 2 cas, la matrice des échantillons est une matrice très simple (eau osmosée) avec une teneur en chlorures très faible. Les résultats confirment que ce type de matrice peut générer des effets sur le recouvrement de l'argent.

## 4. Étude de stabilité en milieu nitrique et chlorhydrique

Si la trop faible quantité de chlorure peut impacter la stabilité de l'argent en solution, il peut être pertinent d'ajouter une quantité suffisante de chlorures pour le stabiliser.

Une seconde étude de stabilité a été menée en acidifiant par un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique à 0.25 % (v) chacun. La teneur en chlorure dans le milieu ainsi obtenue est de 0.025 M a minima, soit environ 800 mg/L de chlorure. Le protocole suivi est identique au premier plan décrit dans ce rapport. Les essais n'ont été réalisés que sur les échantillons ayant montré une diminution des teneurs en argent et sur une matrice « témoin » n'ayant pas montré d'instabilité en milieu nitrique seul (*Nord Plage*).

### 4.1. MATERIEL ET REACTIFS

- Tube Falcon polystyrène (15 mL)
- Tube Falcon polypropylène (50mL)
- Micropipettes
- ICP-MS AGILENT 7800
- Acide nitrique Optima 65 % m.
- Acide chlorhydrique 30 % m.
- Solution d'argent mono-élémentaire 10 mg/L
- Eau ultra-pure
- Matrices naturelles :
  - o Eau Souterraine (ESO) : *Morne Figue, Nord Plage*
  - o Eau de Surface (ESU) : *Cosson, SYLP*

### 4.2. METHODOLOGIE

#### 4.2.1. Protocole général

Le protocole suivi est le même que dans le précédent plan, issu du fascicule de documentation T90-240 « Lignes directrices pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau ».

#### 4.2.2. Domaine d'étude

##### Choix du DMAA et des critères d'acceptation

Le DMAA préconisée par la norme NF EN ISO 5667-3 est de 1 mois. Pour des motifs pratiques de calendrier, l'étude a été effectuée sur une période de 28 jours.

Pour répondre à l'objectif de l'étude, la valeur de l'Ecart Maximal Acceptable (EMA) pour l'étude de stabilité a été fixé à 20 % par rapport à la mesure initiale des échantillons dopés ( $J_0$ ). Cet écart est en accord avec l'incertitude élargie de la méthode d'analyse appliquée au niveau de concentration choisi.

##### Facteurs d'influence du DMAA

- Filtration : Les matrices sont filtrées à 0.45 $\mu$ m.

- Acidification : Les matrices sont acidifiées par un mélange d'acide :
  - o HCl 0.25 % (v)
  - o HNO<sub>3</sub> 0.25 % (v)
- Réfrigération : Les échantillons sont stockés au réfrigérateur à (3 ± 2) °C.

### Durée de l'étude

La durée de l'étude est de 28 jours avec deux pas de temps à 14 jours (J<sub>1</sub>) et 28 jours (J<sub>2</sub>). L'objectif étant de vérifier si l'argent est stable à J<sub>2</sub>.

### Niveau de concentration du paramètre mesuré

Le même niveau de concentration à 0.1 µg/L a été choisi pour cette étude

### Définition des matériaux d'essais et sélection des échantillons représentatifs

Quatre matrices naturelles utilisées dans le précédent plan d'expérience (*Morne Figue, Nord Plage, Cosson, SYLP*) sont utilisées pour cette étude. En complément de ces matrices, une eau ultra-pure est utilisée pour évaluer le potentiel de stabilité de l'argent dans ce milieu.

Leurs caractéristiques physico-chimiques sont présentées dans le tableau 1.

### Définition du plan d'essai

L'approche chronologique a été retenue.

Tous les dopages ont été réalisés à J<sub>0</sub>. Une mesure est effectuée à J<sub>0</sub>. Les échantillons dopés ont ensuite été stockés dans les conditions définies dans le plan et analysés à J<sub>1</sub> et J<sub>2</sub>

Conformément au FD T90-240, il est choisi de réaliser trois mesures dans des conditions de répétabilité à J<sub>0</sub>, et deux mesures pour les pas de temps suivant (J<sub>1</sub>, J<sub>2</sub>).

### Calcul de l'Ecart Minimal Quantifiable (EMQ)

Dans le cas d'une étude chronologique, le calcul s'effectue de la manière suivante :

- Ecart type de fidélité intermédiaire de la méthode ( $S_{Fi}$ ) = 10 %
- EMA = 20 %

$$EMQ = 2 \times 10 \sqrt{\frac{1}{3} + \frac{1}{2}} = 18.25 \%$$

$$EMQ < EMA$$

L'écart minimal quantifiable est inférieur à l'écart maximal acceptable, Le choix de l'EMA est donc validé.

### Réalisation des essais

Un volume de 100 mL de chaque matrice est filtré à 0.45 µm et acidifié par HCl 0.25 % (v) et HNO<sub>3</sub> 0.25 % (v). Une mesure de pH est effectuée, le pH est inférieur à 2 pour chacune des matrices. Un aliquote est prélevé pour effectuer une mesure initiale avant dopage. Les matrices sont ensuite dopées avec une solution d'argent monoélémentaire pour atteindre une teneur de 0.1 µg/L.

Pour chaque matrice, 7 tubes Falcon de 15 mL en polystyrène sont remplis avec 10 mL, soit un total de 35 tubes. Chaque tube correspond à un point de mesure effectué à J<sub>0</sub> (trois répliques), J<sub>1</sub> et J<sub>2</sub> (deux répliques).

A l'exception des tubes du pas de temps J<sub>0</sub>, les flacons sont par la suite stockés à (3 ± 2) °C et à l'obscurité en attendant leur mesure à J<sub>1</sub> et J<sub>2</sub>.

Au cours des séquences analytiques, tous les contrôles qualité étaient conformes aux critères qualité du laboratoire, validant ainsi l'intégralité des données acquises.

### 4.3. RESULTATS

Les résultats du plan d'essai de stabilité sont présentés ci-dessous.

Pas de temps	Teneur en argent en µg/L				
	Morne Figue	Nord plage	Cosson	SYLP	Eau ultra-pure
avant J <sub>0</sub>	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01	< 0.01
J <sub>0</sub>	0.102	0.103	0.105	0.102	0.101
	0.101	0.100	0.101	0.095	0.096
	0.101	0.099	0.102	0.095	0.099
J <sub>1</sub>	0.102	0.098	0.091	0.103	0.094
	0.103	0.102	0.098	0.105	0.098
J <sub>2</sub>	0.100	0.098	0.084	0.093	0.104
	0.100	0.098	0.094	0.089	0.100

Tableau 10 : Teneurs en argent mesurées au cours de l'étude de stabilité

#### 4.3.1. Validation des données

##### Vérification de l'étendue des mesures à J<sub>0</sub>

Cette validation est réalisée en utilisant la loi de l'étendue réduite en s'assurant que :

$$|V_{J0max} - V_{J0min}| < ks_r$$

Avec

$V_{J0max}$  valeur maximale obtenue à J<sub>0</sub>

$V_{J0min}$  valeur minimale obtenue à J<sub>0</sub>

$s_r$  écart type de répétabilité de la méthode ; 2.5 % à 0.1 µg/L

$k$  fractile d'ordre 0.95 de la loi de l'étendue réduite ; 3.31 pour trois répétitions

	Morne Figue	Nord plage	Cosson	SYLP	Eau ultrapure
Valeur max – Valeur min	0.001	0.004	0.004	0.007	0.005
$ks_r$	0.008	0.008	0.008	0.008	0.008
Etendue vérifiée	Oui	Oui	Oui	Oui	Oui

Tableau 11 : Validation des données de l'étude de stabilité (HCl – HNO<sub>3</sub>)

Le critère est respecté, les données sont validées (Tableau 11).

### Vérification de l'exactitude

L'exactitude est vérifiée par un calcul d'écart normalisé selon la norme FD T90-240, les résultats sont présentés dans le tableau 12.

Matrice	LQ (µg/L)	Dopage (µg/L)	Teneur mesurée matrice non dopée (µg/L)	Teneur théorique (µg/L)	Incertitude matériau préparé (k=1) (µg/L)	Incertitude analytique matrice non dopée (k=1) (µg/L)	Incertitude de la teneur théorique (k=1) (µg/L)	Teneur moyenne à J0 (µg/L)	Incertitude analytique de J0 (k=1) (%)	Incertitude analytique de J0 (µg/L)	Ecart normalisé
Morne Figue	0,010	0,100	< 0,010	0,100	0,003	0,001	0,003	0,101	9,4	0,009	0,10
Nord Plage	0,010	0,100	< 0,010	0,100	0,003	0,001	0,003	0,101	9,4	0,009	0,10
Cosson	0,010	0,100	< 0,010	0,100	0,003	0,001	0,003	0,103	9,4	0,010	0,29
SYLP	0,010	0,100	< 0,010	0,100	0,003	0,001	0,003	0,097	9,4	0,009	-0,31
Eau milliQ	0,010	0,100	< 0,010	0,100	0,003	0,001	0,003	0,099	9,4	0,009	-0,10

Tableau 12 : Vérification de l'exactitude par détermination de l'Ecart Normalisé (EN)

Pour l'ensemble des matrices, le critère d'exactitude est vérifié.

### 4.3.2. Représentation graphique des données

La représentation graphique des données (Figure 4) a été réalisée avec les données normalisées par rapport aux concentrations à J<sub>0</sub> pour chaque échantillon, présentées dans le Tableau 13. La normalisation de chaque mesure est réalisée par matrice, et est calculé par :

$$\text{Concentration normalisée} = J_x / \bar{J}_0$$

Avec

$J_x$  mesure discrète à J<sub>0</sub>, J<sub>1</sub> ou J<sub>2</sub>

$\bar{J}_0$  moyenne des mesure à J<sub>0</sub>.

Pas de temps	Teneur en argent en µg/L				
	Morne Figue	Nord plage	Cosson	SYLP	Eau ultrapure
J0	1,004	1,023	1,022	1,047	1,023
J0	0,999	0,992	0,986	0,981	0,970
J0	0,997	0,985	0,992	0,971	1,006
J1	1,008	0,971	0,888	1,056	0,956
J1	1,013	1,011	0,954	1,083	0,999
J2	0,982	0,971	0,820	0,960	1,053
J2	0,988	0,976	0,921	0,914	1,015

Tableau 13 : Teneurs en argent normalisées de l'étude de stabilité en milieu chlorhydrique et nitrique

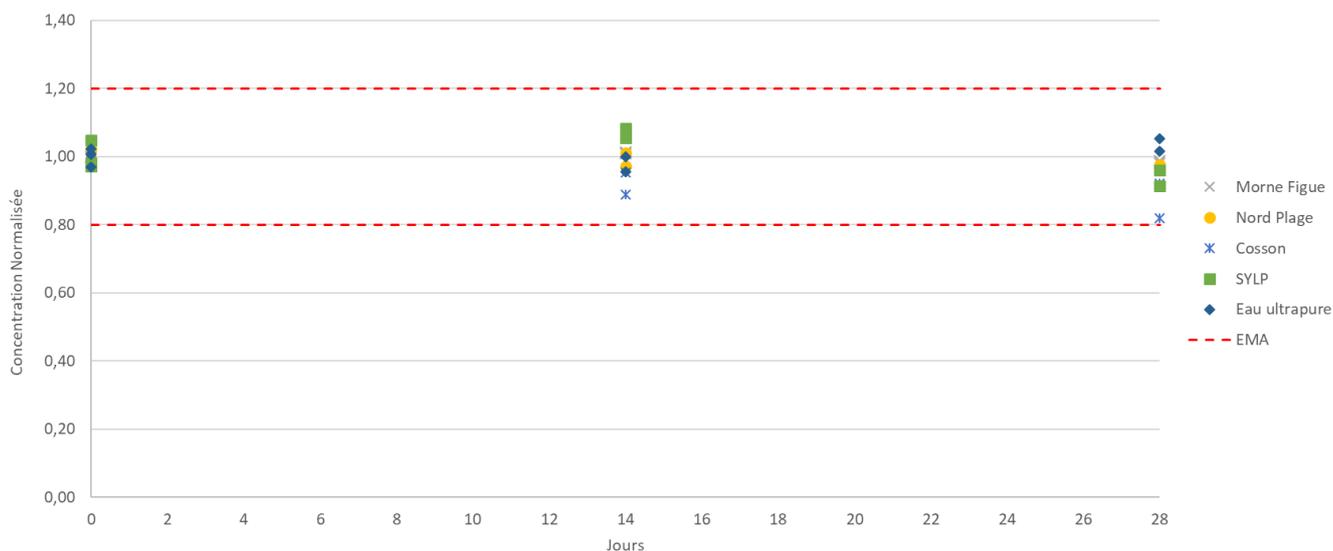


Figure 4 : Représentation graphique des données normalisées (stabilisation HCl 0.25 % vol. – HNO<sub>3</sub> 0.25 % vol.)

Pour tous les échantillons testés, qui ont montré une instabilité en présence uniquement d'acide nitrique (§2.4), l'ajout d'HCl permet une conservation des échantillons jusqu'à 28 jours, y compris dans l'eau ultrapure.

### 4.3.3. Stockage à température ambiante et à la lumière

Des essais parallèles ont été menés sur les mêmes matrices à température ambiante et avec exposition à la lumière pour observer le comportement de l'argent dissous. Les mesures ont été réalisées dans les mêmes séquences analytiques que celles de l'étude de stabilité ci-dessus (figure 5).

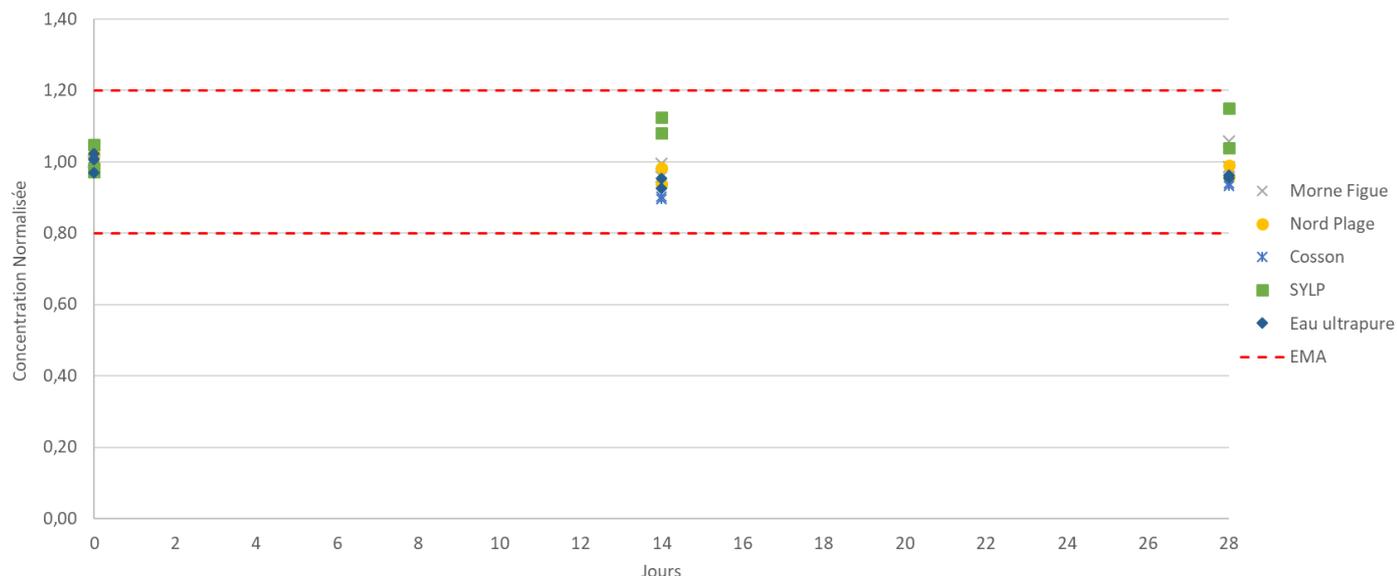


Figure 5 : Stabilité de l'argent dissous pour des matrices stockées à la lumière, à température ambiante (stabilisation HCl 0.25 % (v) – HNO<sub>3</sub> 0.25 % (v))

Les matrices sont stables sur la même période de temps lorsqu'elles sont stockées à température ambiante et exposées à la lumière. La teneur en chlorure semble suffisante pour éviter la précipitation de AgCl<sub>(s)</sub> en favorisant la formation de complexes anioniques du type AgCl<sub>n</sub> (n>1)

## 4.4. CONCLUSION DE L'ETUDE

Pour l'ensemble des matrices étudiées, la stabilité a été vérifiée sur 28 jours dans les conditions de stockage de cette étude. Les matrices considérées instables après 14 jours en milieu HNO<sub>3</sub> 0.5 % (v) sont stabilisées sur cette même période de 28 jours dès lors que la matrice est acidifiée par un mélange HCl 0.25 % (v) et HNO<sub>3</sub> 0.25 % (v)

La matrice « témoin » stable sur 28 jours en milieu HNO<sub>3</sub> 0.5 % (v) (*Nord Plage*) est également stable sur 28 jours en milieu HCl 0.25 % (v) et HNO<sub>3</sub> 0.25 % (v)

L'excès de chlorure dans le milieu semble donc avoir, sur ces échantillons, un effet de stabilisant de l'argent dans les matrices naturelles. Par ailleurs, dans ces conditions, il semble que le stockage au froid ou à température ambiante ne perturbe pas la stabilité de l'argent.

## 5. Conclusion

Cette étude a permis de tester la stabilité de l'argent dans des échantillons d'eau de surface et d'eau souterraine, dans différentes conditions notamment de délais, de température, et de réactifs de conservation.

Les essais ont été conduits suivant le fascicule de documentation FD T90-240. Sept échantillons ont été choisis pour les essais (2 échantillons d'eau de surface, 4 échantillons d'eau souterraine, et de l'eau ultrapure). Avec une conservation en milieu acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) 0.5% (v) (requis dans la NF EN ISO 17294-2), 3 des 7 échantillons ont montré des diminutions de concentration de 40 à 100% après 14 jours et de 60 à 100% après 28 jours. Le délai maximum de conservation recommandé par la norme NF EN ISO 5667-3 d'un mois dans ces mêmes conditions ne semble donc pas pertinent. L'utilisation d'acide nitrique à hauteur de 0.5 % (v) s'avère insuffisante pour garantir de façon systématique la stabilité de l'argent sur une durée de 30 jours. Les ions chlorures, s'ils sont présents en trop faible quantité dans le milieu, participent à des réactions de précipitation de l'argent sous la forme  $\text{AgCl}_{(s)}$ . Une conservation au froid semble également défavorable à la stabilité de l'argent, sans que l'effet soit systématique.

D'autres essais ont permis de tester une conservation des mêmes échantillons d'eau dans un milieu acide nitrique/acide chlorhydrique. Lorsque la concentration en chlorure est suffisamment importante, des espèces chimiques stables en solution se forment (comme  $\text{AgCl}_2^-$  par exemple) et permettent de maintenir l'argent sous une forme dissoute complexée. L'acide chlorhydrique peut donc jouer un rôle d'acidification des matrices et de stabilisation de l'argent. Par l'ajout de 0.25 % (v) d'acide chlorhydrique et 0.25% d'acide nitrique, toutes les matrices testées avec cette condition sont stables sur une période de 28 jours, que ce soit en stockant l'échantillon au froid et à l'obscurité ou à température ambiante et à la lumière.

Il reste que la chimie de l'argent en solution apparaît comme très complexe. D'autres paramètres physico-chimique des échantillons ou facteurs peuvent influencer sur cette stabilité et n'ont pas été investigués dans le cadre de cette étude. En particulier, de très nombreux ions peuvent réagir avec l'argent et entraîner des réactions de complexation et surtout de précipitation. Parmi ces ions, il est possible de citer arsenic, bromures, chlorures, iodures, carbonates, chromate, cyanures, oxalate, sulfates, sulfures, tartrate, thiocyanates, ...

Ces résultats doivent donc être confirmés dans d'autres cadres et pour d'autres types d'échantillons mais d'ores et déjà ils conduisent à remettre en question les exigences des normes NF EN ISO 5667-3 et NF EN ISO 17294-2. Si la solution d'utilisation de réactifs de conservation mixte acide nitrique/acide chlorhydrique s'avérait favorable à la stabilité de l'argent des études devraient être lancées pour étudier la stabilité de l'ensemble des paramètres (plus de 60) listés dans la norme NF EN ISO 17294-2.

## 6. Remerciements

Nous remercions l'association AGLAE pour leur collaboration dans l'étude d'impact de la mise au froid et de la filtration des échantillons sur la stabilité de l'argent en solution.

## 7. Bibliographie

1. **P. Moreau, J.P. Ghestem**, « Etude de la stabilité de sotalol, béflubutamide, N-butylbenzènesulfonamide (NBBS) et N,N-diméthyl-N'-p-tolylsulphamide (DMST) dans des échantillons d'eau de surface » AQUAREF 2017 – BRGM/RP-67510-FR (2017)
2. **P. Moreau, J. P. Ghestem, B. Lepot, F. Botta**, "Délais de mise en analyse de paramètres surveillés dans les eaux naturelles continentales : synthèse documentaire et premières recommandations opérationnelles - AQUAREF 2015 - BRGM/RP-65507-FR", (2015).
3. **AFNOR**, NF EN ISO 5667-3 : « Qualité de l'eau – Echantillonnage – Partie 3 : Conservation et manipulation des échantillons d'eau »
4. **AFNOR**, NF EN ISO 17294-2 : « Qualité de l'eau – Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) – Partie 2 : dosage des éléments sélectionnés y compris les isotopes d'uranium »
5. **AFNOR**, FD T90-240 : « Lignes directrice pour la conduite et la validation d'études de stabilité des paramètres physico-chimiques dans le domaine de l'eau »
6. **Ministère de la Transition Écologique et Solidaire**, « Avis relatif aux limites de quantification des couples paramètre-matrice de l'agrément des laboratoires effectuant des analyses dans le domaine de l'eau et des milieux aquatiques » Journal Officiel de la République Française du 19 octobre 2019
7. **J.J. Fritz** Thermodynamic properties of chloro-complexes of silver chloride in aqueous solution. J Solution Chem 14, 865–879 (1985). <https://doi.org/10.1007/BF00646296>
8. **P. Gaines**, Samples containing silver - sample preparation guide, Inorganic ventures
9. **R. Charpentier**, Rapport de comparaison interlaboratoires AGLAE 22M3A.3



**RÉPUBLIQUE  
FRANÇAISE**

*Liberté  
Égalité  
Fraternité*

**Centre scientifique et technique**

3, avenue Claude-Guillemain

BP 36009

45060 – Orléans Cedex2 – France

Tél. : 02 38 64 34 34

**Direction régionale ou UTAM**

Adresse

Tél. :

[www.brgm.fr](http://www.brgm.fr)



Géosciences pour une Terre durable

**brgm**