

Application de la DGT pour la quantification de As, Sb, Se et V dissous labiles dans les eaux de surface

Références de la méthode

La méthode qui suit est dérivée des publications suivantes

- Davison, W.; Zhang, H., In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* **1994**, 367 (6463), 546-548.
- Luo, J.; Zhang, H.; Santner, J.; Davison, W., Performance characteristics of diffusive gradients in thin films equipped with a binding gel layer containing precipitated ferrihydrite for measuring arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V). *Analytical Chemistry* **2010**, 82 (21), 8903-8909.

Code SANDRE de la méthode

Généralités

Nom de la famille de substances

Eléments traces métalliques (métaux et métalloïde) : As, V, Se, Sb

Codes SANDRE des substances

Antimoine : 1376
Arsenic : 1369
Sélénium : 1385
Vanadium : 1384

Type de dispositif

Technique du gradient de diffusion en couche mince. Diffusive Gradient in Thin film (DGT)

Matrice analysée

Milieu échantillonné : eaux douces de surface, matrice finale : HNO₃, 1M

Principe et Théorie

Le système DGT permet le piégeage et la préconcentration des éléments traces (métaux et métalloïdes) dissous labiles dans l'eau. Il est composé d'un support plastique, sur lequel sont disposés successivement une résine réceptrice en polyacrylamide à base de ferrihydrite, un hydrogel de diffusion et une membrane de protection (filtre de porosité 0,45 µm) (Figure 1). L'ensemble est maintenu par une bague scellante en plastique présentant une ouverture circulaire. La membrane est en contact avec le milieu échantillonné au travers de cette ouverture qui constitue la surface d'échange du système. Pour les systèmes DGT classiques, l'aire, A, de l'ouverture est de 3,14 cm².

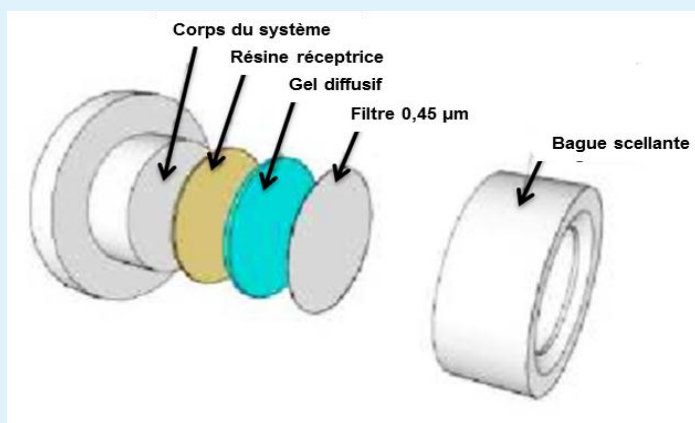


Figure 1 : Schéma de montage d'un dispositif DGT (repris de Bennett et al., 2011)

Les éléments traces en solution se trouvent sous forme ionique libre, ou sous forme de complexes inorganiques ou organiques (Figure 2). Les ions libres et les complexes métalliques facilement dissociables peuvent migrer dans le gel diffusif, puis se fixer de manière irréversible sur la résine réceptrice (Figure 2). La DGT mesure la fraction « labile » des métaux/métalloïdes.

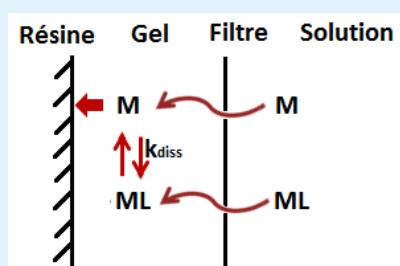


Figure 2 : Principe de fonctionnement de la DGT. M : métal libre, L : ligand, k_{diss} : constante cinétique de dissociation du complexe ML

La fraction échantillonnée (i.e., fraction labile) correspond à la concentration en métal dissous fixé sur la résine à la fin de la période d'exposition. Cette fraction dépend :

- de la concentration en métal/métalloïde dans le milieu échantillonné, ainsi que de la spéciation du métal en solution (ex. : As(III), As(V), Sb(V), Se(VI), Se(IV), V(V), Luo et al., 2010 ; Price et al., 2013),
- des caractéristiques du système DGT utilisé (ex. : nature du filtre, épaisseur du gel, surface de gel exposé) influençant la vitesse de diffusion des ions métalliques,
- des conditions d'exposition des DGT (ex. : température, courant, biofouling)
- du protocole de traitement des résines en laboratoire après exposition des DGT (ex. : éluant et facteur d'éluion utilisés).

Après exposition, la concentration moyenne en métal/métalloïde labile dans milieu aquatique (C_{lab}) est estimée par l'équation 1 :

$$C_{lab} = \frac{M \Delta g}{t_{AD}} \quad (\text{eq. 1})$$

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

Fraction échantillonnée

Protocole analytique

Préparation, exposition et conservation des dispositifs et des échantillons

Conditionnement et préparation des échantillonneurs

- Nature de la phase réceptrice

- Préparation et conservation avant exposition

Pour l'analyse des métaux et métalloïdes : As, Sb, Se et V, la DGT est préparée avec un gel diffusif en polyacrylamide et une résine à base de ferrihydrite, $(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Les systèmes DGT peuvent être achetés prêts à l'emploi (DGTResearch, Lancaster, UK). Alternativement, si les résines et les gels sont achetés à part, le montage des DGT doit être réalisé au laboratoire en conditions ultra-propres (salle blanche, hotte à flux laminaire, matériel nettoyé à l'acide nitrique ultra-pur, gants nitriles non poudrés,...). Il s'agit d'installer sur le corps du système la résine réceptrice à base de ferrihydrite, le gel diffusif en polyacrylamide et un filtre préalablement nettoyé à l'acide nitrique, puis de fermer l'ensemble avec la bague scellante (Figure 3).

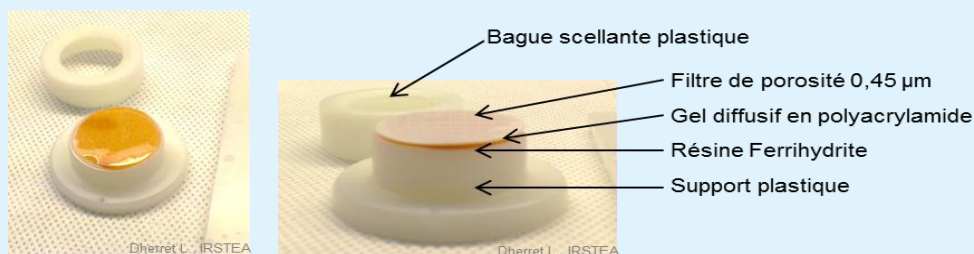


Figure 3 : Montage du système DGT.

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

Exposition des échantillonneurs

- Durée

- Disposition (colonne d'eau ou sédiment, description du dispositif contenant les échantillonneurs)

- Conditions (vitesse du courant, T°, conductivité, etc.)

- Contrôle qualité (blancs d'exposition)

Quelques heures à quelques jours selon le niveau de concentration dans le milieu. Une détérioration de la capacité complexante des résines est observée après 38 jours (Luo et al., 2010).

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

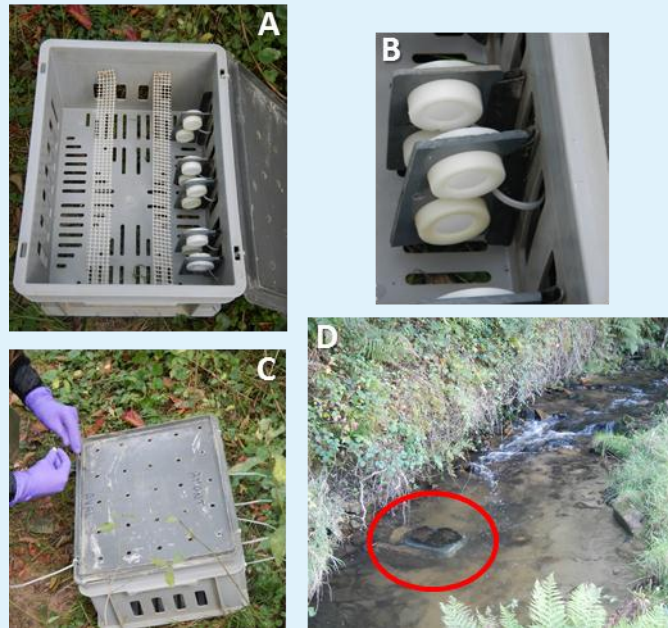


Figure 4 : Exemple de positionnement des dispositifs contenant les DGT dans une rivière

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

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

Les performances du système DGT à base de ferrihydrite ont été démontrées pour des solutions synthétiques de force ionique de 1 à 100 mmol/L^{-1} et des gammes de pH de 3 à 8 pour As et Sb, de 3 à 7,8 pour Se et de 5 à 8 pour V.

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

Récupération et élution / dialyse de la phase réceptrice - Récupération - Extraction - Elution - Dialyse - Purification (cartouche, nature et volume du solvant d'élution, évaporation) - Autres	Les DGT sont récupérées avec des gants nitriles, rincées à l'eau du site en prenant soin de ne pas altérer les membranes. Les DGT sont placées dans des sachets en plastiques propres et ramenées au laboratoire dans des glacières. Sans objet Sous 24 à 48 heures après récupération, les DGT sont démontées en conditions ultra-propres (salle blanche, sous hotte à flux laminaire). Chaque résine est récupérée et placée dans un tube à élution (PP) préalablement lavé (HNO₃, 1 M). L'élution est réalisée en ajoutant 2,5 mL d'acide nitrique suprapur 1M dans les tubes à élution, pendant 24 h au minimum et sans agitation (la résine doit être totalement immergée dans l'acide). L'éluat est transféré dans un autre tube et dilué avant analyse par ICP-MS. Sans objet Sans objet
- Précautions particulières	L'ensemble du matériel plastique (polycarbonate ou polyéthylène) utilisé pour le montage, le démontage des DGT ou au contact des systèmes pendant les différentes étapes de préparation doit être préalablement nettoyé à l'acide nitrique suprapur, 10% (v/v) pendant minimum 24 h et soigneusement rincé à l'eau ultrapure (18,2 MΩ/cm). Le contrôle de la contamination doit être réalisé par la réalisation de « blancs résines » ou « blancs laboratoires » : systèmes DGT montés, et résines éluées et traitées comme des échantillons réels, et de « blancs élution » : analyse de l'acide utilisé lors de l'élution des résines. Ces « blancs élution » sont réalisés afin de contrôler le niveau de contamination de l'acide et du matériel en contact avec les résines. Ils subissent l'ensemble du protocole de conditionnement des éluats (résine + acide d'élution) depuis l'étape d'élution jusqu'au dosage. Aussitôt après le montage, les systèmes DGT sont conservés individuellement dans des sachets en plastique fermés hermétiquement. Après exposition et retrait du cours d'eau, les systèmes DGT sont mis en sachet individuellement jusqu'au laboratoire. L'ensemble des manipulations au laboratoire doit être réalisé sous hotte à flux laminaire dans une atmosphère contrôlée (idéalement en salle blanche). En laboratoire et sur le terrain, la manipulation des systèmes DGT se fait avec des gants nitriles.

Analyse

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

La méthode analytique pour mesurer les métaux et les métalloïdes dans les éluats DGT est celle de la mesure des métaux dans les eaux par ICP-MS (NF EN ISO 17294-2). La matrice de l'éluat est de l'acide nitrique HNO_3 1M.

Correction par les rendements

La masse, M , de métal accumulé sur la résine est déterminée à partir de l'équation 2 :

$$M = C_e(V_{\text{acide}} + V_{\text{résine}})/f_e \quad (\text{eq. 2})$$

Où C_e est la concentration en éléments traces mesurée dans l'éluat, V_{acide} : le volume d'acide ajouté pour l'élution, $V_{\text{résine}}$ le volume de la résine et f_e le facteur d'élution (Tableau 1).

Le facteur d'élution, f_e , permet de corriger la masse calculée en fonction de l'élément analysé et de l'éluant utilisé (Tableau 1). Pour des DGT commerciales, le volume de la résine est de 0,15 mL.

Tableau 1 : Facteurs d'élution (f_e) pour As, Se, V et Sb déterminés pour une résine à base de ferrihydrite précipitée élue dans HNO_3 1M suprapur. Le coefficient de variation a été calculé sur 11 réplicats (Luo et al., 2010).

	1M HNO_3
As	$0,78 \pm 0,048$
Se	$0,79 \pm 0,023$
V	$0,63 \pm 0,017$
Sb	$0,85 \pm 0,035$

Effets de matrice

Non

Dilution(s)

L'éluat est dilué avant analyse au volume et au pourcentage d'acidité nécessaires pour un dosage par ICP-MS (cf. § **Technique analytique utilisée**).

Utilisation des blancs DGT

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

Etalonnage, validation et calcul des concentrations labiles ?

Etalonnage des échantillonneurs en laboratoire

- Schéma et fonctionnement du dispositif d'étalonnage

- Taux d'échantillonnage et constantes d'équilibre

- Coefficients de diffusion

L'étalonnage des DGT commercialisées n'est pas nécessaire car les paramètres de calibration ont été établis au préalable par le fournisseur (Tableau 2, Tableau 3, DGTResearch, Lancaster, UK). En revanche, lorsque les résines et les gels sont préparés en laboratoire à partir des protocoles décrits dans la littérature (Luo et al., 2010), certains paramètres doivent être déterminés.

L'épaisseur des résines doit être mesurée afin de déterminer le volume des résines ($V_{résine}$, eq. 2). Dans le cas où les gels diffusifs sont réalisés en laboratoire, il est indispensable de déterminer les coefficients de diffusion des différents éléments traces à travers le gel diffusif (§ **Correction par les rendements**).

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

Les coefficients de diffusion sont donnés par le fournisseur (Tableau 2) ou issus de la littérature (Tableau 3). Ils peuvent être évalués par des tests en laboratoire sur les systèmes DGT ou par l'utilisation de cellules de diffusion.

Tableau 2 : Coefficients de diffusion ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C) indiqués par le fournisseur (DGT Research) pour As(V), Se(VI), V(V) et Sb(V) dans les gels diffusifs mesurés par cellule de diffusion et système DGT à partir d'une solution 0,01M NaNO_3 (Luo et al., 2010).

	Coefficients de diffusion	
	Cellule de diffusion	Système DGT
As(V)	5,18	5,25
Se(VI)	6,12	5,83
V(V)	6,48	6,26
Sb(V)	5,4	5,46

Tableau 3 : Coefficients de diffusion ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ à 25°C) issus de la littérature pour As(V), As(III), Se(IV), Se(VI), et V(V) dans les gels diffusifs mesurés par cellule de diffusion et par système DGT à partir d'une solution 0,01M NaNO_3 (Price et al., 2013).

	Price et al., 2013		Littérature
	Cellule de diffusion	Système DGT	Cellule de diffusion et/ou système DGT
As(V)	$6,10 \pm 0,06$	$6,05 \pm 0,05$	$5,2^a$; $6,01^b$; $5,21^c$; $6,83^d$; $4,85^e$
As(III)	$7,65 \pm 0,09$	$7,45 \pm 0,04$	$10,5^d$; $6,40^f$
Se(IV)	$7,30 \pm 0,08$	$7,05 \pm 0,07$	$8,91^d$
Se(VI)	$7,22 \pm 0,08$	$7,10 \pm 0,05$	$6,1a$; $7,44^d$
V(V)	$6,70 \pm 0,06$	$6,73 \pm 0,08$	$6,5^a$; $6,72/6,66^c$

a : Luo et al. (2010), b : Fitz et al. (2003), c : Osterlund et al. (2010), d : Bennett et al. (2010), e : Panther et al. (2008)

Evaluation des paramètres d'étalonnage in situ

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

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

Calcul de la concentration labile Niveau de validation selon Norman	L'ensemble des paramètres précédemment définis permet de calculer la concentration labile de l'élément analysé en tenant compte du temps de déploiement du dispositif et de la température moyenne durant la période d'exposition (eq. 1). Sans objet
Calculs d'incertitude	L'incertitude sur les concentrations labiles obtenues a été évaluée par la mesure de la répétabilité sur les triplicats La moyenne des répétabilités relatives « instantanées » obtenues sur chacun des n points de mesure dans les rivières s'exprime par l'expression mathématique suivante, eq :4 $s_{\text{répétabilité}}(\%) = \sqrt{\frac{\sum_{p,r} s_{p,r}^2(\%) }{n}} \quad (\text{eq. 4})$ expression dans laquelle la répétabilité relative « instantanée » en 1 point de mesure se calcule par l'écart type relatif, eq. 5 $s_{p,r}(\%) = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{p=3} (x_i - \bar{x})^2}{p-1}}}{\bar{x}} \quad (\text{eq. 5})$ avec p = 3 mesures effectuées par les 3 DGT et $\bar{x}$ la moyenne de ces 3 mesures La répétabilité instantanée moyenne est de 85% pour n=37 mesures de la concentration en As labile (soit 3xn=111 DGT). pour des déploiements dans des milieux contrastés en termes de contamination (0,32 µg/L < C_{labile} < 11,4 µg/L). Le jeu insuffisant de données n'a pas permis d'évaluer de façon satisfaisante la répétabilité pour les éléments Sb, Se et V ([C]_{DGT} < LQ).
Intercalibration /Intercomparaison?	
Limites et développements ultérieurs	Des travaux récents ont documenté l'impact de la nature des filtres utilisés en regard avec le développement de biofilm pouvant entrainer des modifications de la diffusion des éléments As, Cd, Cu, Ni étudiés (Buzier et al., 2014), et l'impact du développement d'une couche limite de diffusion sur le piégeage de certains éléments (Buzier et al., 2014). Les résultats et les conclusions de ces études sont à prendre en considération dans le cas de déploiements longs avec développement important de biofilms sur les membranes (Mazella et al., 2011) ainsi que dans le cas de déploiements en milieu faiblement agité (courant < 0,02 m/s et épaisseur du gel < 0,70 mm, Gimpel et al., 2001).

Contacts

Auteurs	Larrose Aurélie, Lysiane Dherret, Aymeric Dabrin , Marina Coquery
----------------	---

Institut	Irstea Centre de Lyon-Villeurbanne
Adresses mail	aymeric.dabrin@irstea.fr
Partenaires	

Références

- Bennett, W. W.; Teasdale, P. R.; Panther, J. G.; Welsh, D. T.; Jolley, D. F., Speciation of dissolved inorganic arsenic by diffusive gradients in thin films: Selective binding of As III by 3-mercaptopropyl-functionalized silica gel. *Analytical Chemistry* **2011**, 83 (21), 8293-8299.
- Bennett, W. W.; Teasdale, P. R.; Panther, J. G.; Welsh, D. T.; Jolley, D. F., New diffusive gradients in a thin film technique for measuring inorganic arsenic and selenium(IV) using a titanium dioxide based adsorbent. *Analytical Chemistry* **2010**, 82 (17), 7401-7407.
- Buzier, R.; Charriau, A.; Corona, D.; Lenain, J. F.; Fondanèche, P.; Joussein, E.; Poulier, G.; Lissalde, S.; Mazzella, N.; Guibaud, G., DGT-labile As, Cd, Cu and Ni monitoring in freshwater: Toward a framework for interpretation of in situ deployment. *Environmental Pollution* **2014**, 192, 52-58.
- Davison, W.; Zhang, H., In situ speciation measurements of trace components in natural waters using thin-film gels. *Nature* **1994**, 367 (6463), 546-548.
- Fitz, W. J.; Wenzel, W. W.; Zhang, H.; Nurmi, J.; Štipek, K.; Fischerova, Z.; Schweiger, P.; Köllensperger, G.; Ma, L. Q.; Stinger, G., Rhizosphere Characteristics of the Arsenic Hyperaccumulator *Pteris vittata* L. and Monitoring of Phytoremoval Efficiency. *Environmental Science and Technology* **2003**, 37 (21), 5008-5014.
- Gimpel, J.; Zhang, H.; Hutchinson, W.; Davison, W., Effect of solution composition, flow and deployment time on the measurement of trace metals by the diffusive gradient in thin films technique. *Analytica Chimica Acta* **2001**, 448 (1-2), 93-103.
- Luo, J.; Zhang, H.; Santner, J.; Davison, W., Performance characteristics of diffusive gradients in thin films equipped with a binding gel layer containing precipitated ferrihydrite for measuring arsenic(V), Selenium(VI), Vanadium(V), and Antimony(V). *Analytical Chemistry* **2010**, 82 (21), 8903-8909.
- Mazzella N., Coquery, M., Miège, C., Berho, C., Ghestem, J.-P., Togola, A., Gonzalez, J.-L., Tixier, C., Lardy-Fontan, S. (2011). Applicabilité des échantillonneurs passifs dans le cadre de la DCE. Irstea, 80 p.
- NF EN ISO 17294-2 Avril 2005 Qualité de l'eau - Application de la spectrométrie de masse avec plasma à couplage inductif (ICP-MS) - Partie 2 : dosage de 62 éléments
- Österlund, H.; Chlot, S.; Faarinen, M.; Widerlund, A.; Rodushkin, I.; Ingri, J.; Baxter, D. C., Simultaneous measurements of As, Mo, Sb, V and W using a ferrihydrite diffusive gradients in thin films (DGT) device. *Analytica Chimica Acta* **2010**, 682 (1-2), 59-65.
- Panther, J. G.; Stillwell, K. P.; Powell, K. J.; Downard, A. J., Development and application of the diffusive gradients in thin films technique for the measurement of total dissolved inorganic arsenic in waters. *Analytica Chimica Acta* **2008**, 622 (1-2), 133-142.
- Price, H. L.; Teasdale, P. R.; Jolley, D. F., An evaluation of ferrihydrite- and Metsorb™-DGT techniques for measuring oxyanion species (As, Se, V, P): Effective capacity, competition and diffusion coefficients. *Analytica Chimica Acta* **2013**, 803 (0), 56-65.
- www.dgtresearch.com DGT Research Ltd, Skelmorlie, Bay Horse Road, Quernmore, Lancaster, LA2 0QJ, UK.